

DIE POLYSACCHARIDE

HANS PRINGSHEIM

 Springer

DIE POLYSACCHARIDE

VON

HANS PRINGSHEIM

ZWEITE
VÖLLIG UMGEARBEITETE AUFLAGE



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1923

ISBN 978-3-662-36045-3
DOI 10.1007/978-3-662-36875-6

ISBN 978-3-662-36875-6 (eBook)

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG 1923
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1923
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 2ND EDITION 1923

Vorwort.

Das Ziel der vorliegenden Monographie war nicht eine Aufzählung aller Einzelheiten, eine volle Zusammentragung der sehr ausführlichen Literatur, oder gar eine Ausschöpfung der technischen Verwendungsmöglichkeiten der Polysaccharide. Mich leitete der Wunsch, das Wesentliche in lesensmöglicher Form darzustellen und dabei einige eigene Gedankengänge zu verfolgen und eine Sichtung, keine Sammlung, der bisherigen Kenntnisse der Chemie und Physiologie der Polysaccharide vorzunehmen. Der Wert des Büchleins soll demnach ebenso sehr in dem, was weggelassen, wie in dem, was geschrieben wurde, bestehen. Wenn wir gleichzeitig beschämend eingestehen, daß unsere Kenntnis des so umgrenzten Gebietes, besonders auch in chemischer Beziehung, noch verhältnismäßig gering ist, so sind wir uns der Kühnheit bewußt, mit der wir andere verlocken, mit uns in die schwierige Behandlung hochmolekularer Grundkörper und ihrer zum großen Teil amorphen Abbauprodukte, mit den dazu gehörigen Unsicherheitsfaktoren, einzutreten. Einmal jedoch muß mit einer systematischen Behandlung dieses Gebietes begonnen werden; so soll die Wichtigkeit der Polysaccharide und besonders die gesteigerte Bedeutung, welche die Cellulose seit dem Kriege gewonnen hat, unseren Mut rechtfertigen.

Bezüglich der Einzelheiten der Cellulosechemie sei auf das Buch von Carl G. Schwalbe (Berlin: Gebr. Bornträger, 1911) hingewiesen. Hier hat auch die technische Verwertung eingehende Berücksichtigung gefunden. Die Chemie der Stärke ist bisher überhaupt nicht besonders dargestellt worden. Die beste Behandlung hat die Stärke in Czapeks „Biochemie der Pflanzen“, 2. Aufl., I. Bd. (Jena: Gustav Fischer, 1913) gefunden. Sehr verdienstvoll ist auch die systematische Behandlung der Polysaccharide durch G. Zemplén in Abderhaldens Biochemischem Handlexikon.

Die erste Kenntnis des Strohaufschließungsverfahrens ist mir gelegentlich meiner Tätigkeit im Kriegsausschuß für Ersatzfutter durch Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. W. Semmler vermittelt worden. Die verhältnismäßig eingehende Berücksichtigung dieses Verfahrens rechtfertigt sich einerseits durch die Aktualität, weit mehr jedoch durch die Tatsache, daß hier zum ersten Male ein Einblick in den Zusammenhang der verschiedenen Stoffe eines cellulosehaltigen, inkrustierten Naturproduktes eröffnet wird.

Herr Professor Hermann Leuchs in Berlin war so freundlich, das Manuskript vor dem Druck durchzusehen. Ihm, wie auch meinem Bruder, Professor Ernst Pringsheim in Halle a. S., bin ich für verschiedene Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Berlin, Ende Mai 1919.

H. Pringsheim.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Von den einschlägigen Gebieten ist seit Erscheinen der ersten Auflage nur die Cellulose von Emil Heuser in seinem „Lehrbuch der Cellulosechemie“ (Berlin: Gebr. Bornträger 1921) in ihren wichtigsten chemischen Eigenschaften kurz und treffend bearbeitet worden. Dieser Forscher hat sich in den wissenschaftlichen Beiblättern zu der Zeitschrift „Der Papierfabrikant“ unter dem Namen „Cellulosechemie“ ein Organ für diesen Wissenszweig geschaffen.

Herr Professor v. Euler in Stockholm hatte die Güte, das sechste Kapitel durchzusehen; ihm, wie auch Herrn cand. chem. Karl Seifert, der mir beim Schreiben des Manuskripts und Lesen der Korrektur behilflich war, drücke ich auch hier meinen Dank aus.

Die Literatur wurde bis Ende Oktober 1922 berücksichtigt und während der Korrektur noch bis zum Jahresende 1922 ergänzt.

Berlin, im Januar 1923.

H. Pringsheim.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Umgrenzung, Charakterisierung und Nomenklatur . . .	1
I. Die Art der konstituierenden Zucker	4
II. Polysaccharidtypen	5
III. Die Stellung der inneren Oxydringe in jedem Zucker	9
IV. Die stereochemische Form der Konstituenten .	11
V. Der Polymerisationsgrad der Grundzuckerkom- plexe.	16
A. Polysaccharide erster Ordnung	23
I. Methode der Konstitutionsbestimmung durch Me- thylierung	24
II. Synthese von Polysacchariden erster Ordnung .	33
B. Polysaccharide zweiter Ordnung	50
I. Cellulose: Vorkommen, Eigenschaften und chemi- scher Abbau	50
II. Cellulose: Bakterieller Abbau und seine Rolle im Ackerboden	72
III. Cellulose: Zusammensetzung inkrustenhaltiger Na- turprodukte	89
IV. Cellulose: Verdaulichkeit und Verdaulichmachung cellulosehaltiger Naturprodukte	102
V. Stärke und Glykogen: Vorkommen, Eigenschaften und chemischer Abbau	112
VI. Stärke und Glykogen: Fermentativer und bakte- rieller Abbau	139
VIII. Inulin, Hemicellulosen und stickstoffhaltige Poly- saccharide	174
IX. Konstitution: Stärke, Glykogen, Dextrine . . .	198
X. Konstitution: Cellulose, Hydro- und Oxycellulose	217
Sachverzeichnis	231

Einleitung.

Umgrenzung, Charakterisierung und Nomenklatur.

Die drei Jahre seit Erscheinen der ersten Auflage haben genügt, um unsere Kenntnis der Polysaccharide außerordentlich zu erweitern und die Auffassung über den chemischen Aufbau dieser Körperklasse zu vertiefen und zum Teil umzugestalten. Das jahrelang von der wissenschaftlichen Forschung etwas stiefmütterlich behandelte Gebiet ist inzwischen zu einem ihrer Lieblingskinder geworden. Auch die Zukunft läßt eine reiche Ernte weiterer Fortschritte erwarten; so ist die Beziehung zu der viele Polysaccharide in Naturstoffen begleitenden Inkrustationssubstanz, die wir unter dem Namen Lignin zusammenfassen, hergestellt, was eine Erweiterung unseres Gebietes bedeutet.

Für die Bearbeitung der Polysaccharidchemie sind ein paar Arbeitszentren entstanden. Wir nennen zuerst das Laboratorium der St. Andrews-Universität, das unter der Leitung von Irvine seine reiche, an den einfachen Methylo-Zuckern gesammelte Erfahrung auf die Polysaccharide übertragen hat. Dem hierdurch in der Konstitutionsforschung erzielten Fortschritt ist kein anderer als gleichwertig an die Seite zu stellen. Die unter der Leitung von Pictet in Genf und Karrer in Zürich stehenden Schweizer Universitätsinstitute haben umfangreiche Beiträge geliefert, während Amerika durch Hudson und seine Schule am Kohlenhydrat-Laboratorium der staatlichen Institute in Washington würdig vertreten wird. In Deutschland hat man der Wichtigkeit des Arbeitsgebietes und seiner Beziehung zur technischen Ausnutzung durch die Gründung besonderer Forschungsinstitute Rechnung getragen; so hat das Kaiser-

Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Dahlem in den Arbeiten Herzogs und Bergmanns wertvolle Beiträge zur wissenschaftlichen Polysaccharidchemie geliefert, während sich das Deutsche Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden mehr technischen Fragen zuwandte. Ferner hat Hess am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie seine günstige Arbeitsgelegenheit in den Dienst der Celluloseforschung gestellt. Eine Ausgestaltung unserer Kenntnisse vom fermentativen Abbau der Polysaccharide verdanken wir den von Willstätter in München und von Euler in Stockholm geleiteten Universitätsinstituten. Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Durchdringung unseres Themas ist in dauerndem Wachsen begriffen: am meisten hat Samec in Laibach in dieser Richtung zum Fortschritt beigetragen. Daneben haben auch einzelne mehr auf sich angewiesene Forscher bemerkenswerte Ergebnisse erzielt, wie aus dem Texte ersichtlich ist.

Während es das Ziel der ersten Auflage war, das Zurückliegende in Kürze zusammenzufassen, wollen wir jetzt möglichst alle neuen Resultate von einigem Wert in Beziehung zur älteren Forschung bringen und so zugleich eine Sammlung der neueren Literatur geben. Da das Neue aus der Polysaccharidchemie eng mit der fortschreitenden Entwicklung der Zuckerchemie verbunden ist, gewinnen wir so einen Einblick in die Ausgestaltung dieses Gebietes nach Emil Fischers Tode.

Unter den Begriff „Polysaccharide“ haben wir in der ersten Auflage nur solche Naturprodukte wie die Cellulose, die Stärke, das Inulin und andere eingeordnet, und diese Körperklasse von den krystallinischen Di-, Tri- und Tetrasacchariden abgetrennt. Jetzt wollen wir die Begriffsbezeichnung Polysaccharide, wie das schon häufig geschehen ist, auf alle Kohlenhydrate ausdehnen, welche sich aus mehreren Monosaccharidresten aufbauen. Die Gründe, die uns zu dieser Stellungsnahme veranlassen, sind verschiedener Natur: Während einerseits durch die röntgenspektroskopische Untersuchung auch für solche Körper wie die Cellulose, die Stärke und das Inulin die krystallinische Natur erwiesen wurde, ist andererseits die von uns schon vor einem

Dezennium vertretene und in der ersten Auflage erörterte Auffassung zum Allgemeingut geworden, daß die früher als äußerst hochmolekular angesehenen, zuckerartigen Gerüst- und Reservestoffe keineswegs so große Moleküle von Monosacchariden darstellen. Unsere Auffassung, daß die in der ersten Auflage ausschließlich als Polysaccharide bezeichneten Naturprodukte Polymerisationskomplexe einfacherer, wohl definierter Kohlenhydrate mit wenigen Zuckerresten sind, hat eine starke Verdichtung erfahren. Demnach nähern sich die aus mehreren einfachen Zuckern aufgebauten Kohlenhydrate gegenseitig mehr und mehr, so daß sie den gleichen Klassennamen verdienen. Praktisch kommt auch der Gesichtspunkt in Frage, daß sich jetzt noch weniger als früher ein Verständnis für den Aufbau der komplexen Polysaccharide gewinnen läßt, ohne die Kenntnis der ihrem Moleküle zugrunde liegenden einfachen Vertreter dieser Körperklasse.

Wir schlagen deshalb vor, die schon mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln als krystallinisch erkennbaren Di-, Tri- usw.-Saccharide, wie den Rohrzucker, die Maltose, die Raffinose und andere als Polysaccharide erster Ordnung zu bezeichnen, während wir die Naturprodukte mit kolloidalen Eigenschaften, welche das Polymerisat eines einfachen Grundkörpers darstellen, kurz gesagt, alle die, die man früher als äußerst hochmolekular ansprach, als Polysaccharide zweiter Ordnung bezeichnen wollen. Aus dieser Teilung ergibt sich von selbst die Reihenfolge, in der wir sie behandeln werden.

Für die völlige Festlegung eines Polysaccharidmoleküls müssen folgende fünf Punkte geklärt sein:

- I. Die Art der konstituierenden Zucker.
- II. Die Hydroxylgruppen, welche die Kupplung der Konstituenten bedingen: Polysaccharidtypen.
- III. Die Stellung der inneren Oxydringe in jedem Zucker.
- IV. Die stereochemische Form der Konstituenten.
- V. Bei den Polysacchariden zweiter Ordnung der Polymerisationsgrad der Grundzuckereinheiten.

I. Die Art der konstituierenden Zucker.

Die Besprechung der Eigenschaften der konstituierenden Zucker ist kein Problem der speziellen Polysaccharidchemie; das Eingehen auf dieses Thema würde eine Behandlung der Zuckerchemie zur Folge haben, deren Kenntnis hier Voraussetzung sein muß. Die historische Entwicklung dieses Gebietes läßt sich am besten an der Hand der Arbeiten von Emil Fischer¹⁾ verfolgen; eine Zusammenstellung der wichtigsten theoretischen Ergebnisse hat E. Frankland Armstrong²⁾ gegeben, die Aufzählung der einzelnen Glieder mit Eigenschaften und Literatur gab B. Tollens³⁾ im Jahre 1914, doch beginnt sein Werk zu veralten. Die chemischen Arbeitsmethoden zur Gewinnung und Synthese wurden vom Verfasser für den dritten Band von Houben - Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, bearbeitet.

Als Konstituenten der Polysaccharide kommen, wie wir sehen werden, vornehmlich die Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen, also die Hexosen in Frage. Die beherrschende Rolle spielt als Konstituent der weitverbreitetsten Naturprodukte, der Cellulose, der Stärke und, anderer, die Glucose. Daneben sind am wichtigsten unter den Hexosen die Fructose, als Grundsubstanz des Inulins und Bestandteil des Rohrzuckers, die Galaktose als Konstituent des Milchzuckers, während sich die Mannose häufig am Aufbau der sog. Hemicellulosen beteiligt. Daneben begegnen wir den Pentosen, vor allem der Xylose und der Arabinose in den weitverbreiteten, natürlichen Pentosanen. Zucker mit kürzerer oder längerer Kohlenstoffkette haben bisher in der Polysaccharidchemie keine Bedeutung.

Es erübrigt sich hier, auf die Konfiguration der einzelnen Monosaccharide einzugehen; welchen Einfluß die wechselseitige

¹⁾ Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. 1. Bd. 1884 bis 1908, Berlin: Julius Springer 1909; 2. Bd. 1908—1919, Berlin 1922.

²⁾ The simple carbohydrates and the glucosides. London, Longmans, Green and Co. 1910. Deutsche Übersetzung von Unna mit einem Vorwort von Emil Fischer. Berlin: Julius Springer 1913; 3. Aufl. London 1921.

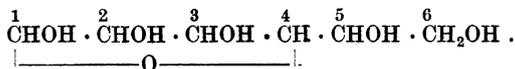
³⁾ Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. Leipzig: J. A. Barth.

Lage der Hydroxyle und Wasserstoffatome zur Kohlenstoffkette auf die Eigenschaft der einzelnen Konstituenten und ihren genetischen Zusammenhang hat, war einst Gegenstand der für die Entwicklung der Stereochemie wichtigsten Forschung. Für unseren Zweck müssen diese Grundlagen als bekannt vorausgesetzt werden.

Bekanntlich kommen die einzelnen Monosaccharide in optischen Komponenten vor, die sich wie Spiegelbilder zueinander verhalten; es ist bemerkenswert, daß in den natürlichen Polysacchariden immer nur ein und dieselbe Komponente und nie ihr Antipode aufgefunden wurde, also z. B. immer die d-Glucose und nie die l-Glucose; welche Kräfte die Bildung gerade dieser Komponenten regeln oder überhaupt die Schaffung bestimmter Konfigurationen beherrschen, ist bisher unbekannt: sie gehen immer von der organisch belebten Natur wie den grünen Pflanzen aus, und müssen was z. B. die Stärkebildung angeht, ihren Sitz im Chloroplasten haben.

II. Polysaccharidtypen.

Wir bevorzugen für unsere Betrachtungen die Tollenssche Glucoseformel mit Brückensauerstoffatom gegenüber der Aldehydformel, weil letztere für die Formulierung der Polysaccharide, wie aus nachfolgendem hervorgehen wird, überhaupt ungeeignet ist. Emil Fischer hat schon vor 10 Jahren die Gründe zusammengestellt, die ihn zur Annahme der Tollensschen Formel bewogen⁴.) Natürlich läßt sich, wie das auch geschehen ist, diese Formulierung auf alle anderen Zucker, Aldosen wie Ketosen, übertragen. Inzwischen hat die Bezeichnung der Kohlenstoffatome mit arabischen Ziffern, ausgehend vom Aldehydkohlenstoffatom allgemeine Annahme gefunden. Wir kommen somit zur folgenden Bezeichnung der Kohlenstoffatome:

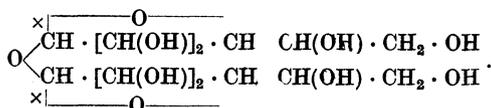


⁴) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 45, S. 461. 1912.

1. Trehalosetyp.

Die einfachste, keine strukturelle Isomerie zulassende Bindungsform zwischen zwei Hexosen ist die der Trehalose; bei ihr sind die Monosaccharidreste unter sich glucosidisch verkettet, da die beiden am ersten Kohlenstoffatom haftenden Hydroxyle unter Wasseraustritt zusammengetreten sind. Wir gelangen so zur Strukturformel der Trehalose.

Wir wollen der Übersichtlichkeit wegen die Aldehydkohlenstoffatome mit gebundenem Hydroxyl mit \times und die mit freiem Hydroxyle mit $+$ bezeichnen:



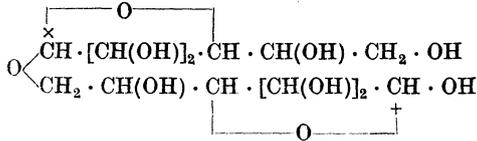
Es handelt sich hier um Fehlingsche Lösung nicht reduzierende Zucker, bei denen, wie aus der Formel ersichtlich ist, beide Aldehydgruppen durch Anhydrierung festgelegt sind. Von dieser Bindungsform sind, wie noch zu erörtern, aus sterischen Gründen drei möglich.

2. Maltosetyp.

Den zweiten Typus bezeichnen wir als Maltosetyp; bei ihm hat man sich den Zusammenhang zwischen zwei Monosaccharidresten so vorzustellen, daß sich an der Anhydrierung der eine Zucker mit dem am Aldehydkohlenstoff haftenden Hydroxyl beteiligt, während der zweite mit einem der anderen Hydroxylgruppen angeheftet ist. Von dieser Bindungsform sind mehrere Strukturisomere möglich; auf die Diskussion ihrer Zahl werden wir später eingehen. Charakteristisch für diesen Typus ist, daß er infolge der einen freien Aldehydgruppe Fehlingsche Lösung reduziert. Auch tritt mit Phenylhydrazin dementsprechend Hydrason- und Osazonbildung ein, und zwar so, daß nur der nicht glucosidisch verkettete Zuckerrest mit dem Reagens in Reaktion tritt. Das Hydrason eines Disaccharids vom Maltosetyp enthält dementsprechend einen, das Osazon zwei Phenylhydrazinreste. Polysaccharide mit mehr als einer freien Aldehyd-

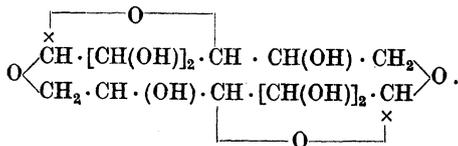
gruppe sind bisher nicht bekannt geworden, deshalb kann man aus dem Stickstoffgehalt der Hydrazone oder Osazone die Zahl der im Molekül verankerten Zuckerreste erkennen.

Der Maltosetyp läßt sich beispielsweise wie folgt formulieren:



3. Amylosetyp.

Disaccharide der beiden erstgenannten Typen hatten die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$, Trisacchariden würde $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ usf. zukommen. Die zwei noch zu erörternden Typen, denen wir die Namen Amylosetyp und Anhydrosetyp geben wollen, besitzen jedoch nur ein Äquivalentgewicht von $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$; es müssen in ihnen also zwei Monosaccharidreste unter dem Austritt von 2 Molekülen Wasser, 3 einfache Zucker unter dem von 3 Molekülen Wasser usf. zusammengetreten sein. Da es sich hier um Körperklassen handelt, welche sich ohne vorherige Hydrolyse, die, wie wir sehen werden, in einzelnen Fällen leicht und schon beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol eintritt, Fehlingscher Lösung gegenüber indifferent verhalten, so müssen alle aldehydständigen Hydroxyle an der Verknüpfung beteiligt sein. Dies kann nun auf zweifache Weise erfolgen: einmal, indem die Aldehydhydroxyle mit andern nicht 1-ständigen Hydroxylen am andern Zuckerrest unter Wasseraustritt wechselseitig zusammengetreten sind; dann gelangen wir zum Amylosetyp, der z. B. durch die folgende Formulierung gekennzeichnet wird:

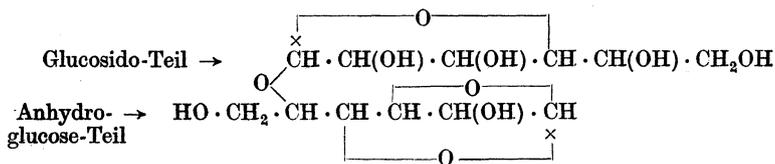


Man kann sich einen derartigen Zucker auch so entstanden denken, daß aus dem Molekül eines entsprechenden vom Maltosetyp

ein Molekül Wasser unter Einbeziehung des einen noch freien aldehydständigen (+) und eines anderen Hydroxyls am anderen Zuckerrest herausgenommen ist. Deshalb kann man z. B. ein Disaccharid vom Amylosetyp auch als Anhydromaltose bezeichnen, wenn durch die Anlagerung eines Moleküls Wasser Maltose aus ihm hervorgeht.

4. Anhydrosetyp.

Die zweite Möglichkeit der Verknüpfung zweier Monosaccharide unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einem Disaccharid nicht reduzierender Eigenschaften — und das gleiche gilt vice versa bei einem Trisaccharide usf. — besteht darin, daß nur eins der Aldehydhydroxyle mit einem anders gearteten Hydroxyl im zweiten Zuckerrest zusammengetreten ist, daß sich dagegen das Aldehydhydroxyl des zweiten Zuckerrestes innerhalb dieses selbst mit einem seiner noch freien Hydroxyle unter Bildung eines Brückensauerstoffatoms vereinigt hat. Der zweite usw. Konstituent spielt dann die Rolle eines Anhydrozuckers, wie z. B. der Anhydroglucose, Anhydrofructose od. dgl., von denen in letzter Zeit verschiedene Vertreter bekannt geworden sind. Wir werden auf sie noch einzugehen haben. Wegen des Vorhandenseins derartiger Anhydrozucker im Molekül solcher Polysaccharide nennen wir die ganze Klasse jetzt Anhydrosetyp und formulieren hier einen Vertreter⁵⁾:



Man kann ein derartiges Disaccharid z. B. als Glucosido-anhydroglucose bezeichnen, wobei der Glucosidoteil in der Formel oben und der Anhydroglucoseteil unten steht. Naturgemäß ist auch ein derartiges Gebilde in ein Disaccharid vom Maltosetyp überführbar, indem z. B. der 1,3-Oxydring im Anhydroglucoseteil unter Wasseranlagerung gelöst wird; so kann aus einem Disaccharid

⁵⁾ Vgl. S. 39.

vom Anhydrosetyp ebenfalls Maltose entstehen, der Zucker wäre dann auch als Anhydromaltose aufzufassen.

Sowohl vom Amylose- wie vom Anhydrosetyp sind mehrere konstitutionelle Isomere bekannt, die wir später besprechen wollen.

Damit wäre die Aufzählung derjenigen Typen erschöpft, die bisher für bekanntgewordene Zucker diskutiert worden sind. Doch steht der Formulierung anderer Typen nichts im Wege; wir verweisen auf die interessante Formulierung der Cellulose als Pentaglusido- resp. Pentacellobiosidoglucose, welche der Raumstruktur des Tanninmoleküls nachgebildet ist⁶⁾. Auf solche und andere Möglichkeiten einzugehen, wird sich erst verlohnen, wenn dafür eine praktische Notwendigkeit entsteht.

III. Die Stellung der inneren Oxydringe in jedem Zucker.

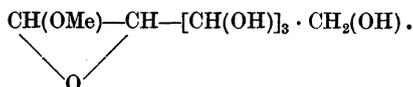
Während man früher in Zuckern und Glucosiden den γ -Oxydring als vom 1-Kohlenstoffatom ausgehenden Hydrofuranring für allgemein hielt⁷⁾, wurde durch Emil Fischers⁸⁾ Entdeckung des sog. γ -Methylglucosides neben den bekannten stereoisomeren α - und β -Methylglucosiden die Frage spruchreif, ob Mono- und Polysaccharide mit anderen als 1,4-Sauerstoffbrücken von Bedeutung sind. Dabei muß hervorgehoben werden, daß die Bezeichnung γ -Methylglucosid in diesem Falle ursprünglich nichts über die Struktur der Verbindung aussagen sollte, sondern nur die alte Form der Bezeichnung von Isomeren darstellte. Über eine geeignetere Nomenklatur werden wir uns später äußern. Schon Emil Fischer wies auf die leichte Hydrolysierbarkeit der Verbindung hin und machte auf die Ähnlichkeit aufmerksam, welche in dieser Beziehung zum Rohrzucker besteht. Die Frage nach der Art der Sauerstoffbrücke hat Emil Fischer noch offengelassen. Schon im nächsten Jahre haben Irvine, Fyfe

⁶⁾ Hess und Wittelsbach: Z. El. Chem. Bd. 26, S. 202. 1920.

⁷⁾ Den Spekulationen von A. Nef: Liebigs Ann. Chem. Bd. 403, S. 331. 1914 ist E. Fischer entgegengetreten.

⁸⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 1980. 1914.

und Hogg⁹⁾ dieses Problem durch die Methylierung des sog. γ -Methylglucosids zu lösen versucht und die Anschauung begründet, daß in ihm eine Äthylenoxydbindung vorhanden ist. Ohne Berücksichtigung der Konfiguration kommt also einem derartigen Stoff die folgende Formel zu (Me hier wie im folgenden gleich Methyl):



Der Äthylenoxydbindung entsprechend zeichnen sich derartige Gebilde neben ihrer leichten Hydrolysierbarkeit durch die Fähigkeit aus, alkalische Permanganatlösung in der Kälte zu reduzieren und dabei unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff zu neutralen Produkten zusammenzutreten, die als Lactone erkannt wurden. Ferner ist bemerkenswert die leichte Fähigkeit zur Kondensation mit Aceton, die im Gegensatz zu den gewöhnlichen Zuckern schon ohne einen Katalysator wie Salzsäure eintritt⁹⁾ und schließlich eine schnelle Autokondensation dieser Äthylenoxydkörper zu Produkten, die Disacchariden analog sind⁹⁾. Doch bedarf letztere Eigenschaft noch genauerer Erforschung.

Durch diese Tatsachen ist bewiesen, daß wir auf die Art der Oxydringe bei der Festlegung der Polysaccharidmoleküle ebenso wie bei anderen Derivaten von Monosacchariden achten müssen. Bei der Besprechung des Rohrzuckers werden wir eingehend darlegen, welche Rolle der Äthylenoxydring in seinem Molekül spielt. Es empfiehlt sich, hier darauf aufmerksam zu machen, daß von der Rhamnose neben den beiden furoiden stereoisomeren Rhamnosiden 2 Strukturisomere von leichter Hydrolysierbarkeit isoliert wurden¹⁰⁾; neben einem Rhamnosid, dem ein δ -Oxydring zugesprochen wird, wurde ein noch leichter hydrolysierbares mit Äthylenoxydring aufgefunden. Inzwischen ist dieses Gebiet

⁹⁾ J. chem. Soc. London Bd. 107, S. 524. 1915.

¹⁰⁾ Fischer, E., Bergmann und Rabe, Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 2362. 1920; vgl. auch Bergmann und Beck: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1576. 1921.

durch die Darstellung analoger Äthylenoxydringglucoside, ausgehend vom Glykolaldehyd, erweitert worden¹¹⁾. Die an der Desoxyglucose gesammelten Erfahrungen, die Leichtigkeit, mit der sie bei Gegenwart von Säuren durch Alkohole in glucosidische Derivate übergeführt und ihre Methylglucoside dementsprechend viel leichter als die gewöhnlichen hydrolysiert werden und andere an den epimeren α - und β -Methylglucosidbromhydrinen gesammelte Erfahrungen¹²⁾ beweisen, daß die Bindungs- und Lösungstendenz glucosidischer Sauerstoffbrücken außer von der Gliederzahl des Heterozyklus weitgehend von konfigurativen und strukturellen Einflüssen solcher Gruppen abhängig ist, die nach unseren heutigen Formeln gar nicht an der Ringbildung beteiligt zu sein scheinen¹²⁾. Wir sehen also, daß sich gerade auf dem Gebiet der Oxydringe noch eine weite Kluft unserer Unkenntnis öffnet¹²⁾; so wird die zuckerchemische Forschung in eine spezielle und für die Erkenntnis der Polysaccharide wichtige, aber sehr schwierige Arbeitsrichtung gedrängt, in der die ableugnenden Ergebnisse bisher reichlicher als die für die Festlegung der Sauerstoffringe nötigen positiven geflossen sind¹³⁾.

IV. Die stereochemische Form der Konstituenten.

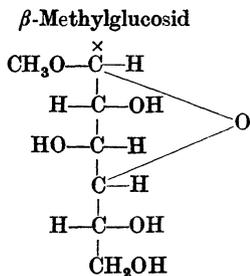
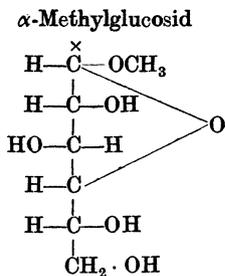
Außer den räumlichen Isomeren, welche, wie wir bemerkt haben, beim Aufbau der einzelnen Monosaccharide Berücksichtigung finden müssen, kommt bei Polysacchariden noch die sterische Anordnung der einzelnen Zuckerreste zueinander in Frage. Sie ist der von Emil Fischer¹⁴⁾ entdeckten Stereoisomerie des α - und β -Methylglucosids vergleichbar, die durch die folgenden Formeln gekennzeichnet wird:

¹¹⁾ Bergmann und Mickleley: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2150. 1921.

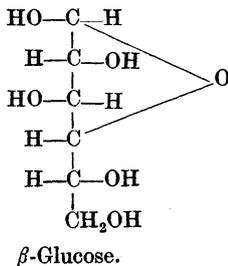
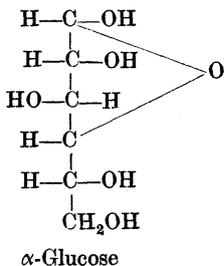
¹²⁾ Bergmann, Schotte und Lechinsky: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 158. 1922; Bergmann und Mickleley: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1390. 1922.

¹³⁾ Vgl. dazu auch Helferich: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 702. 1922.

¹⁴⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 26, S. 2400 1893; Bd. 28, S. 1145. 1895.



Die Entdeckung der diesen Glucosiden entsprechenden freien Zucker, der α - und der β -Glucose, durch Tanret¹⁵⁾, welche zugleich die jetzt anerkannte Erklärung der Mutarotation mit sich brachte¹⁶⁾, die von Armstrong¹⁷⁾ aufgefundene Beziehung der Fermentspaltung der stereoisomeren Methylglucoside zu den entsprechenden räumlich isomeren Zuckern, stellt diese Verhältnisse auf eine feste Basis. Durch die Betrachtungen von Pictet¹⁸⁾ ist die räumliche Lage des am ersten Kohlenstoffatom haftenden Hydroxyls zu der durch den Hydrofuranring gebildeten Ebene für die α - und β -Glucose mit einiger Wahrscheinlichkeit festgelegt. Es kommen ihnen die folgenden Anordnungen zu:



Es versteht sich von selbst, daß diese Grundlagen auch auf andere Monosaccharide übertragbar sind und daß sowohl bei Aldosen wie bei Ketosen immer zwei Stereoisomere vorkommen können.

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 13, S. 625, 728. 1895; Comptes Rendus Bd. 120, S. 1060. 1895.

¹⁶⁾ Tanret: Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 15, S. 195, 349. 1896; [3] Bd. 33, S. 337. 1905.

¹⁷⁾ J. chem. Soc. London Bd. 83, S. 1305. 1903.

¹⁸⁾ Helvetica chim. acta Bd. 3, S. 649. 1920.

Die stereochemische Form der Konstituenten

Abgesehen von gewissen physikalischen Differenzen neonders im Verhalten gegenüber dem polarisiertem Licht, dem die Isomeren verschieden starke oder auch entgegengesetzt gerichtete Drehungen erteilen, unterscheiden sie sich in ihrem Verhalten gegenüber Fermenten. Das α -Methylglucosid wird durch die α -Glucosidase, welche sich im wässrigen Hefeauszug befindet, das β -Methylglucosid durch die β -Glucosidase, die in dem Emulsion genannten Fermentgemisch aus bitteren Mandeln enthalten ist, in Methylalkohol und Traubenzucker gespalten¹⁹⁾. Bisher bestand im allgemeinen die Anschauung²⁰⁾, daß sich dieselben Fermente auch gegenüber Polysacchariden spezifisch verhalten, und daß die α -Glucosidase die Maltose, die β -Glucosidase die Isomaltose hydrolysiert. Man faßte diese beiden Fermente gewissermaßen als Gruppenreagentien auf und nahm an, daß in der Maltose der zweite Zuckerrest zum Glucosidorest wie das Methoxyl zu letzterem im α -Methylglucosid gelagert sei und daß die Isomaltose die entsprechende, dem β -Methylglucosid analoge Lagerung enthalte. Wie kürzlich nun Willstätter und Steibelt²¹⁾ feststellten, sind jedoch Maltase und α -Glucosidase verschiedene Fermente; in der Hefe müssen also für die Hydrolyse zusammengesetzter Zucker eine größere Zahl besonderer Enzyme ausgebildet sein. Dies kann jedoch an dem Prinzip nichts ändern, daß es Fermente gibt, die wie α -Methylglucosid räumlich angeordnete Polysaccharide hydrolysieren, während andere Polysaccharide mit einer dem β -Methylglucosid entsprechenden Lagerung spalten. Daher empfiehlt es sich, die Bezeichnung α - und β -Glucoside auch in Zukunft für die Polysaccharide festzuhalten und die entsprechenden Fermente demgemäß zu bezeichnen.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß der Glucosidrest in Polysacchariden entweder in Form der α - oder der β -Glucose vorhanden sein kann. Die Feststellung dieser Isomerieverhältnisse gehört also gleichfalls zu den Aufgaben der Polysaccharid-

¹⁹⁾ Fischer, E.: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 26, S. 2400. 1893; Bd. 27, S. 2478, 2985, 3479. 1894; Bd. 28, S. 1429. 1895.

²⁰⁾ Armstrong, E. F.: The simple carbohydrates and the glucosides. 3. Aufl., London 1919, S. 11, 113, 120.

²¹⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 115, S. 199. 1921.

forschung. Doch sind die Grundlagen für die Bestimmung der sterischen Form der Konstituenten noch nicht sehr weitreichend. Da sie sich auf das optische Verhalten der Polysaccharide und ihrer Spaltungsprodukte stützen, müssen wir uns mit den verschiedenen Möglichkeiten vertraut machen. Wir können die Drehungsrichtung und den Drehungsgrad bei Zuckern, die immer feste Körper sind, nur in Lösungen beobachten; sobald wir einen Zucker mit freier Aldehydgruppe in Lösung bringen, erleidet er Mutarotation, d. h. es findet ein Ausgleich der spezifischen Drehung zu einem zeitlich begrenzten Endwert statt, gleichgültig, ob wir von der α - oder der β -Form ausgegangen sind. Dieser Endwert entspricht einem Gleichgewicht, auf das sich die beiden Formen zueinander in Lösung einstellen und dessen Ursache uns unbekannt ist.

Bei Disacchariden wird dementsprechend die Mutarotation nur in Frage kommen, wenn es sich um reduzierende Zucker mit freier Aldehydgruppe handelt, also beim Maltosetyp. In diesem Falle findet der Drehungsausgleich ausschließlich in dem Zuckerkonstituenten statt, der das freie aldehydische Hydroxyl enthält: Die 1-ständige Hydroxylgruppe nimmt in Lösung nach und nach — oder beim Zusatz von Hydroxyljonen z. B. Ammoniak sofort — zur Kohlenstoffkette die dem Gleichgewicht entsprechende Lagerung ein. Feste Maltose kann also z. B. als α -Glucosido- α -Glucose angesprochen werden, in Lösung dürfen wir sie nur als α -Glucosido-Glucose bezeichnen, denn der nicht glucosidische Rest ist weder als einheitliche α - noch β -Glucose, sondern in dem den speziellen Umständen entsprechenden Gleichgewichtsverhältnis zwischen beiden vorhanden. Anders liegen die Verhältnisse bei den drei andern Typen: beim Trehalose-, Amylose- und Anhydrosetyp sind alle aldehydischen Hydroxyle gebunden, beim Trehalose- und Amylosetyp sind in Disacchariden immer zwei glucosidisch vorhanden, während im Anhydrosetyp das eine glucosidisch und das andere anhydridisch verkettet ist. Mutarotation kann bei diesen drei Typen also gar nicht vorkommen. Sowohl in fester wie in gelöster Form dürfen wir deshalb beide Konstituenten als α - oder β -Form bezeichnen.

Sehr wichtig, aber auch verwickelt, liegen nun die Verhältnisse bei der Hydrolyse, gleichgültig, ob sie nun durch chemische Agenzien oder durch Fermente erfolgt. Nehmen wir zuerst den Fall des Maltosetyps: ein derartiger Zucker würde beispielsweise in Lösung in seine Komponenten gespalten. Die Folge davon ist, daß beide einem einer Mutarotation entsprechenden Gleichgewicht zustreben und zwar, wenn wir von α -Glucosido-Glucose ausgehen, der α -Glucosideteil von der α -Glucose ausgehend zur Drehung der gelösten Glucose, der Glucoseteil jedoch von einem alten, den Einflüssen der Bindung in der Maltose unterliegenden Gleichgewicht ebenfalls zu dem des gewöhnlichen Traubenzuckers. Die Drehungsänderung bei der Hydrolyse setzt sich also, wie wir sehen, aus zwei Komponenten und bei längeren Ketten von Konstituenten aus relativ mehr zusammen. Anders verhält es sich beim Trehalose- und Amylosetyp. Hier sind die beiden Konstituenten als α - oder β -Glucose verknüpft; daran ändert sich, wie wir sahen, auch in Lösung nichts. Die Folge davon ist, daß bei der Hydrolyse beide von den entsprechenden Drehungen ihrer sterischen Isomeren dem Endgleichgewicht gelöster Glucose zustreben. Beim Anhydrosetyp sind die Umstände noch verwickelter. Hier ist nur ein Konstituent in Form von α - oder β -Glucose gebunden, der andere ist als die eine oder die andere raumisomere α - oder β -Anhydroglucose vorhanden. Da diese aber eine von der Glucose verschiedene Drehung hat, muß die Drehungsänderung von der entsprechenden α - oder β -Anhydroglucose ausgehen, um schließlich beide Komponenten in die Drehung gelösten Traubenzuckers zu verwandeln.

Man sieht, die Drehungsänderung bei der Hydrolyse von Polysacchariden ist ein komplexer Vorgang. Er wird noch komplizierter, wenn verschiedene Konstituenten vorhanden sind. Dazu kommt zum Schluß die Möglichkeit, daß bei der Hydrolyse gebundene Zucker mit unbeständigen Oxydringen, wie z. B. dem Äthylenoxydring, in solche mit beständigem, vornehmlich mit dem Butylenring ausgestattete Zucker, übergehen können. Auch dies beeinflußt die Drehungsänderung. Auf letzteren Fall gehen wir im einzelnen bei der Besprechung des Rohrzuckers ein.

V. Der Polymerisationsgrad der Grundzuckerkomplexe.

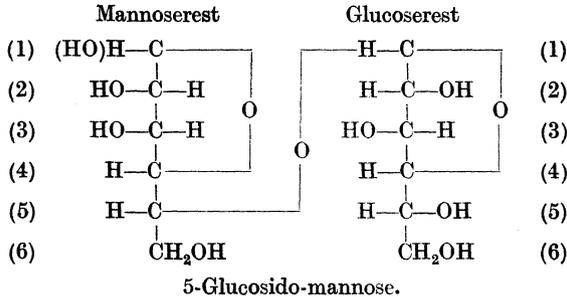
Die Annahme, daß die Polysaccharide zweiter Ordnung polymere Komplexe von einfachen Grundzuckermolekülen sind, ist relativ neu. Sie bedarf einer eingehenden Begründung, die wir dem aufmerksamen Leser nicht vorenthalten werden. Die Voraussetzung für eine solche Anschauung ist, daß im Molekül solcher Polysaccharide Nebenvalenzbindungen den Zusammenhang der einzelnen durch Hauptvalenzen vereinigten Zuckerreste vermitteln, Valenzen also, für die nur aus Mangel an besserer Erkenntnis ein recht farbloser Name geprägt wurde. So ist es nicht verwunderlich, wenn manche der reinen Strukturchemie zuzuzugene Forscher hier eine Klippe unserer Auffassungen finden und lieber den Versuch machen, sie auf den alten Bahnen zu umschiffen und alle Bindungen auf Hauptvalenzen zurückführen. Wir sind der Meinung, daß das nicht möglich ist und daß gerade das Verhalten der polymeren Anhydrozucker und speziell das ihrer einfachsten Vertreter in Gestalt der einheitlich krystallinisch gewinnbaren Polyamylosen dazu beizutragen berufen ist, das Dunkel zu erhellen, welches über dem Begriffe der Polymerie nicht nur in unserem Falle, sondern im allgemeinen liegt.

Nomenklatur.

I. und II.

Die dauernd wachsende Zahl der Polysaccharide macht es nötig, sich der Entwicklung anzupassen und sich auf eine geeignete Nomenklatur zu einigen. Die Zahl der Trivialnamen kann, so sehr sich solche auch im Vergangenen bewährt haben, bei dieser Körperklasse ebensowenig wie sonst in der Chemie zu stark vermehrt werden. Allerdings wird man auch hier eine komplizierte Bezeichnungsweise, in die man sich erst einleben muß, nicht gut vermeiden können; doch muß dieser Mangel in Kauf genommen werden, wenn wir der experimentellen Entwicklung folgen wollen.

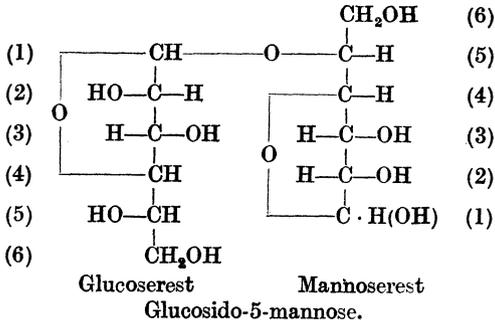
Bergmann und Schotte²²⁾ betrachten den Zuckerrest, dessen Aldehydgruppe für die Saccharidbildung verbraucht wird, als Substituenten des andern Zuckers und setzen ihm die Ziffer voraus, welche es im zweiten Zuckerrest einnimmt. So kommt z. B. die folgende Formulierung zustande:



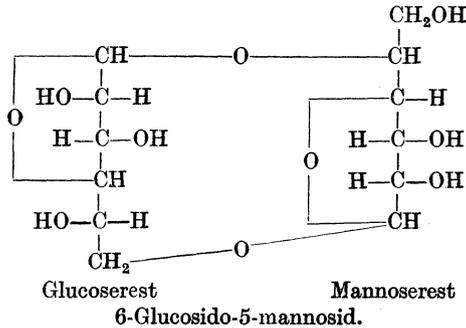
Diese Formulierung trägt Punkt I. und II. der Festlegung eines Polysaccharidmoleküls Rechnung: Die Art der konstituierenden Zucker und die Beteiligung der Hydroxylgruppen, welche die Kupplung der Konstituenten bedingen, wäre dadurch festgelegt.

Die Bezeichnungsweise, welche der sonst üblichen Regel folgt, den einen Teil als den Substituenten des andern aufzufassen und dem Substituenten die für die Stellung, mit welcher er in den andern Rest eingreift, bezeichnende Ziffer voranzusetzen, bringt jedoch einen Nachteil mit sich. Sie eignet sich nur für den Maltosetyp. Greifen beide Substituenten wechselseitig wie bei der Trehalose, oder ringförmig wie beim Amylosetyp ineinander ein, dann hindert die Stellung der Ziffern die Übersichtlichkeit. Wir schlagen daher vor, von der früheren Gewohnheit abzugehen und das Hydroxyl, in das der Substituent eingreift, dem substituierten Rest und nicht dem Substituenten voranzusetzen. Im gegebenen Falle würden wir also von Glucosido-5-mannose sprechen und die Formel dementsprechend übersichtlicher folgendermaßen schreiben:

²²⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1567. 1921.



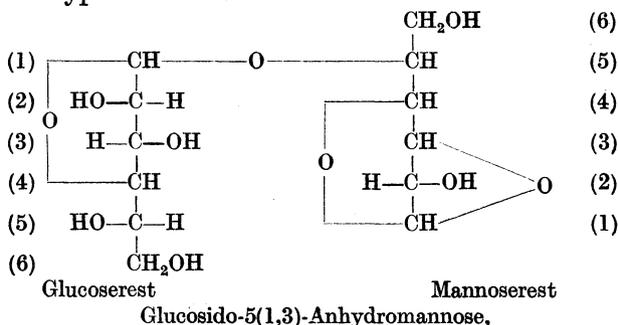
Eine solche Zifferstellung hat übrigens auch Karrer²³⁾ bevorzugt, wenn er von seinem Diglucan und Isodiglucan als Glucosido-1-glucosen spricht. Jedoch scheint uns auch diese Bezeichnung für ein Trehalosederivat nicht ganz geeignet: denn in der Trehalose tritt auch der zweite Zuckerrest glucosidisch auf. Ganz eindeutig wäre für Trehalose 1-Glucosido-1-Glucosid; damit wäre ausgedrückt, daß die beiden Monosereste glucosidisch in 1-Stellung ineinander eingreifen. Man könnte hier den Einwand erheben, daß schon der Ausdruck Glucosido-glucose genügen würde, da ja durch die Tatsache, daß es sich zweimal um glucosidische Reste handelt, die 1-Stellung genügend gekennzeichnet ist. Aber einmal ist das z. B. bei der Fructose nicht der Fall und dann müssen wir in der Nomenklatur einheitlich vorgehen. Vor allem aber kommen wir beim Amylosetyp nicht ohne zwei Ziffern aus. Nehmen wir z. B. ein Disaccharid vom Amylosetyp folgender Formel:



²³⁾ Karrer, Widmer und Smirnoff: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 796. 1921.

Nach unserem Vorschlage kommt ihm der Name 6-Glucosido-5-mannosid zu, womit zum Ausdruck gebracht wird, daß der Glucoserest in 6-Stellung und der Mannoserest in 5-Stellung durch den anderen Rest substituiert ist. Sicherlich würde die Umkehrung der Bezifferung 5-Glucosido-6-mannosid stark verwirrend sein.

Diese Nomenklatur läßt sich logisch auch auf den Anhydrosotyp übertragen, wenn wir die Stellung der Anhydrosauerstoffbrücke dem Zuckerrest, in welchem sie vorhanden ist, in runden Klammern vorausstellen. Haben wir z. B. ein Disaccharid vom Anhydrosotyp der Formel



dann wäre sein Name Glucosido-5-(1,3)-Anhydromannose, wodurch zum Ausdruck gebracht wird, daß ein Glucoserest in 5-Stellung in eine Anhydromannose eingreift, die in 1,3-Stellung anhydriert ist.

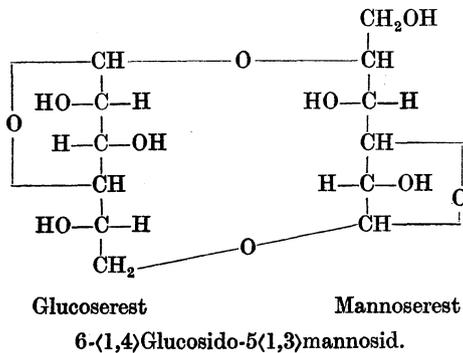
Diese Formulierung trägt also Punkt I und II der Festlegung eines Polysaccharidmoleküls bei allen vier Typen Rechnung: die Art der konstituierenden Zucker und die Beteiligung der Hydroxyle, welche die Kupplung der Konstituenten bedingen, ist dadurch geklärt.

III.

Um auch den III. Punkt, die Art der den Konstituenten eigentümlichen Sauerstoffbrücken, also z. B. der furoiden in der Glucose in die Formulierung einzubeziehen, schlagen Bergmann und Miekeley²⁴⁾ vor, bei Glucosiden, deren Structur bekannt

²⁴⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2150. 1921.

ist, zwei Ziffern zur Bezeichnung der Haftstellen der glucosidischen Sauerstoffbrücke innerhalb der Kohlenstoffkette zu benutzen, wobei die Zählung wie beim Traubenzucker am aldehydischen Kohlenstoffatom beginnt. Diese Ziffern werden, in gebrochene Klammern gesetzt, dem Namen des Zuckers angehängt. Die oben besprochene Glucosido-mannose hätte dann den Namen 5-Glucosido-⟨1,4⟩-mannose. Hier wird also die Bezifferung schon sehr unübersichtlich. Die Zahl 5 bezieht sich auf die Mannose und steht vor der Glucose, die Ziffern 1,4 kommen vor die Mannose und betreffen den Glucosidrest. Auch die Übertragung des Bergmannschen Vorschlags, die zur Bezeichnung Glucosido-⟨1,4⟩-5-mannose führen würde, halten wir für ungeeignet, denn einmal hätte die charakteristische Ziffer vor, einmal hinter dem Zucker, den sie angehen soll, zu stehen. Wir würden deshalb ⟨1,4⟩-Glucosido-5-mannose vorziehen und bei der sich gut einprägenden Regel bleiben, daß jede Ziffer auf den Zucker Bezug hat, dem sie voraussteht. In Wahrheit fehlt aber in der Bergmannschen Bezeichnung überhaupt der Ausdruck dafür, daß auch im Mannoserest eine Sauerstoffbrücke glucosidischer Art vorhanden ist, deren Stellung festgelegt werden muß. Da im obigen Falle ebenfalls die 1,4-Sauerstoffbrücke im Mannoserest vorliegt, müßte die Formulierung nach unserem Vorschlag heißen: ⟨1,4⟩-Glucosido-5-⟨1,4⟩-mannose. Noch klarer wird das bei folgendem Beispiel mit einer γ - und einer β -Sauerstoffbrücke vom Amylosetyp, in dem alle bisher erwähnten Komplikationen enthalten sind:



IV.

In den Fällen, in denen uns die sterische Form der Konstituenten oder wenigstens eines von beiden bekannt ist, und diese Fälle sind noch nicht sehr zahlreich, kann man dem ganz einfach dadurch Rechnung tragen, daß man dem entsprechenden Glucosidrest die griechischen Buchstaben α und β voraussetzt. Es wird sich dann empfehlen, den Buchstaben γ nicht mehr, wie das aushilfsweise geschehen ist²⁵⁾, für Glucoside mit nicht furoider Sauerstoffbrücke zu verwenden, sondern dem unter III. besprochenen Vorschlage für solche Fälle zu folgen.

Unter Berücksichtigung der sterischen Anordnung des zweiten Glucoseresstes am 1-ständigen Kohlenstoffatom des ersten würde jetzt abschließend die Maltose folgende Formulierung bekommen, wobei wir uns vorbehalten, auf die Begründung für die Beteiligung des in 6-Stellung stehenden Hydroxyls zurückzukommen. Maltose wäre also α -1-(1,4)-Glucosido-6-(1,4)-Glucose; dabei wäre daran zu erinnern, daß die sterische Anordnung des zweiten Glucoseresstes nicht festliegt, da sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen α - und β -Glucose einstellt und die Lagerung in fester Form noch unbekannt ist. Bisher können wir nur beim Rohrzucker, gestützt auf Sondertatsachen, die wir angeben werden, die sterische Form beider Zuckerreste mit einiger Wahrscheinlichkeit angeben. Dieses schwierige Gebiet bedarf also noch sehr des Ausbaus. Wir werden später sehen, daß die Bildung einer bestimmten Anhydroglucose bei der destruktiven Destillation von Glucosiden im Vakuum den Rückschluß gestattet, daß die β -Anordnung in den abgebauten Stoffen vorherrscht²⁶⁾. Doch ist dieser Schluß, da bei der Destillation natürlich nie quantitative Ausbeuten erzielt werden können, auch nur für einen Teil des Moleküls der Polysaccharide bindend.

V.

Auch der Polymerisationsgrad der Grundkomplexe in Polysacchariden zweiter Ordnung bedarf einer besonderen Bezeich-

²⁵⁾ Fischer Emil, Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 1980. 1914; Irvine, Fyfe und Hogg; J. chem. Soc. London Bd. 107, S. 524. 1915.

²⁶⁾ Karrer; Helvetica chim. acta Bd. 3, S. 258. 1920.

nungsform. Wir können hier nur den polymeren Zustand in Frage ziehen, der sich bei einzelnen polymeren Anhydrozuckern direkt und bei andern an ihren in solche Polysaccharide zurückverwandelnbaren Derivaten in echten Lösungen hat feststellen lassen. Wir schlagen vor, den Polymerisationsgrad durch eine Potenzzahl auszudrücken; der α -Tetraamylose käme dann die Bezeichnung (Diamylose)², der α -Hexaamylose (Diamylose)³ und der β -Hexaamylose (Triamylose)² zu, wobei die in Klammern befindlichen Trivialnamen durch die von uns vorgeschlagene Formulierung zu ersetzen sein wird, sobald wir über die Konstitution dieser Körper Aufschluß haben werden.

Auch der Assoziationsgrad, der in kolloidalen Lösungen bei Polysacchariden zweiter Ordnung vorhanden ist, war in einzelnen Fällen, z. B. bei der Stärke, den Stärkedextrinen und in ähnlichen Fällen Gegenstand der Untersuchung, besonders mit Hilfe der osmotischen Messungsmethode. Für diesen Zustand gebraucht Samec den Ausdruck Molatgröße, den wir als geeignet annehmen wollen.

A. Polysaccharide erster Ordnung.

I. Methoden der Konstitutionserforschung.

Vor drei Jahren konnten wir nur von der Trehalose eine definitive Konstitutionsformel angeben, da in ihr, wie wir erläutert haben, kein Zweifel über die Art der Verknüpfung der beiden Monosaccharidreste möglich war: sie mußten beide glucosidisch ineinander greifen. Beim Rohrzucker ist das gleiche der Fall, aber die Art der Sauerstoffbrücke im Fructoserest war, wie wir sehen werden, nicht richtig angegeben worden. Demgegenüber sind wir nun in einer ganz anderen Lage, und zwar aus zwei Gründen: einmal, weil durch die Ausbildung der von den englischen Forschern eingeführten Methode ein prinzipieller Fortschritt in der Konstitutionserklärung der Polysaccharide gemacht wurde, die im speziellen beim Milchzucker, der Maltose, der Cellobiose und dem Rohrzucker zu einem definitiven und bei der Melibiose zu einem wahrscheinlichen Resultat geführt hat, und ferner, weil die synthetischen Methoden zur Darstellung von Disacchariden sehr verbessert wurden. Neue Naturprodukte wurden nicht aufgefunden, dagegen ist beim acetolytischen Abbau der Cellulose neben der Cellobiose ein dieser isomeres Disaccharid, die Celloisobiose, aufgefunden worden¹⁾.

Wir beginnen mit einer kurzen Darlegung der Methylierungsmethode und der Identifizierung der hydrolytischen Spaltungsprodukte der Methylderivate, und gehen dann auf die synthetischen Methoden ein, die uns neue und interessante Vertreter der Polysaccharide geliefert haben.

¹⁾ Ost und Prosiegel: Z. angew. Chem. Bd. 32, S. 100. 1920; Prosiegel: Diss. Hannover 1920; Ost und Knoth: Cellulosechemie Bd. 3, S. 25. 1922.

Methode der Konstitutionsbestimmung durch Methylierung.

Das Prinzip der Methode beruht darauf, die freien Hydroxylgruppen in den Polysacchariden durch einen Rest zu besetzen, der bei der nachherigen Hydrolyse nicht abgespalten wird, und die dann gewonnenen Spaltungsprodukte mit bekannten zu identifizieren. Für diesen Zweck eignen sich die schon seit Jahrzehnten beschriebenen Acetylderivate nicht, da der Acetylrest den hydrolytischen Agenzien gegenüber nicht beständig ist. Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Hydroxyle durch Methylierungsgemische in Methoxyle umgewandelt werden. Seit 20 Jahren ist im Laboratorium der St. Andrews-Universität unter der Führung von Purdie und Irvine die komplizierte Vorarbeit für das zu erstrebende Endergebnis geleistet worden²⁾. Der Beginn wurde mit dem wichtigsten Monosaccharid, der Glucose, gemacht, die mit Jodmethyl und Silberoxyd methyliert wurde. Da reduzierende Zucker durch Silberoxyd oxydiert werden, mußte die reduzierende Aldehydgruppe durch einen schützenden Rest besetzt werden: man ging daher von den Methylglucosiden aus, die nach bekannten Methoden hergestellt wurden. Diese unterwarf man zuerst in methylalkoholischer Lösung der Methylierung und gewann so in Jodmethyl lösliche methylierte Produkte, die darin durch wiederholte Behandlung mit Silberoxyd einer kompletten Methylierung zugeführt wurden. So konnte die Pentamethylglucose gewonnen werden; durch Abspaltung der glucosidischen Methylgruppe wurde die Tetramethylglucose zugänglich. Andere Methylierungsstufen sind in einheitlicher Form durch die Methylierung der Acetonglucosen erhalten worden. Diese Fingerzeige müssen genügen, um zu zeigen, wie die für die Konstitutionserforschung der Polysaccharide wichtigen Alkylmonosen zu gewinnen sind, die man dann als Spaltungsprodukte der Methylo-Polysaccharide wiederfindet.

Der Weg zur Methylierung der Disaccharide, auf deren Konstitutionsfestlegung wir zuerst eingehen, war anfangs der gleiche.

²⁾ Vgl. die Erläuterungen der Methode bei Irvine: *Biochem. Z.* Bd. 22, S. 357. 1909, und die chronologische Aufzählung der Ergebnisse bei Irvine, Steele und Shannon: *J. chem. Soc. London* Bd. 121, S. 1060. 1922.

Eine Schwierigkeit war schon die Unlöslichkeit dieser Zucker in Methylalkohol. Handelt es sich um reduzierende Disaccharide, wie z. B. um Maltose, dann mußte zuerst wieder das Methylglucosid bereitet werden; abgesehen davon, daß dieses schwer zugänglich ist, führte seine Methylierung mit Silberoxyd und Jodmethyl auf Abwege³⁾. Es war daher ein großer Fortschritt, als von Haworth⁴⁾ gleichfalls in den St. Andrews-Laboratorien gezeigt wurde, daß die Besetzung der Hydroxyle durch den Methylrest auch in der Zuckergruppe in ausgezeichneter Weise mit Hilfe von Dimethylsulfat und Natronlauge erreichbar ist. Bei nicht reduzierenden Zuckern kann man die ersten Phasen der Methylierung mit diesen Reagenzien ohne weiteres durchführen. Reduzierende Zucker, wie Milchzucker und Maltose, werden bei niederer Temperatur von 35—40° schonend in die Methylglucoside verwandelt, ehe man die Methylierung durch Temperatursteigerung verstärkt. Bei der Cellobiose empfahl es sich, die Aldehydgruppe vorher durch Glucosifizierung festzulegen⁴⁾. Besonders wichtig ist, daß durch die Natronlauge selbst in hohen Konzentrationen, wie z. B. 20%, keine Lösung der glucosidischen Bindungen zwischen den einzelnen Monosacchariden erfolgt. Im allgemeinen erreicht man mit Dimethylsulfat und Alkali selbst bei mehrfacher Wiederholung keine vollständige Methylierung der Polysaccharide: aus der Cellobiose wurde so z. B. die reine, kristallisierte Heptamethylverbindung gewonnen⁵⁾; die Einführung der noch fehlenden Methylgruppen gelingt in solchen Fällen durch Kochen in Jodmethyl und Silberoxyd. Bisweilen ist jedoch durch wiederholte Anwendung von Dimethylsulfat und Alkali mehr als durch Verwendung von Jodmethyl und Silberoxyd zu erreichen.

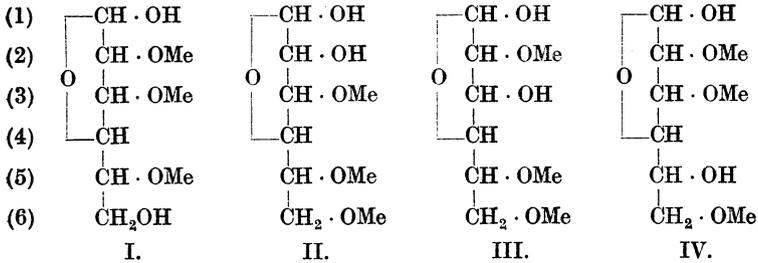
Die Polysaccharide zweiter Ordnung setzen der vollständigen Methylierung, wie wir sehen werden, bisweilen großen Widerstand entgegen; in manchen Fällen war sie bisher durch eine sterische Hinderung blockiert, die die Alkylierung der 5-Stellung besonders schwierig macht, wenn die 6-Stellung der Glucosekette schon substituiert ist.

³⁾ Irvine und Dick: J. chem. Soc. London Bd. 115, S. 593. 1919.

⁴⁾ J. chem. Soc. London Bd. 107, S. 8. 1915.

⁵⁾ Karrer und Widmer: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 174. 1921.

Der Glucoserest wurde in Gestalt einer kristallisierten Trimethylglucose gewonnen. Für diese sind folgende Isomeriemöglichkeiten vorhanden:



I.) die 2, 3, 5-Trimethylglucose kam nicht in Frage, da sie bekannt und nicht identisch war. II.) die 3, 5, 6-Trimethylglucose war dadurch ausgeschlossen, daß das erhaltene Produkt mit Phenylhydrazin kein Osazon gab. Die Entscheidung ruhte daher zwischen III.) und IV.). Da Milchzucker selbst ein Osazon bildet und mit Bromwasser in Lactobionsäure übergeht, die in Galaktose und Gluconsäure spaltbar ist, muß im Milchzucker die reduzierende Gruppe in 1 und die nächste in 2 ein freies Hydroxyl enthalten haben. Beide müssen also bei der Methylierung besetzt worden sein, jedoch hat das glucosidische in 1-Stellung sein Methyl bei der Hydrolyse verloren; das 2-ständige Hydroxyl ist aber besetzt geblieben. Damit ist jedoch die Entscheidung zwischen Formel III und IV noch nicht getroffen; es fragt sich, ob das dritte Methyl in 3- oder 5-Stellung steht. Zum Beweise für die 3-Stellung kommt man durch folgende Betrachtung: Ruff und Ollendorf⁷⁾ bauten den Milchzucker mit dem Reagens von Fenton — Wasserstoffsperoxyd und Ferrosulfat — ab und gewannen so ein Disaccharid, das sich aus einer Hexose — Galaktose — und einer Pentose — Arabinose — zusammensetzte. In dieser Galaktosido-arabinose ist das 2-ständige Hydroxyl des Milchzuckers als glucosidisches enthalten. Da nun das neue Disaccharid ebenfalls ein Osazon gab, muß das der 2-Stellung benachbarte Hydroxyl ebenfalls frei im Milchzucker vorhanden gewesen sein.

⁷⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 33, S. 1802. 1900.

Melibiose und Cellobiose.

Der amerikanische Forscher Hudson hat gewisse numerische Beziehungen in der Zuckergruppe aufgedeckt⁹⁾, die es gestatten, die spezifische Drehung eines Kohlenhydrates auf bestimmte Teile des Moleküls zu verteilen. Er zerlegt die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Zucker in das glucosidische und die anderen nichtglucosidischen und errechnet durch Summation und Subtraktion die jedem dieser Teile zukommende Drehung, wenn die Drehungen der beiden sterischen Isomeren der einzelnen Zucker bekannt sind. Auf die Einzelheiten dieser interessanten Ausführungen, welche ein besonderes Studium verdienen, kann hier nicht eingegangen werden. Haworth und Leitch¹⁰⁾ haben von der bekannten spezifischen Drehung der Melibiose und der Cellobiose rückschlußfolgernd die Annahme gemacht, daß die erstere analog der Maltose, die letztere analog dem Milchzucker konstituiert sind, daß also die Melibiose eine 1-Galaktosido-6-glucose und die Cellobiose eine 1-Glucosido-5-glucose sein dürfte.

Der Beweis für die Richtigkeit der Cellobioseformel wurde durch die Identifizierung der Spaltungsprodukte von Heptamethyl-methylcellosid erbracht¹¹⁾. Daß schließlich die reduzierende Gruppierung der Cellobiose eine 1,4-Sauerstoffbrücke trägt, haben Bergmann und Schiotte¹²⁾ vom Cellobial (Formel vgl. S. 39) ausgehend bewiesen. Bei der Umwandlung von Cellobiose in Cellobial werden zwei Hydroxyle des Disaccharids durch eine Doppelbindung ersetzt. Lagert man an die Doppelbindung zwei Atome Wasserstoff an und spaltet dann mit Emulsin, so erhält man genau dasselbe Hydro-glucal¹³⁾, das man aus Glucal durch Reduktion direkt erhalten kann. Der ungesättigte Komplex des Cellobials hat demnach dieselbe Struktur wie beim Glucal, d. h. bei der Cellobial-Entstehung werden die beiden Hydroxyle

⁹⁾ J. Am. Chem. Soc. Bd. 31, S. 66. 1909; Bd. 36, S. 1216, 1566. 1916.

¹⁰⁾ J. chem. Soc. London Bd. 113, S. 188. 1915.

¹¹⁾ Haworth und Hirst; J. chem. Soc. London Bd. 119, S. 194. 1921; Karrer und Widmer: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 174, 296. 1921.

¹²⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1568. 1921.

¹³⁾ Fischer, E. und Fodor, K. v.: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 2057. 1914.

an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 zur Ausbildung der Doppelbindung verbraucht, und die furoide Sauerstoffbrücke im Cellobial verbindet die Kohlenstoffatome 1 und 4. Damit scheidet das Hydroxyl in 4 (natürlich auch in 1 und 2) als Vermittler der Disaccharidbindung aus.

Rohrzucker.

Die Aufklärung der Konstitution des Rohrzuckers ist die bisher glänzendste Leistung der Schule von St. Andrews. Schon Purdie und Irvine¹⁴⁾ hatten die Tetramethylglucose als Spaltungsprodukt des Oktamethylrohrzuckers nachgewiesen, aber erst Haworth und Law¹⁵⁾ gelang es, Klarheit über die Oxydringe in den beiden Rohrzuckerkomponenten zu schaffen. Die Resultate, welche sie dabei erzielten, sind gleichzeitig bedeutungsvoll für das ganze Problem der Inversion: sie verdienen eingehend behandelt zu werden.

Der Rohrzucker wird durch verdünnte Säuren tausendmal so schnell hydrolysiert wie Milchzucker und Maltose¹⁶⁾, während die Trehalose, welche ebenso wie Rohrzucker Fehlingsche Lösung nicht reduziert, einer der widerstandsfähigsten Zucker gegen Hydrolyse ist. Die Ursache der Erscheinung wurde im Vorhandensein eines α -Oxydringes im Rohrzucker aufgefunden; derjenige Konstituent, welcher diesen unbeständigen Ring trägt, geht, wenn er durch die Hydrolyse freigemacht wird, in sein beständiges Isomeres mit Butylenoxydring über. Die Inversion des Rohrzuckers setzt sich also aus zwei Phasen: „Der Hydrolyse und dieser Isomerisierung“ zusammen. Im Gegensatz dazu ist die Spaltung des völlig methylierten Rohrzuckers keine wahre Inversion, da die Hydroxyle in den Spaltungsstücken festgelegt sind, wodurch eine Umlagerung verhindert wird. Man bemerkt das beim Vergleich der Drehungsänderung bei der Spaltung von freiem und methyliertem Rohrzucker.

¹⁴⁾ J. chem. Soc. London Bd. 83, S. 1036. 1903; Bd. 87, S. 1028. 1905.

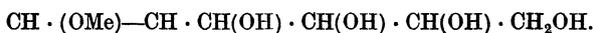
¹⁵⁾ J. chem. Soc. London Bd. 109, S. 1314. 1916.

¹⁶⁾ Vgl. Armstrong und Caldwell: Proc. Roy. Soc. Ser. B, Bd. 73, S. 526. 1904; Bd. 74, S. 195. 1905.

	$[\alpha]_D \rightarrow [\alpha]_D$ der hydrolysierten Produkte.
Octamethylrohrzucker	$+ 66,7^\circ \rightarrow + 57,0^\circ$ (methylierte Hexosen).
Rohrzucker	$+ 66,5^\circ \rightarrow - 20,0^\circ$ (Glucose und Fructose).

Da nun Tetramethylglucose $[\alpha]_D = 84^\circ$ und Tetramethylfructose $[\alpha]_D = -121^\circ$ zeigen¹⁷⁾, hätte $[\alpha]_D$ des zu erwartenden Methylierungsgemisches -18° sein müssen.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob der unbeständige Oxydring im Glucose- oder Fruktoserest des Rohrzuckers vorhanden ist. Ausgehend von dem sog. γ -Methylglucosid von E. Fischer¹⁸⁾ folgender Formel:



O

(1,2)-Methylglucosid,

isolierten Irvine, Fyfe und Hogg¹⁹⁾ das Tetramethyl- γ -glucosid, besser als (1,2)-Tetramethylglucose zu bezeichnen, allerdings nur in Gestalt eines Syrups von $[\alpha]_D = -7,21^\circ$. Wenn dieses im Hydrolysat des Oktamethylrohrzuckers vorhanden gewesen wäre, dann hätte die Drehung noch stärker negativ sein müssen. Da, wie erwähnt, (1,4)-Tetramethylglucose als Spaltungsprodukt aufgefunden worden war, scheidet also das Vorhandensein von Glucose mit α -Oxydring im Rohrzucker aus.

Aus der flüssigen von Purdie und Paul²⁰⁾ gewonnenen Tetramethylfructose krystallisierte ein Teil mit $[\alpha]_D = -124,7^\circ$ aus; er wurde für die γ -Oxydform gehalten. Nach der Entfernung dieses war der Rest rechtsdrehend. Macht man die Annahme, daß die γ -Oxydform die Hälfte des ursprünglichen öligen Produktes ausmachte, dann würde sich für die Äthylenoxydform der Tetramethylfructose $+ 29,3^\circ$ ergeben. Setzt man diesen Wert für das methylierte Spaltungsprodukt ein, so erhält man 84° (Tetramethylglucose) $+ 29,3^\circ$ (Tetramethylfructose) $= 113,3^\circ$, einen

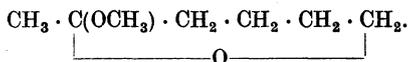
¹⁷⁾ Purdie und Irvine: J. chem. Soc. London, Bd. 85, S. 1056. 1904; Purdie und Paul: J. chem. Soc. London Bd. 91, S. 296. 1907.

¹⁸⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 1980. 1914.

¹⁹⁾ J. chem. Soc. London Bd. 107, S. 528. 1915.

²⁰⁾ J. chem. Soc. London Bd. 91, S. 294. 1907.

sicher sein dürfte, da auch Ketoside anderer Struktur dieselbe leichte Spaltbarkeit zeigen und Permanganat in neutraler Lösung entfärben. Ein solches Verhalten beobachteten sie beim Acetobutylalkohol-halbacetat folgender Formel:



Die genaue Charakterisierung der Sauerstoffbrücke bedarf daher noch weiterer Ergänzung; eins bleibt jedoch bestehen, die Tatsache, daß im Fructoseanteil des Rohrzuckers eine unbeständige Sauerstoffbrücke vorhanden ist, die sich bei der Hydrolyse in die dem freien Ketozyucker zukommende umlagert.

II. Synthese von Polysacchariden erster Ordnung.

A. Maltosetyp.

a) Isomaltose.

Das älteste künstliche Disaccharid, die Isomaltose, wurde von E. Fischer²²⁾ schon vor mehr als 30 Jahren durch Einwirkung kalter, starker Salzsäure auf Traubenzucker gewonnen. Das Verfahren, dessen Anwendung auf andere Monosen noch aussteht, hat den Nachteil, daß es nur kleine Mengen an Disaccharid neben großen Quantitäten von dextrinartigen Produkten liefert. Die Isomaltose wurde daher nicht in reinem Zustande erhalten; sie konnte durch das Osazon charakterisiert werden. Doch genügte diese Charakterisierung nicht, um die spätere Forschung vor Irrtümern zu schützen. So schwankt das Bild der Isomaltose noch ungewiß unter den Abbauprodukten der Stärke²³⁾.

b) Glucosidogalaktose, Galaktosidoglucose (Melibiose), Galaktosidogalaktose.

Die Synthese weiterer Disaccharide wurde von E. Fischer und Armstrong²⁴⁾ erreicht, als sie Acetochloroglucose und analoge

²²⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 23, S. 3687. 1890.

²³⁾ Vgl. Scheibler und Mittelmeier: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 24, S. 301. 1891; Lintner und Düll: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 26, S. 2546. 1893; dagegen Brown und Morris, Ling und Baker: J. chem. Soc. London Bd. 67, S. 709, 739. 1895.

²⁴⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 35, S. 3144. 1902.

Verbindungen auf die Natriumverbindungen der Hexosen einwirken ließen, die Acetylreste durch Alkali abspalteten und die in die Synthese nicht eingetretenen Hexosen durch Hefegärung entfernten. Sie gewannen die drei Disaccharide dann in wässriger Lösung und konnten sie durch ihre Osazone charakterisieren. Hierbei wie auch im Verhalten gegenüber Fermenten (vgl. Tab. I) wurde die Galaktosido-glucose mit Melibiose identisch gefunden. In Substanz oder gar in krystallinischem Zustand sind die Zucker nach dieser Synthese bisher nicht gewonnen worden.

e) Fermentative Synthese.

Isolactose, Gentiobiose, Cellobiose, Galaktobiose.

Der erste Anstoß zur Fermentsynthese von Disacchariden wurde von E. Fischer und Armstrong²⁴⁾ gegeben, die gleiche Mengen Glucose und Galaktose unter dem Einfluß eines Auszugs von Kefirkörnern bei 35° vereinigten und den Fortschritt der Reaktion durch Abnahme der Drehung beobachteten. Das Gleichgewicht war nach 15 Tagen erreicht. Als diese Drehung nach dem Verdünnen wieder eine Zunahme zeigte, wurden die Hexosen durch Hefe weggegoren und die Isolactose als Osazon nachgewiesen. In Substanz konnte sie auch in diesem Falle nicht isoliert werden.

Auf ähnlichem Wege will Armstrong²⁵⁾ aus Glucose durch die Wirkung von Emulsin Maltose gewonnen haben; daß es sich um Maltose gehandelt hat, ist schon dadurch unwahrscheinlich, daß Maltose durch Emulsin nicht gespalten wird: eine Umkehrreaktion ist daher nicht zu erwarten, zumal Bourquelot mit Hilfe des Emulsin-Fermentgemisches zwei Disaccharide aus Glucose synthetisiert hat, die beide vom Emulsin hydrolysiert werden.

Der von Bourquelot und Hérissé²⁶⁾ erzielte Fortschritt in der Fermentsynthese gipfelte in der Isolierung reiner krystal-

²⁵⁾ Proc. Roy. Soc. Bd. 76, Ser. B, S. 592. 1905.

²⁶⁾ Bourquelot und Hérissé: Comptes Rendus Bd. 157, S. 732. 1913; Bourquelot, Hérissé und Coivre: Journ. de pharm. et de chim. [7] Bd. 8, S. 441. 1913; Bourquelot: Rev. gén. des Sc. Bd. 31, S. 745. 1920.

lisierter Gentiobiose, wodurch dieses Disaccharid verhältnismäßig bequem, jedenfalls leichter als aus der schwer zu gewinnenden, natürlichen Gentianose, aus der es früher erhalten wurde, zugänglich geworden ist. Der Fortschritt wurde durch lange Ausdehnung der Fermentwirkung erzielt. Wenn man Emulsin einen Monat lang auf 5 proz. Traubenzuckerlösung einwirken läßt, kann man nach der Vergärung der unverbrauchten Glucose 16% dieser in Gestalt von Gentiobiose isolieren. Wurde die Synthese in 30—50 proz. Glucoselösung²⁷⁾ oder in Gegenwart von Glykol vorgenommen, so konnte in letzterem Falle neben einem β -Glucosid des Glykols und einem Glykoldigluco- sid Cellobiose als synthetisches Fermentprodukt nachgewiesen werden²⁸⁾. Der Versuch zur Synthese einer Mannobiose führte noch zu keinem krystallisierten Produkt²⁹⁾. Dagegen konnten aus Galaktose mit Emulsin zwei Galaktobiosen in krystallisiertem Zustand gewonnen werden, die als A- und B-Form bezeichnet wurden. Es wird angenommen, daß die Galaktobiose A die Konstitution der Gentiobiose und die Galaktobiose B die der Cellobiose besitzt³⁰⁾.

d) Maltose, α -Glucosido-glucose.

Wir besprechen diese Synthesen gemeinsam, da sie beide von Anhydroglucosen ausgehen, welche durch die neuen Arbeiten von Pictet bequem zugänglich geworden sind. Da diese Methoden uns für die Zukunft eine reiche Ernte neuer Synthesen von Polysacchariden versprechen, müssen wir auf sie und auf ihre Ausgangssubstanzen etwas näher eingehen.

Das Lävoglucosan wurde zuerst von Tanret³¹⁾ als das Spaltungsprodukt eines von ihm entdeckten Glucosids, des

²⁷⁾ Bourquelot, Bridel und Aubry: Journ. de pharm. et de chim. [7] Bd. 21, S. 129. 1920.

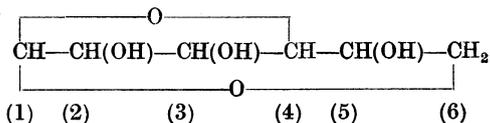
²⁸⁾ Bourquelot und Bridel: Comptes Rendus Bd. 168, S. 253, 1016. 1919.

²⁹⁾ Bourquelot und Hérissey: Journ. de pharm. et de chim. [7] Bd. 21, S. 81. 1920.

³⁰⁾ Bourquelot und Aubry: Comptes Rendus Bd. 163, S. 60. 1916; Bd. 164, S. 443, 521. 1917.

³¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 11, 949. 1894.

Piceïns, gewonnen. Später fanden es Vongerichten und Müller³²⁾ im Hydrolysat eines anderen Glucosids, des Apiins. Besondere Bedeutung erlangte das Lävoglucosan, als es Pictet und Sarasin³³⁾ als Hauptprodukt der Destillation von Stärke und Cellulose im Vakuum nachwiesen, worauf wir an geeigneter Stelle noch zurückkommen müssen. Durch Untersuchungen von Pictet und Cramer³⁴⁾ wurde ihm die folgende Konstitution zuerteilt, die von Irvine und Oldham durch die Methylierungsmethode definitiv bewiesen werden konnte³⁵⁾:



Lävoglucosan,

wir würden es dementsprechend als $\langle 1,4 \rangle$ -(1,6)-Anhydroglucose bezeichnen. Inzwischen ist es von Karrer und Smirnoff³⁶⁾ synthetisch gewonnen worden. Sie gingen von der Acetobromglucose aus, gewannen aus ihr mit Trimethylamin das Tetraacetylglucosido-trimethylamin-bromid, spalteten aus diesem gleichzeitig die Acetylgruppen und das Trimethylamin mit Baryt ab und erhielten so das krystallisierte Lävoglucosan.

Die zweite für die Maltosesynthese nötige Anhydroglucose ist das Glucosan. Dieser Anhydrozucker wurde zuerst von Gélis³⁷⁾ beobachtet, der ihn in den aus Traubenzucker bei 170° entstehenden Caramelisierungsprodukten auffand. Pictet und Castan³⁸⁾ verbesserten die Methode: sie erhitzen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei nur 150° und gewinnen das Glucosan dann in reinerer Form. Auf Grund seiner labilen Eigenschaften nehmen sie eine Äthylenoxyd-anhydrosauerstoffbrücke im Glucosan an und erteilen ihm die folgende noch ungenügend bewiesene Formel:

³²⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 39, S. 241. 1906.

³³⁾ Helvetica chim. acta Bd. 1, S. 87. 1918.

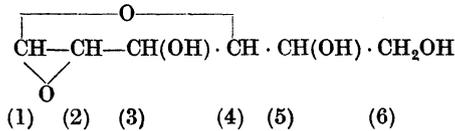
³⁴⁾ Helvetica chim. acta Bd. 3, S. 640. 1920.

³⁵⁾ J. chem. Soc. London Bd. 120, S. 1744. 1921.

³⁶⁾ Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 817. 1921.

³⁷⁾ Comptes Rendus Bd. 51, S. 331. 1860.

³⁸⁾ Helvetica chim. acta Bd. 3, S. 645. 1920.



Glucosan,

weshalb wir es als $\langle 1,4 \rangle$ - $\langle 1,2 \rangle$ -Anhydroglucose bezeichnen müßten. Doch scheint diese Formulierung durch die neueste Arbeit von Percy Brigl³⁹⁾, dem die Darstellung des Acetates des 1,2-Anhydrids der Glucose gelang, ausgeschlossen.

Ein analoges Produkt wurde aus Fructose gewonnen und Lävulosan benannt⁴⁰⁾. Da auch die Gewinnung von Anhydriden der Galaktose und Maltose angezeigt wird⁴¹⁾, dürften die mit diesen Anhydrozuckern ausführbaren Synthesen recht zahlreich werden und auch höher molekulare Vertreter als Disaccharide zutage fördern.

Maltose.

Durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Lävoglucosan und Glucosan wurde ein Dextrin gewonnen und durch nachheriges Kochen mit Oxalsäure daraus ein Sirup erhalten, aus dem sich die Maltose in Gestalt ihres Oktonitrates isolieren ließ⁴²⁾. Offenbar wurden die Anhydrosauerstoffbrücken unter Verknüpfung des 1-Kohlenstoffatoms des Glucosans mit dem 6-Kohlenstoffatom des Lävoglucosans und Aufnahme eines Moleküls Wasser geöffnet.

e) α -Glucosido-glucose⁴³⁾. α - $\langle 1,4 \rangle$ -Glucosido-6- $\langle 1,4 \rangle$ -glucose.

Das Glucosan löst sich in konzentrierter Salzsäure unter Wärmeentwicklung; nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat kann man aus dem eingedampften Filtrat mit Alkohol einen chlorhaltigen Körper aufnehmen, der aus Glucose durch Ersatz des 1-ständigen Hydroxyls (nicht eines Wasserstoffatoms wie in

³⁹⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 122, S. 245. 1922.

⁴⁰⁾ Pictet und Reilly: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 613. 1921.

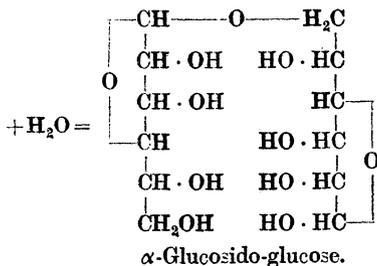
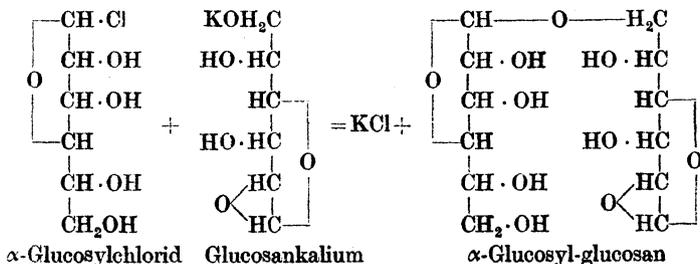
⁴¹⁾ Pictet und Castan: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 324. 1921.

⁴²⁾ Pictet: Bull. Soc. chim. France [4] Bd. 27, S. 650. 1920.

⁴³⁾ Pictet und Castan: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 319. 1921.

Acetochlorglucose) entstanden ist. Der Übergang in α -Methylglucosid beim Kochen mit Methylalkohol zeigt, daß es sich um ein Derivat der α -Glucose handelt, das den Namen α -Glucosylchlorid verdient. Wird andererseits Glucosan in methylalkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali versetzt, so fällt ein reichlicher Niederschlag einer hygroskopischen Substanz, die jedoch in Abwesenheit von Feuchtigkeit haltbar ist; sie wird als Glucosankalium bezeichnet. Die Stellung des Kaliumatoms ist noch nicht mit Sicherheit festgelegt, doch wird angenommen, daß es in das 6-ständige Hydroxyl eingetreten ist.

Werden äquimolekulare Mengen von α -Glucosylchlorid und Glucosankalium in 95 proz. alkoholischer Lösung gekocht, so tritt unter Abscheidung von Kaliumchlorid Vereinigung der Reste ein. Nach dem Verjagen der Hauptmenge des Alkohols läßt sich mit Äther eine ölige Substanz, das α -Glucosylglucosan ausfällen; es wurde nicht rein gewonnen, sondern mit Wasser verkocht, wobei es unter Öffnung der Anhydrosauerstoffbrücke durch Wasseranlagerung in α -Glucosido-glucose übergeht, die dann krystallinisch gewonnen werden konnte. Die Reaktion verläuft nach folgenden Gleichungen:



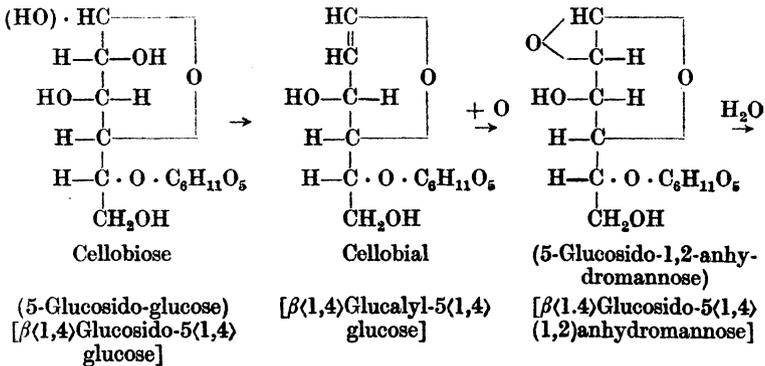
Das so gewonnene Disacharid hat große Ähnlichkeit mit der Gentiobiose; doch weichen seine Konstanten etwas ab, vgl. Tabelle I.

f) 5-Glucosido-mannose⁴⁴⁾.

β - <1,4> - Glucosido - 5 - <1,4> - mannose.

Die Struktur des von Emil Fischer⁴⁵⁾ durch Reduktion der Acetobromglucose mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnenen Glucals wurde durch E. Fischer †, Bergmann und Schotte⁴⁶⁾ festgelegt. Nach Bergmann und Schotte⁴⁷⁾ lagert es bei der Oxydation mit Benzopersäure ein Atom Sauerstoff an und geht dabei in eine Anhydromannose über, die unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Mannose umgewandelt werden kann.

Das auf demselben Wege aus Acetobromcellobiose gewonnene Cellobial⁴⁸⁾ ist derselben Reaktion zugänglich; auch hierbei tritt ein Austausch des Hydroxyls mit dem Wasserstoffatom am zweiten Kohlenstoffatom des nichtglucosidischen Glucoserestes der Cellobiose ein, wie folgende Formeln veranschaulichen. (Wir setzen unsere Nomenklatur unter die ursprünglich von den Ent-



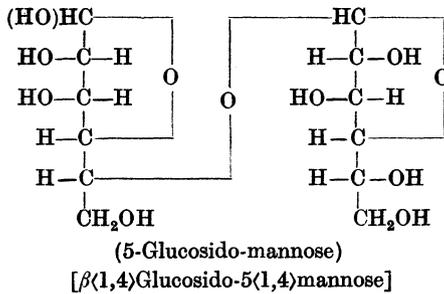
⁴⁴⁾ Bergmann und Schotte: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1564. 1921.

⁴⁵⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 196. 1914; vgl. auch E. Fischer und Curme jr.: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 2047. 1914.

⁴⁶⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 509. 1920.

⁴⁷⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 440. 1921.

⁴⁸⁾ Fischer, E., und v. Fodor: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 2057. 1914.



deckern angewandte in eckige Klammern, bleiben aber bei der im Original angegebenen Formulierung, bei welcher der Glucosidorest an zweiter Stelle steht. Später wäre das besser umzuändern. Dem Glucalrest geben wir den Namen Glucalyl.)

Bezüglich der Ausführung dieser Synthese müssen wir auf das Original verweisen. Auch sie dürfte uns noch verschiedene neue Polysaccharide zugänglich machen.

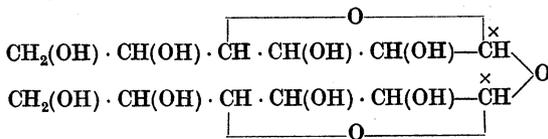
B. Trehaloseotyp.

a) Isotrehalose.

Die von E. Fischer und Delbrück⁴⁹⁾ ausgeführte Synthese der Isotrehalose gehört zu den ältesten Polysaccharidsynthesen. Beim Schütteln von β -Acetobromglucose in ätherischer Lösung mit Silbercarbonat entsteht bei allmählichem Zufügen von geringen Mengen Wasser neben Tetraacetylglucose das Oktacetylderivat eines Disaccharids zu 13% der theoretischen Ausbeute. Die Tetraacetylglucose läßt sich durch Wasser auslaugen, und man gewinnt die Oktacetylisotrehalose schließlich in Nadeln. Durch Verseifen mit Barytwasser lassen sich aus ihr die Acetylgruppen abspalten. Die Isotrehalose selbst wurde, wohl in Folge der geringen Ausbeute, bisher noch nicht in krystallinischem Zustande gewonnen. Doch kommt auch die Möglichkeit in Frage, daß es sich bei ihr trotz der scheinbaren Einheitlichkeit der Acetate um ein Gemisch handelt, wofür die Spaltung einerseits durch Hefeauszug, andererseits durch Emulsin spricht. Denn theore-

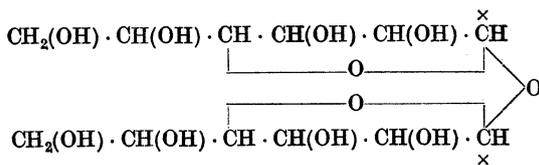
⁴⁹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 42, S. 2776. 1909.

tisch kann es drei Disaccharide vom Trehalosetyp geben, da die beiden in nachstehenden Formeln mit Sternchen bezeichneten Kohlenstoffatome asymmetrisch sind. Hudson⁵⁰) hat berechnet, daß die spezifischen Drehungen dieser Formen die folgenden sind: $\alpha\beta + 70^\circ$, $\alpha\alpha + 197^\circ$, $\beta\beta - 58^\circ$. Demnach käme der natürlichen Trehalose die $\alpha\alpha$ -Form zu, der wir dementsprechend die folgende Formulierung geben:



Trehalose (α -1-(1,4)Glucosido- α -1(1,4)glucosid).

während die $\beta\beta$ -Form für die Isotrehalose wahrscheinlich ist.



Isotrehalose (β -1(1,4)Glucosido- β -1(1,4)glucosid).

Auf analogem Wege wurde von E. Fischer und H. Fischer⁵¹) aus Acetobromlactose und von E. Fischer und Zemplén⁵²) aus Acetobromcellobiose je ein Tetrasaccharid gewonnen. Da diese Polysaccharide aber nicht frei von reduzierenden Zuckern erhalten werden konnten, kennen wir keine ihrer charakteristischen Eigenschaften. Wir haben sie daher in Tabelle II übergangen.

b) Schwefel- und selenhaltige Polysaccharide.

Durch Umsetzung von β -Acetobromglucose mit Kaliumsulfid und Kaliumselenid gewannen Schneider und Wrede⁵³) die Acetate schwefel- und selenhaltiger Disaccharide, aus denen die entsprechenden Zucker durch Verseifung der Acetylgruppen in

⁵⁰) J. Am. Chem. Soc. Bd. 38, S. 1566. 1916.

⁵¹) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 43, S. 2521. 1910.

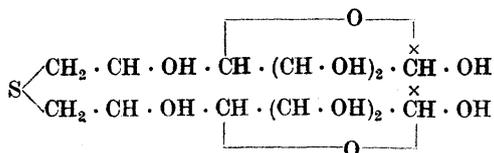
⁵²) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 43, S. 2536. 1910.

⁵³) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 50, S. 793. 1917.

gut krystallinischer Form gewonnen werden konnten. Sie gehören, wie nach der Art der Bildung zu erwarten ist, zum Trehaloseotyp. Ob sie zur Trehalose oder zur Isotrehalose in Beziehung stehen, ist nicht zu sagen: man kann deshalb schwer einsehen, warum sie die Namen Thio- resp. Selenisotrehalose und nicht die entsprechende Bezeichnung der Trehalose erhielten. Da diese Disaccharide durch Fermente nicht gespalten werden, stehen sie in keiner direkten Beziehung zu Naturstoffen und büßen daher an Interesse ein.

Ein entsprechendes, gemischtes Thio-Disaccharid wurde aus Acetobromglucose und Acetobromgalaktose gewonnen⁵⁴), ebenso Trisaccharide aus Cellobiose- und Glucoseresten⁵⁴), wie schließlich Tetrasaccharide aus zwei Cellobioseanteilen⁵⁵). Während der Ersatz von Schwefel durch Selen die Drehung der Disaccharide kaum beeinflusst, soll sie in den Tetrasacchariden dadurch fast verdoppelt werden. Diese Beobachtung wäre auffallend und widerspricht anderen Erfahrungen⁵⁶).

Aus Acetodibromglucose wurden über das Acetat des Methylglucosid-6-bromhydrin in analoger Weise durch Schwefel und Selen in C₆-Stellung verknüpfte Disaccharide gewonnen⁵⁷), die naturgemäß reduzierende Eigenschaften aufweisen, dementsprechend mit Phenylhydrazin reagierten und sich mit Brom zur Säure oxydieren ließen. Sie wurden Bis-(glucosyl-6-)-sulfid, -selenid und -diselenid genannt und sind beispielsweise folgendermaßen zu formulieren:



Bisher kennen wir keine schwefelfreien Analoge eines derartigen Zuckertypus, der sehr der Beachtung wert ist.

⁵⁴) Wrede: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd 112, S. 1. 1920.

⁵⁵) Wrede: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 108, S. 115. 1919.

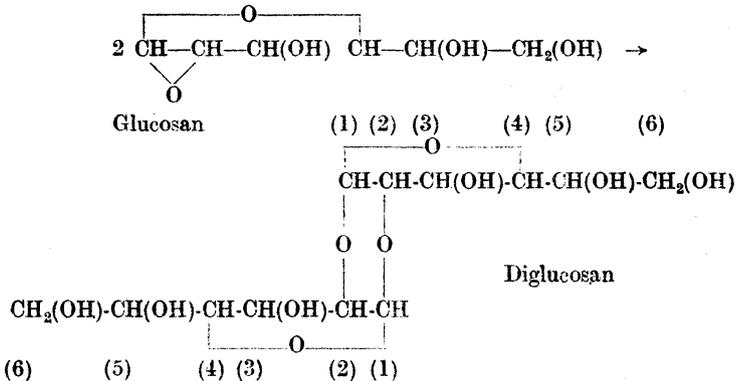
⁵⁶) Vgl. dazu Hudson: J. Am. Chem. Soc. Bd. 31, S. 66. 1909; Bd. 38, S. 1566. 1916.

⁵⁷) Wrede: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 115, S. 284. 1921.

C. Amylosetyp.

Der Amylosetyp hat seinen Namen von den durch den *Bacillus macerans* aus Stärke gewonnenen, krystallisierten Polysacchariden erhalten, die wir jetzt als „Polyamylosen“ zusammenfassen⁵⁸). Genaueres über die Gewinnung und die Eigenschaften der Polyamylosen werden wir im VI. Kapitel beim bakteriellen Abbau der Stärke und des Glykogens erfahren.

Pictet⁵⁹) hat die von ihm durch Erhitzen von Glucosan mit Katalysatoren gewonnenen Polymerisationsprodukte so formuliert, daß sie sich dem Amylosetyp einordnen. An Stelle des ursprünglich als Katalysator angewandten Platinschwarzes⁵⁹) wurde neuerdings eine geringe Menge Chlorzink angewandt⁶⁰), womit die Polymerisation schon bei 135° beginnt. Beim Erhitzen im Vakuum bei 15 mm wurde das Diglucosan erhalten, bei gewöhnlichem Druck ein aus vier Glucoseresten zusammengesetztes Tetraglucosan gewonnen. Wir geben nachstehend die Formel Pictets für das Diglucosan, verschweigen jedoch nicht, daß wir sie für äußerst unsicher halten, zumal die Art der Spaltungsprodukte des völlig methylierten Tetraglucosans für einen derartig symmetrischen Aufbau keinerlei Anhalt lieferte⁶¹).



⁵⁸) Pringsheim, H., und Persch: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 3162. 1921.

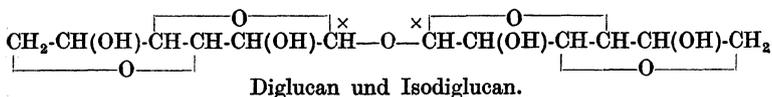
⁵⁹) Helvetica chim. acta Bd. 1, S. 226. 1918.

⁶⁰) Pictet, A. und J.: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 788. 1921.

⁶¹) Pringsheim, H., und Schmalz: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 3001. 1922.

D. Anhydrosetyp.

Mit Sicherheit zum Anhydrosetyp gehören zwei Körper, die Karrer⁶²⁾ durch Kondensation von Acetodibromglucose⁶³⁾ mit Silbercarbonat und nachherige Verseifung gewonnen hat. Die Synthese stellt eine Analogie zur vorher genannten der Isotrehalose dar; man gewinnt in wenig guter Ausbeute zwei durch fraktionierte Krystallisation trennbare Bromacetate, die man mit Karrer als 2 · 3 · 5, 2' · 3' · 5'-Hexaacetyl-6-6'-dibrom-1-glucosido-glucosen formulieren kann. Beim Behandeln mit Baryt wird hier ebenso wie bei der zu Anhydroglucose führenden Umwandlung⁶⁴⁾ vom 6. Kohlenstoff eine Anhydrosauerstoffbrücke zum dritten geschlagen. So werden zwei neue Zucker gewonnen, denen die Trivialnamen Diglucan und Isodiglucan gegeben wurden, um sich nicht auf die noch unbekannte Beziehung zur Trehalose oder Isotrehalose festzulegen. Sie lassen sich folgendermaßen formulieren:



Zum Anhydrosetyp gehören noch die Glucosido-anhydromannose⁶⁵⁾ und die Glucosido-anhydroglucose⁶⁶⁾, die wir bei der Berücksichtigung ihrer entsprechenden Wasseranlagerungsprodukte beim Amylosetyp kennengelernt haben.

Auch das durch Erhitzen von Lävoglucosan mit Platinschwarz⁶⁷⁾ oder Chlorzink⁶⁸⁾ gewonnene Tetralävoglucosan und die neuerdings im Vacuum und unter Überdruck gewonnenen Polymerisationsprodukte, das Di-, Hexa- und Octo-lävoglucosan können am besten hier eingeordnet werden. Die Hydrolyse seines

⁶²⁾ Karrer, Widmer und Smirnof: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 796. 1921.

⁶³⁾ Fischer, E., und Armstrong: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 35, S. 833. 1902.

⁶⁴⁾ Fischer, E., und Zach: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 45, S. 456. 1912.

⁶⁵⁾ Bergmann und Schotte: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 54, S. 1564. 1921.

⁶⁶⁾ Pictet: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 319. 1921.

⁶⁷⁾ Pictet: *Helvetica chim. acta* Bd. 1, S. 226. 1918.

⁶⁸⁾ Pictet, A. und J.: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 788. 1921.
Pictet und Ross: *Comptes Rendus* Bd. 174, S. 1113. 1922.

Methyloderivates lieferte etwa äquivalente Mengen Tetramethyl- und Dimethylglucose⁶⁹), so daß seiner Auffassung als dimere Glucosido-anhydroglucose nichts im Wege steht.

Die wichtigsten Eigenschaften, die Art der Konstituenten und die Formulierung der bisher bekannt gewordenen Vertreter der Polysaccharide erster Ordnung sind in den vier nachstehenden, nach den Typen geordneten Tabellen Nr. I—IV zusammengestellt.

Bezüglich der Darstellung wie der synthetischen Einzelheiten sei auf meinen binnen kurzem im dritten Bande von Houben-Weyl „Die Methoden der organischen Chemie“ demnächst erscheinenden Beitrag verwiesen.

Es wäre verlockend, an dieser Stelle eingehend die Polysaccharid spaltenden Fermente zu behandeln und des großen Fortschritts zu gedenken, der in letzter Zeit gestützt auf physikochemische und kolloidchemische Methoden in ihrer Anreicherung durch Euler und Willstätter gemacht worden ist. Wir sind jedoch in der glücklichen Lage, hier auf das umfangreiche Werk von v. Eulers: „Die Chemie der Enzyme“, welches eben im Erscheinen ist, wie auch auf die Vorträge verweisen zu können, die Willstätter und v. Euler gelegentlich der Naturforscher-Versammlung zu Leipzig gehalten haben⁷⁰).

Weitere Arbeiten von Willstätter haben unsere früheren Anschauungen über die fermentative Spaltung der Disaccharide und über den von uns schon erwähnten Gebrauch derartiger Fermente als Gruppenreagentien erschüttert und die früher beinahe durchgängig gehegte Auffassung, daß der Vergärung eines Disaccharides durch Hefe die spezifische Fermenthydrolyse vorangehen müsse, zum mindesten unwahrscheinlich gemacht. Da diese Feststellungen eine neue Ära in der Chemie der Disaccharid spaltenden Enzyme einleiten dürften, können wir an ihnen nicht vorübergehen.

⁶⁹) Pringsheim, H. und Schmalz, Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 3001. 1922; vgl. auch Irvine und Oldham: J. chem. Soc. London Bd. 120, S. 1744. 1921.

⁷⁰) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 3583, 3601. 1922.

Tabelle I. A. Maltosetyp.

Trivialname	Formulierung	1 g reduziertem Fehlingsche Lösung	Spez. Drehung	Wichtigste Spaltungsfermente
Maltose	Disaccharide $\alpha(1,4)\text{-Glucosido-}\beta(1,4)\text{-glucose}$	128,4	+ 138°	Im wässrigen Hefeauszug, in vielen Mycelpilzen; im tierischen Organismus sehr verbreitet, besonders im Darm. Soll im Darm gespalten werden. Nicht von Hefeauszug gespalten.
Isomaltose	$\beta\text{-Glucosido-glucose}$?	? ²⁾	
Gentibiose	$\beta\text{-Glucosido-glucose}$	127,1	+ 10,7 ³⁾	Durch Emulsin und viele Mycelpilze. Nicht durch Emulsin.
$\alpha\text{-Glucosido-glucose}^4)$	$\alpha(1,4)\text{-Glucosido-6(1,4)\text{-glucose}}$	126,1	+ 10,51°	
Cellobiose	$\beta(1,4)\text{-Glucosido-5(1,4)\text{-glucose}}$	152,6 ⁶⁾	+ 34,6 ⁶⁾	Durch Emulsin und viele Mycelpilze. Nicht durch oberegäre Hefe.
Celloisbiose ⁶⁾	Glucosido-glucose	130,2	+ 24,6°	
Turanose ⁷⁾	Glucose + Fructose	126	+ 71,8°	Nicht durch Emulsin, sehr langsam durch Hefe.
Lactose	$\beta(1,4)\text{-Galaktosido-5(1,4)\text{-glucose}}$	148	+ 52,5°	Im Emulsin, in Milchzuckerhefen (Kefir), im Darm junger Tiere, nicht älter. ⁷⁾
Isolactose	$\beta\text{-Galaktosido-glucose}$?	?	In Untergärhefen, im Emulsin. ?
Melibiose	$\beta(1,4)\text{-Galaktosido-6(1,4)\text{-glucose}}$	ca. 120	+ 143°	
Galaktobiose A ⁸⁾	Galaktosido-galaktose	94,6	+ 35,0°	?
Galaktobiose B ⁸⁾	Galaktosido-galaktose	100,8	+ 53,05°	
5-Glucosido-mannose ⁹⁾	$\beta(1,4)\text{-Glucosido-5(1,4)\text{-mannose}}$?	+ 10,7°	Langsam durch Emulsin.
Mannitriose	Trisaccharide Glucose + Galaktose + Galaktose	ca. 70	+ 167°	Nicht durch Hefe und Emulsin, durch den Magendarmsaft von marinen Crustaceen.
Rhamnitriose	Galaktose + Rhamnose + Rhamnose	ca. 70	— 41°	

¹⁾ Nach der Annahme von Pictet: Bull. Soc. chim. France [3], Bd. 27, S. 650, 1920. ²⁾ Die Drehung von + 140° (Lüntner und Dull), Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 26, S. 2546, 1893, muß nach dem Berechnungsmodus von Hudson: J. Am. Chem. Soc. Bd. 31, S. 66, 1909, falsch sein.
³⁾ Nach Bourquelot und Frissey: Journ. de pharm. et de chim. [7], Bd. 8, S. 441, 1913. ⁴⁾ Pictet und Castan: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 319, 1921. ⁵⁾ Schiffrinann: Diss. Hannover 1910. ⁶⁾ Ost und Prosiegel: Z. angew. Chem. Bd. 32, S. 100, 1920; Prosiegel: Diss. Hannover 1920; Ost und Knorr: Calbiochemie Bd. 3, S. 25, 1922. ⁷⁾ Tanret: Comptes Rendus Bd. 142, S. 1424, 1906. ⁸⁾ Bourquelot und Aubry: Comptes Rendus Bd. 163, S. 60, 1916; Bd. 164, S. 443, 521, 1917. ⁹⁾ Bergmann und Schotte: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1564, 1921.

Tabelle II. B. Trehalosetyp.

Trivialname	Formulierung	Spez. Drehung	Wichtigste Spaltungsermente
Trehalose	Disaccharide α -1-(1,4)Glucosido- α -1-(1,4)glucosid	+ 197°	Im Grünmalz, in Mycelpilzen, z. B. Aspergillus- und Penicilliumarten. Im Hefeauszug und Emulsin. Invertin (wässrigem Hefeauszug, Mycelpilzen, Darmsaft usw.).
Isotrehalose	β -1-(1,4)Glucosido- β -1-(1,4)glucosid	- 39,4°	
Rohrzucker	α -1-(1,4)Glucosido- α -2(2,3)fructosid	+ 66,5°	
Thioisotrehalose ¹⁾	1-(1,4)Thioglucosido-1-(1,4)glucosid	- 84,7°	Keine Spaltung.
Selenoisotrehalose ¹⁾	1(1,4)Selenoglucosido-1-(1,4)glucosid	- 83,7°	
Galaktosyl-glucosyl-selenid ³⁾	1-(1,4)Galaktosyl-1-(1,4)selenoglucosid	- 48,4°	
Raffinose	Trisaccharide β -1-(1,4)Galaktosido- α -1-(1,4)glucosido- α -2-(2,3)fructosid	+ 104°	Obergärhefe vergärt die Fructose und spaltet die Melibiose ab. Untergärhefe vergärt ganz. Emulsin spaltet in Galaktose und Rohrzucker ⁵⁾ . Durch Hefe gespalten und vergoren. ? Teilweise durch Invertin, sehr langsam durch Emulsin.
Gentianose	β -Glucosido-glucosido-fructosid	+ 33°	
Melzitose	Glucose + Glucose + Fructose	+ 94°	
Verbascose ⁴⁾	Glucose + Galaktose + Fructose	+ 169,9°	
Cellosyl-glucosyl-sulfid ²⁾	1-(1,4)Glucosyl-5(1,4)glucosyl-1(1,4)thioglucosid	- 46,7°	? ?
Cellosyl-glucosyl-selenid ³⁾	1-(1,4)Glucosyl-5(1,4)glucosyl-1(1,4)selenoglucosid	? ?	
Stachyose	Tetrasaccharide Fructose + Glucose + Galaktose + Galaktose	+ 148°	Durch Kefirlactase in Fructose und Mannitriose. Durch Emulsin Glucose abgespalten, doch keine Thio- resp. Selenoisotrehalose erhalten.
Dicellosylsulfid ²⁾	1-(1,4)Glucosyl-5(1,4)thio- resp. selenoglucosyl-1-(1,4)-5-Glucosyl-1-(1,4)glucosid	- 48,3°	
Dicellosylselenid ³⁾	1-(1,4)-5-Glucosyl-1-(1,4)glucosid	- 86,1°	

¹⁾ Schneider und Wrede: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 50, S. 793. 1917.

²⁾ Wrede: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 112, S. 1. 1920.

³⁾ Wrede: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 112, S. 1. 1920.

⁴⁾ Bourquet und Briedel: Comptes Rendus Bd. 151, S. 760. 1910.

⁵⁾ Neuberg: Biochem. Z. Bd. 3, S. 519. 1907.

Tabelle III. C. Amylosetyp.

Trivialname	Formulierung	Spez. Drehung
Diamylose ¹⁾	1,6-(1,4)-Glucosido-1,6-(1,4)-glucosid ²⁾	+ 136,6°
Isodiamylose ³⁾	?	+ 168,2°
Triamylose ¹⁾	?	+ 151,8°
Isotriamylose ³⁾	?	+ 173°
Trihexosan ⁴⁾	?	+ 162,2°
α -Tetra-amylose ⁵⁾	(Diamylose ²⁾	+ 138,6°
β -Hexa-amylose ⁵⁾	(Triamylose ²⁾	+ 157,9°
α -Hexa-amylose ⁶⁾	(Diamylose ³⁾	+ 139,2°

¹⁾ Pringsheim, H. und Langhans: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 45, S. 2533. 1912.

²⁾ Karrer und Smirnoff: Helvetica chim. acta Bd. 5, S. 187. 1922.

³⁾ Pringsheim, H. und Eissler: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2959. 1913.

⁴⁾ Pictet und Jahn: Helvetica chim. acta Bd. 5, S. 640. 1922.

⁵⁾ Scharfingger: Centralbl. f. Bakt., II. Abt., Bd. 14, S. 772. 1905.

⁶⁾ Pringsheim, H. und Persch: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1428. 1922.

Tabelle IV. D. Anhydrosetyp.

Trivialname	Formulierung	Spez. Drehung
Diglucon ¹⁾	{ 1-(1,4)-(3,6)-Anhydro-glucosido- 1-(1,4)-(3,6)-anhydroglucosid	— 214,1°
Isodiglucon ¹⁾		?
Glucosido-5-anhydromannose ²⁾	\langle 1,4)-Glucosido-5-(1,4)-(1,2)-anhydromannose	Nur als Zwischenprodukt gewonnen
α -Glucosyl-glucosan ³⁾	α -(1,4)-Glucosido-6-(1,4)-(1,2)-anhydroglucose	Nur als Zwischenprodukt gewonnen
Di-lävoglucosan ⁵⁾		+ 28,2
Diglucon ⁴⁾	2-(1,4)-Glucosido-2-(1,4)-glucosid?	+ 54,5°
Tetra-lävoglucosan ⁴⁾	(Glucosido-anhydroglucose ²⁾ ?	+ 85 bis 102°
Tetraglucon ⁴⁾	?	+ 82,8°
Hexa-lävoglucosan ⁵⁾		+ 94,1°
Octo-lävoglucosan ⁵⁾		+ 72,8°

¹⁾ Karrer, Widmer und Smirnoff: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 796. 1921.

²⁾ Bergmann und Schotte: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1564. 1921.

³⁾ Pictet: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 319. 1921.

⁴⁾ Pictet: Helvetica chim. acta Bd. 1, S. 226. 1918. Pictet, A. und J.: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 788. 1921. Pringsheim, H. und Schmalz: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 3001. 1922.

⁵⁾ Pictet und Ross: Comptes Rendus Bd. 174, S. 1113. 1922.

Die erste wichtige Feststellung Willstätters⁷¹⁾ über die Maltase betraf ihren Übergang in den wässrigen Auszug der

⁷¹⁾ Willstätter, Oppenheimer und Steibelt: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 110, S. 232. 1920.

Hefe, in welchem bisher zwar die Invertase, aber nicht die Maltase nachgewiesen werden konnte. Willstätter fand, daß kein Unterschied in der Exosmose zwischen Saccharase und Maltase vorhanden ist, sondern daß die Maltase durch eine enzymatische Säurebildung vernichtet wird, da zu beiden Seiten ihres Wirkungsoptimums bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration ein rapider Abfall der Wirkung vorhanden ist⁷²⁾. Durch die Beigabe entsprechender Mengen von Ammoniak läßt sich dieser Zerstörung vorbeugen und ein aktiver, wässriger Maltaseauszug gewinnen. Die genaue Messung der Kinetik derartiger Fermentspaltungen gestattete den Beweis, daß die α -Glucosidase und die Maltase nicht identische, sondern verschiedene Fermente sind⁷³⁾, daß sowohl die Maltose⁷⁴⁾ wie auch der Milchzucker⁷⁵⁾ von gewissen Hefen direkt vergoren werden können und daß fernerhin das Invertin und die Raffinase⁷⁶⁾ nicht, wie früher häufig angenommen, identische, sondern verschiedene Enzyme darstellen. Die Zahl der Polysaccharid hydrolysierenden Enzyme ist demnach größer als man annahm, wofür verschiedene Anhaltspunkte schon an derartigen Fermenten in Pilzpreßsäften geliefert werden konnten⁷⁷⁾; hier wurde auch gezeigt, daß eine direkte Assimilation von Rohrzucker und Milchzucker ohne die Anwesenheit der hydrolytischen Fermente durch Mycelpilze möglich ist.

Erst die weitere Entwicklung wird entscheiden können, wie ausgesprochen die Spezifität dieser Fermentklasse ist und ob wir für jedes Polysaccharid ein arteigenes Ferment annehmen müssen.

⁷²⁾ Vgl. Michaelis und Rona: Biochem. Z. Bd. 57, S. 70. 1913.

⁷³⁾ Willstätter und Steibelt: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 115, S. 199. 1921.

⁷⁴⁾ Willstätter und Steibelt: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 115, S. 211. 1921.

⁷⁵⁾ Willstätter und Oppenheimer: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 118, S. 168. 1922.

⁷⁶⁾ Willstätter und Kuhn: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 115, S. 180. 1921.

⁷⁷⁾ Pringsheim, H., und Zemplén: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 62, S. 367. 1909.

B. Polysaccharide zweiter Ordnung.

I. Cellulose: Vorkommen, Eigenschaften und chemischer Abbau.

Das gesamte Problem der Cellulosechemie wird grundlegend durch die neuerliche Feststellung beherrscht, daß die Cellulose an ihren natürlichen Lagerstätten in krystallinischer Form vorliegt. Diesen wichtigen Befund verdanken wir Herzog und Jancke¹⁾, gestützt auf die Berechnungen von Polanyi²⁾. Sie fanden, daß Baumwolle Interferenzen liefert, die dem rhombischen Krystallsystem und einem Achsenverhältnis: 0,6935 : 1 : 0,4467 entsprechen; genau dasselbe ergaben Ramie und Holzzellstoff. Auch die Aufnahmen von verholzter Cellulose, zerknüllter Jute und Lindenholzmehl gaben Bilder, die von denen der Cellulose nur innerhalb der Fehlergrenzen verschieden waren, während andererseits die von uns noch zu besprechende Viscose zwar von der Cellulose verschiedene Interferenzstreifen, aber immer noch Krystallstruktur beobachten ließ. Dagegen erwies sich Acetylcellulose als amorph. Auf die tiefergehenden Schlüsse, welche sich hieraus bezüglich des Aufbaues des Cellulosemoleküls ergaben³⁾, speziell auf die Wiederholung der Gruppe $(C_6H_{10}O_5)_4$ kommen wir im Schlußkapitel zurück.

Fast reine Cellulose ist die Baumwolle; sie besteht aus den Flughaaaren der Samen einiger Gossypinen-Arten. Andere Gespinnstfasern, wie die aus den Lein- und Hanfstengeln gewonnenen,

¹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 2162. 1921.

²⁾ Zeitschr. f. Physik Bd. 3, S. 343, 1920; Bd. 7, S. 149. 1921; Die Naturwissenschaften Bd. 9, S. 288. 1921.

³⁾ Herzog: Cellulosechemie Bd. 2, S. 101. 1921; Herzog und Jancke: Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 385. 1921.

bestehen aus den durch Kittsubstanzen zusammengehaltenen Bastzellen, welche durch einen Verrottungs- oder „Röstprozeß“ bakterieller Natur von den anhaftenden Gewebsteilen befreit worden sind. Meist ist die Cellulose jedoch von anderen hemicelluloseartigen Substanzen durchdrungen, mit denen zusammen sie eine beständige Rohfasser bildet, die häufig zudem noch, je nach dem Alter der Materialien, mehr oder weniger inkrustiert ist. Auf die Einzelheiten der Beziehung dieser Inkrusten, welche wir als Ligninsubstanzen bezeichnen, zur reinen Cellulose und zu den Hemicellulosen werden wir im 3. Kapitel einzugehen Gelegenheit haben. Hier genüge es zu erwähnen, daß diese Beimengungen durch chemische Prozesse, welche die sehr resistente Cellulose intakt lassen, entfernt werden können. Auf diese Weise gewinnt man den Holzzellstoff zur Papierfabrikation entweder nach dem Sulfit- oder dem Natronverfahren. Nach ersterem wird entrindetes und geschältes Holz zu Spänen zerkleinert, auf 140 bis 160° bei einem Druck von 4—6 Atmosphären 15—25 Stunden lang mit einer Calciumbisulfidlösung im Druckkocher erhitzt. Die Zusammensetzung der Lauge kann je nach Umständen wechseln. Momentan benutzt man Lauge von einem SO₂-Gehalt von etwa 4% und einem CaO-Gehalt von 1%. Nach dem zweiten Verfahren wird mit ca. 14proz. Ätznatronlösung 4—6 Stunden bei 6—8 Atmosphären gekocht; um die Cellulose für bessere Papiere zu gewinnen, muß der Zellstoff mit 12—18% Chlorkalk gebleicht werden. Natronzellstoff kann man ebenso aus Stroh herstellen.

Die Ablaugen der Sulfitcellulose-Fabrikation werden nach der Entfernung der freien schwefligen Säure durch Lüften auf einem Gradierwerk jetzt auch in Deutschland auf Spiritus vergoren. Die Ausbeute an Alkohol, bezogen auf Holztrockensubstanz, beträgt im praktischen Betriebe 11—17 l je Tonne. Es scheint, als ob bei der Sulfitzellstoff-Fabrikation vergärbarer Zucker aus den im Holz vorhandenen Hemicellulosen nicht in der gleichen Menge entsteht, wie nach dem später zu besprechenden Verfahren, das die Verzuckerung des Holzes zur Spiritusgewinnung zum Zwecke hat.

Reine Cellulose wird beim Erhitzen mit Wasser selbst unter Druck nicht angegriffen. Beim trockenen Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 140—150° und setzt sich dann unter Wärmeentwicklung fort. Bei der exothermisch verlaufenden trockenen Destillation gab Baumwolle: 38,82% Kohle, 10,35% CO₂, 0,17% Äthylen, 4,15% Kohlenoxyd, 0,27% Methan, 0,07% Aceton, 1,39% Essigsäure, 4,18% Teer und 34,52% Wasser und daneben 5,14% anderer organischer Substanz. Bekanntlich hat sich die trockene Destillation des Holzes zu einer Industrie ausgewachsen, die uns neben brennbaren Gasen und dem Holzteer Methylalkohol, Aceton und den Holzessig liefert, der selbst zum Teil aus der reinen Cellulose stammt.

Auf die Gewinnung des Lävoglucosans bei der Destillation der Cellulose im Vakuum⁴), wie auf die Konstitution dieses Körpers sind wir schon eingegangen⁵). Bei der Destillation von gewöhnlicher Glucose und Maltose wird es nicht oder nur in sehr geringer Menge gewonnen, wohingegen Karrer⁶) zeigen konnte, daß es aus β -Glucose in derselben Ausbeute wie aus Cellulose (und aus Stärke) erhalten wird. Da das Lävoglucosan durch die Einwirkung von Acetylchlorid in β -Acetochlorglucose übergeht⁷), ist seine Beziehung zur β -glucosidischen Anordnung seines Moleküls hergestellt, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß eine solche wenigstens teilweise in der Cellulose (und der Stärke) vorhanden ist. Aus der Beobachtung, daß bei der Destillation von Leinen, Hanf, Stroh, Holz und Holundermark weit weniger Lävoglucosan als aus Baumwolle gewonnen wird, hat Pictet⁸) die Annahme anderer Cellulosen mit weniger β -glucosidischen Bindungen in diesen Naturstoffen begründet. Es wäre wünschenswert, daß diese Resultate mit entsprechend gereinigten Cellulosen nachgeprüft würden, da sie den ersten experimentellen Beleg für das Vorkommen verschiedener Cellulosearten enthalten.

⁴) Pictet und Sarasin: *Helvetica chim. acta* Bd. 1, S. 87. 1918.

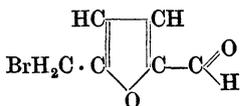
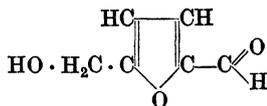
⁵) Vgl. S. 37.

⁶) *Helvetica chim. acta* Bd. 3, S. 258. 1920.

⁷) *Helvetica chim. acta* Bd. 3 S. 640. 1920.

⁸) *Bull. Soc. chim. France* [4] Bd. 27, S. 652. 1920.

Eine gewisse Analogie zur Abspaltung des Lävoglucosans aus Cellulose (und Stärke) liegt in der Bildung von Brommethylfurfurol, das beim Behandeln dieser Polysaccharide mit Bromwasserstoff in Gegenwart indifferenten Lösungsmittel, wie Chloroform, in 33proz. Ausbeute gebildet wird⁹⁾. Die Konstitution dieser Verbindung zeigt ihre nahe Beziehung zum Oxymethylfurfurol;

 ω -Brommethylfurfurol

Oxymethylfurfurol

welches aus der Bromverbindung durch Ersatz des Halogens durch Hydroxyl zu gewinnen ist und das man sich durch Abspaltung von drei Molekülen Wasser aus Hexosen entstanden denken kann. Man hat Grund anzunehmen, daß der Bildung des Brommethylfurfurols Spaltung in Glucose vorausgeht, wodurch die Reaktion für die Polysaccharide wesentlich an Interesse verliert. Da das Brommethylfurfurol nicht, wie man hätte erwarten können, aus dem Lävoglucosan zu erhalten war¹⁰⁾, wird die zwischen diesen beiden Stoffen vermutete Beziehung aufgehoben und die Bildung dieser Zerfallsprodukte des näheren Zusammenhangs mit dem Polysaccharidmolekül entkleidet, weshalb wir darauf nicht mehr zurückzukommen brauchen.

Die Cellulose ist in allen organischen und den allermeisten anorganischen Lösungsmitteln unlöslich; eine Ausnahme hiervon macht das sog. Schweizerische Reagens, eine Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak¹¹⁾, aus dem die Cellulose durch Säuren, wenn auch nicht in unveränderter Beschaffenheit, wieder ausgefällt werden kann. Diese Lösung spielt für die Herstellung der künstlichen Seide, der sog. Glanzstoffseide, eine große Rolle. Etwa 10% Cellulose enthaltende Lösungen werden nach dem Filtrieren bei 4 Atm. Druck durch feine Düsen gepreßt und dann

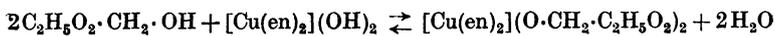
⁹⁾ Fenton und Gosling: J. chem. Soc. London Bd. 75, S. 423. 1899; Bd. 79, S. 361, 807. 1901.

¹⁰⁾ Pictet und Sarasin: Helvetica chim. acta Bd. 1, S. 96. 1918.

¹¹⁾ Vgl. H. Ost: Z. ang. Chem. Bd. 24, S. 1893. 1911.

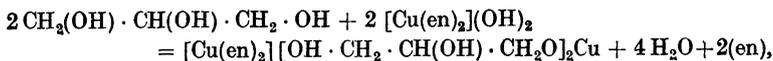
durch Säure- oder Alkalibäder zur Koagulation gebracht. Die so gewonnenen Fäden müssen bei 40°, am besten unter Streckung, getrocknet werden. Doch ist die Viscoseseide, auf die wir noch eingehen, heutzutage von weit größerer Bedeutung.

An Stelle des Ammoniaks kann man zur Herstellung des kupferhaltigen Lösungsmittels für Cellulose Äthylendiamin benutzen¹²⁾. Auf Grund dieser Beobachtung konnte Wilh. Traube¹³⁾ die lang vermißte Erklärung für die Lösung der Cellulose in Schweizers Reagens geben. Wenn eine mit Kupferhydroxyd gesättigte Äthylendiaminlösung, also eine Lösung der Base $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ — wobei en für Äthylendiamin steht — mit Glycerin versetzt wird, so erlangt sie die Fähigkeit, weitere, und zwar erhebliche Mengen Kupferhydroxyd aufzulösen. Diese Tatsache kann nur so erklärt werden, daß zwischen dem Kupfer-äthylendiamin-hydroxyd und Glycerin eine Alkoholat- bzw. Glyceratbildung eintritt. Im Sinne der folgenden Gleichung:



und daß dieses Glycerat mit Kupferhydroxyd reagiert, indem Kupfer den Wasserstoff einer noch freien Hydroxylgruppe des Glycerates ersetzt unter Bildung von Verbindungen wie: $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{O}]_2\text{Cu}$. In dieser letzten Verbindung ist also in verschiedener Weise gebundenes Kupfer enthalten: ein Teil als Bestandteil des stickstoffhaltigen Komplexes, der andere direkt komplex mit dem Glycerin-Rest verbunden.

Diese Komplexverbindung kann aus Glycerin und der Kupferbase auch unmittelbar entstehen nach der Gleichung:



wobei freies Äthylendiamin zurückgebildet wird. Als Beweis kann angeführt werden, daß die Gewinnung des Cupri-äthylendiamin-cupri-glycerates in festem Zustande gelang.

¹²⁾ Wilh. Traube: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 44, S. 3322. 1911.

¹³⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 3220. 1921; Bd. 55, S. 1899. 1922.

Da nun die Lösungen von Cellulose in Kupfer-äthylendiaminhydroxyd die Fähigkeit besitzen, weitere Mengen Kupfer aufzunehmen, was für Alkoholatlösungen anderer Polyhydroxylverbindungen, wie z. B. auch Mannit und Rohrzucker charakteristisch ist, so kann man die beim Glycerin festgelegten Reaktionen auf die Cellulose übertragen und ebenso auf ihre Kupferoxydammoniaklösungen anwenden; in letzterem Falle ist die Alkoholat bildende Base das Kupfer-ammoniak-hydroxyd $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Bei der Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak entsteht also nicht nur ein Cupritetrammin-Alkoholat, sondern alsbald auch die Cupriverbindung eines solchen. Hierdurch verschwindet das mit Ammoniak im Gleichgewicht stehende Kupfer-tetramminhydroxyd aus der Lösung und kann sich bei Zugabe von Kupferhydroxyd von neuem bilden, so daß aus zunächst nur geringe Mengen Kupfer enthaltenden Lösungen schließlich nicht nur an Kupfer, sondern auch an Cellulose reiche Lösungen erhalten werden können. Hierdurch wäre eine befriedigende Erklärung für die Aufnahme von Cellulose durch Schweizersche Lösung und die in der Technik bekannte Tatsache gegeben, daß konzentrierte Celluloselösungen nur durch wechselseitige Zufügung von Cellulose und Kupferhydroxyd zu einer Schweizerschen Lösung gewonnen werden können, die ursprünglich infolge ihres geringen Kupfergehaltes nur wenig Cellulose aufzulösen imstande war.

Dadurch erklärt sich auch die Tatsache, daß von den Elementen, die mit Ammoniak und dessen Substitutionsprodukten komplexe Kationen zu bilden vermögen, außer Kupfer vornehmlich Silber, Kobalt, Nickel, Zink und Kadmium, nur die Kupferlösungen Cellulose aufzunehmen imstande sind; denn nur dem Kupfer kommt außerdem die Eigenschaft zu, als Hydroxyd bei Gegenwart starker Basen von Polyhydroxylverbindungen gelöst zu werden.

Zu einer gleichlaufenden Auffassung sind soeben Heß und Messmer¹⁴⁾ gekommen.

¹⁴⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 2432. 1922.

Die Angabe von P. v. Weimarn¹⁵⁾, daß sich Cellulose durch konzentrierte, wässrige Lösungen von Salzen der Alkalien und Erdalkalien in gallertartige plastische Massen sowie in den Zustand kolloidaler Lösungen überführen läßt, ist von Herzog und Beck¹⁶⁾ nachgeprüft worden; sie fanden, daß die Löslichkeit der Cellulose eine Funktion der Hydratation der Ionen ist, aus denen sich das Salz zusammensetzt: je größer diese ist, desto größer ist die Löslichkeit. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt nach den Untersuchungen von Schweiger¹⁷⁾ auch die Acetylcellulose, was von praktischer Bedeutung werden kann.

Hydrat-, Hydro- und Oxycellulosen.

Verdünnten Säuren und Alkalien gegenüber ist die Cellulose verhältnismäßig beständig, d. h. sie wird von ihnen nicht gelöst. Jedoch tritt eine Veränderung der physikalischen Beschaffenheit ein: die mit Säuren behandelte Cellulose wird brüchig und leicht zerreibbar, die dem Einfluß von Alkalien ausgesetzte hingegen geschmeidiger und von erhöhtem Glanze. Man nennt die erste Art Hydrocellulose, und die zweite Hydratcellulose. Neben diesen beiden der Cellulose nahestehenden Derivaten unterscheidet man noch ein drittes, die Oxycellulose, welche aus Cellulose durch oxydierende Agentien, wie z. B. Chlorkalk, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd, erhalten wird. Allen drei Körperklassen, denn um solche und nicht um einheitliche Produkte kann es sich nur handeln, kommt technische Bedeutung zu. Die Umwandlung in die brüchige Hydrocellulose benutzt man bei dem sog. Carbonisierungsverfahren, um in alten Geweben Fasern von Cellulosecharakter, wie Baumwolle, Flachs, Hanf usw., von solchen mit Eiweißnatur, wie Wolle und Seide, zu trennen; die Behandlung mit Natronlauge spielt für die „Mercerisation“ der Faser eine große Rolle, während die Bildung der Oxycellulose eine beim Bleichen mit Verlusten verknüpfte unerwünschte Nebenerscheinung ist.

¹⁵⁾ Koll.-Ztschr. Bd. 11, S. 41. 1912.

¹⁶⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 111, S. 287. 1920.

¹⁷⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 117, S. 61. 1921.

Trotzdem die typischen Eigenschaften¹⁸⁾ dieser Stoffe etwas ineinander laufen, wie beifolgende Tabelle V zeigt, und verschiedene Bearbeiter ihren Beobachtungen eine recht wechselvolle Deutung gegeben haben, schlagen wir zur Charakterisierung der durch die Ausdrücke „Hydro-, Hydrat- und Oxy-“ angedeuteten Merkmale das folgende vor: als Hydratcellulose ist eine unter dem Einflusse von Alkalien verquollene Cellulose von vergrößerter Oberfläche zu verstehen, die nur physikalisch und nicht chemisch verändert ist. Sie zeigt erhöhte Hygroskopizität, erhöhtes Aufnahmevermögen für Farbstoffe und leichtere Hydrolysierbarkeit als gewöhnliche Cellulose, aber kein Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung. Demgegenüber weisen die Eigenschaften der Hydro- und Oxycellulosen darauf hin, daß hier schon ein tieferer Eingriff in das Molekül erfolgt ist. Bemerkenswert ist nun aber die Übereinstimmung der Hydro- und Oxycellulose in fast allen Eigenschaften, die für beide als charakteristisch gelten¹⁹⁾: sie reduzieren Fehlingsche Lösung, lösen sich teilweise in fixen Alkalien, färben sich dabei wie Zucker — im besonderen reduzierende Zucker — goldgelb, was auf die Bildung von Sacchariden zurückzuführen ist. Sie zeigen eine gegenüber der Cellulose vergrößerte Reaktionsfähigkeit bei der Hydrolyse und Acetylierung und sind durch erhöhte Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe ausgezeichnet. Beide geben beim Behandeln mit Ätzkalk in der Hitze Isosaccharinsäure, aus beiden läßt sich der reduzierende Anteil durch Kochen mit Fehlingscher Lösung herausnehmen und ein nicht reduzierender zurückgewinnen; von der Oxycellulose wird angegeben, daß sie mehr Sauerstoff enthalte als gewöhnliche Cellulose, während von der Hydrocellulose behauptet wird, sie enthielte mehr Wasser. Aber gewiß ist dies kaum ein Unterscheidungsmerkmal, denn die Elementaranalyse gestattet uns infolge ihrer Fehlerquellen bei dem großen Molekulargewicht der beiden Produkte zwar den erhöhten Sauerstoffgehalt, aber

¹⁸⁾ Gute Zusammenstellung der Eigenschaften von Hydro-, Hydrat- und Oxycellulose bei Zemplén in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. 4, S. 50. 1912.

¹⁹⁾ Vgl. Pringsheim, H.: Cellulosechemie Bd. 2, S. 57. 1921.

Tabelle V.

	Darstellung	Eigenschaften	Nachweis	Kupferzahl
Hydrocellulose ¹⁾	Mit 3 Proz. Schwefelsäure getränkte Baumwollcellulose wird bis a. 35—40% Flüssigkeit abgepreßt. Nach dem Trocknen an der Luft erhitzt man 8 bis 10 Stunden auf 35—40° oder 3 Stunden auf 70°. Dann auswaschen.	Soll chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, doch bei Bewahrung der Form der Faser. Sehr zerreiblich und weniger hygroskopisch als Cellulose.	Zersetzt Jodwasserstoff unter Jodausscheidung, wobei Braunfärbung eintritt. Beim Wasserzusatz Blaufärbung und bei Wasserüberschuß Entfärbung.	Gering, aber deutlich.
Oxycellulosen		Sind immer Gemische mit Hydrocellulose.	Goldgelbfärbung bei Erhitzen mit $\frac{n}{10}$ -Kalilauge. Ziehen Methyleneblau an und halten es gegen Wasser fest.	Rührt von der beigemischten Hydrocellulose her.
α -Oxy-cellulose	Durch Erhitzen mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure ²⁾ . Durch Behandeln mit Chlorkalk, Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Säure ³⁾ , mit Brom und Calciumcarbonat ⁴⁾ .	Schwer löslich in Alkalien, unlöslich in Ammoniak.		
β -Oxy-cellulose	Durch Erhitzen mit $2\frac{1}{2}$ Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 ⁵⁾ .	Löslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak.		
γ -Oxy-cellulose	Man erhitzt β -Oxycellulose zuerst mit 5 Proz. Schwefelsäure 1—3 Stunden und dann mit 10 Proz. Sodalösung 10—30 Min. auf 70—100°.	In frischem Zustande löslich in heißem Wasser, nicht in Alkalien und Ammoniak.		
Hydrat-cellulose	Durch Behandeln mit Natronlauge (Mercerisierung).	Hohe Hygroskopizität, die mit der Konzentration der Natronlauge wächst. Leichter löslich in Kupferoxydammoniak und Chlorzink als gew. Cellulose.	Mit Chlorzinkjodlösungen, die durch die Färbung den Grad der Hydratation anzeigen ⁶⁾ .	Hohe Hydrolysezahl.

¹⁾ Girard: Ann. de chim. et de physique [5] Bd. 24, S. 342. 1881. ²⁾ Muronow, Sack u. Tollens: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 34, S. 1427. 1901. ³⁾ Nastjukoff: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 33, S. 2237. 1900. ⁴⁾ C. v. Faber u. Tollens: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 32, S. 2589. 1899. ⁵⁾ Nastjukoff: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 34, S. 3589. 1901. ⁶⁾ Hübner: Chem.-Ztg., Bd. 32, S. 220. 1908.

nicht eine gleichzeitige Steigerung des Wasserstoffgehaltes festzulegen. Bleibt zum Schluß die Beobachtung, daß Oxycellulose bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol gibt wie Pentosen und nicht Oxymethylfurfurol, das aus Hexosen durch die Abspaltung von drei Molekülen Wasser hervorgeht. Die Ausbeute an Furfurol kann bei Oxycellulosen verschiedenen Ursprungs eine sehr wechselnde sein²⁰⁾.

Wie man sieht, handelt es sich also um zwei Körperklassen mit sehr nahe verwandten Eigenschaften. Wir werden im Schlußkapitel erörtern, wie wir uns die Bildung von Hydro- und Oxycellulose vorstellen: wir basieren unsere Anschauung auf die neueste Entwicklung der Polysaccharidchemie, die wir vorweg erläutern müssen. Hier wollen wir nur hervorheben, daß wir als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Oxycellulose von der Hydrocellulose für erstere das Vorhandensein von Carboxylgruppen im Verbands des Molekülkomplexes halten, die den Hydrocellulosen noch fehlen und die aus den frei gemachten, beiden Körperklassen reduzierende Eigenschaften verleihenden Aldehydgruppen entstanden sind. Offenbar verdankt dementsprechend die Oxycellulose ihre weit höhere Acidität als die Hydrocellulose²¹⁾ den Carboxylgruppen, deren Vorhandensein durch direkte Kohlensäureabspaltung bewiesen werden konnte²²⁾. Wir sehen also in diesen den Carboxylgehalt beweisenden Befunden das bis jetzt einzig verlässliche Unterscheidungsmerkmal zwischen Oxy- und Hydrocellulose, und wir hoffen, daß es nunmehr allgemein als solches anerkannt wird.

Eigenartig ist die Lösung der Cellulose in 30 proz. Wasserstoff-superoxyd bei langer Einwirkungsdauer²³⁾; daß es sich hier um eine reine Hydrolyse handelt, kann jedoch nicht angenommen werden: die Oxydation muß stark mitspielen, denn wir selbst konnten im Lösungsrückstand Glucose nicht in wahrnehmbarer Menge nachweisen. Das Hauptreaktionsprodukt dürfte Oxal-

²⁰⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei Heuser und Stöckigt: Cellulosechemie Bd. 3, S. 61. 1922.

²¹⁾ Schwalbe und Becker: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 545. 1921.

²²⁾ Heuser, Zellstoff und Papier Bd. 1, S. 248. 1921.

²³⁾ Haller, Textile Forschung Bd. 2, S. 79. 1921.

säure gewesen sein, die ja durch Verschmelzen von Holz mit Alkalien hergestellt wird. Man verwendet am besten ein Gemisch aus 40 Teilen Kali- und 60 Teilen Natronhydrat in der doppelten Menge des Holzes, aus dem man bei 240—250° bis 80% der Cellulose an Oxalsäure gewinnen kann.

Celluloseester²⁴⁾.

Bei der Bildung der sowohl für die Chemie der Cellulose wie für ihre technische Verwendung äußerst wichtigen Ester betätigt sich das Polysaccharid als Alkohol, wobei es auf jeden Glucoseresest drei Hydroxylgruppen zur Verfügung stellt. Diese werden der Reihe nach unter Wasseraustritt durch den Säurerest besetzt, wenn man die Cellulose mit den Säuren oder deren Anhydriden, öfters noch unter Zusatz von wasserabspaltenden Katalysatoren, zusammenbringt. Je milder man die Reaktion z. B. durch Kühlung gestaltet, um so weniger wird die Cellulose verändert; man gewinnt so hochmolekulare Produkte, deren technische Wichtigkeit im Gegensatz zu ihrer chemischen Durchsichtigkeit steht. Sie können uns daher nur vorübergehend beschäftigen, da wir auf die wissenschaftliche Klärung des Celluloseproblems ausgehen.

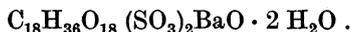
a) Schwefelsäureester der Cellulose.

Die Schwefelsäure wirkt auf die Cellulose esterifizierend, sobald ihre Konzentration Wasseranziehung aus der Umgebung bedingt. Löst man reine Cellulose in konz. Schwefelsäure auf, so kann man je nach der Dauer der Einwirkung mit Wasser höhere oder niedrigere Abbauprodukte der Cellulose ausfällen. In der Lösung sind Schwefelsäureester enthalten, welche Blondeau de Carolle²⁵⁾ näher untersucht hat. Nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat konnte er aus dem Filtrate vom Bariumsulfat die Bariumsalze der Cellulose-schwefelsäure je nach der Dauer der Einwirkung in verschiedener Zusammensetzung mit Alkohol ausfällen.

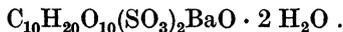
²⁴⁾ Eine ausführliche Würdigung findet sich bei Emil Heuser: Lehrbuch der Cellulosechemie. Berlin 1921, S. 29.

²⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. Bd. 52, S. 412. 1844.

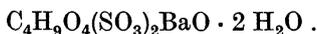
Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde erhalten:



Nach 12stündigem Stehen wurde erhalten:



Nach 24stündigem Stehen wurde erhalten:



Nach den Untersuchungen von Hoenig und Schubert²⁶⁾ ändert die Temperatur sehr wenig an der Zusammensetzung dieser Bariumsalze; dagegen wird die optische Drehung stark beeinflußt, und sie stieg bei einer Temperatur von 7° von $-3,65^\circ$ auf $+72,99^\circ$ bei 40°C . Die Ursache des Anstiegs und Wechsels dieser Drehung wird von uns später erörtert werden. Nach denselben Verfassern steigt bei Verlängerung der Einwirkungsdauer nicht nur die Drehung, sondern auch der Bariumgehalt.

Beim Kochen der Bariumsalze mit Wasser wird Bariumsulfat abgeschieden, und es werden Schwefelsäureester gebildet, die beim Kochen mit Alkohol alle Schwefelsäure als Äthylschwefelsäure verlieren und Dextrin von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ zurücklassen und welche, ebenso wie die Schwefelsäureester, bei steigender Temperatur vermehrte optische Drehung zeigen. Auf diese Dextrine kommen wir im 7. Kapitel zurück. Größere und besonders praktische Bedeutung haben die Schwefelsäureester der Cellulose nicht gewonnen.

b) Nitrocellulose.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose, gewinnt man die sog. Nitrocellulosen, welche von außerordentlicher, technischer Wichtigkeit sind.

Mit dünner Salpetersäure von 17—77% werden nur labile Nitrate erhalten, die die Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser wieder abspalten und unveränderte, nur etwas Hydrocellulose enthaltende Cellulose zurücklassen. Die Nitrierung wird erst möglich von der Konzentration der Salpetersäure an, welche

²⁶⁾ Monatsh. Chem. Bd. 6, S. 709. 1885.

ihrem Monohydrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, also von einer Konzentration von 77,8%.

Man hat verschiedene Nitrierstufen der Baumwollcellulose hergestellt, und man kann sie am besten klassifizieren, wenn man ihnen einen Grundkörper mit 24 Kohlenstoffatomen zugrunde legt; so erhält man mit der 77,8proz. Salpetersäure eine sog. Tetra-Nitrocellulose von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{16}(\text{NO}_3)_4$ mit 6,76% Stickstoff, während die höchste Nitrierstufe auf 24 Kohlenstoffatome 12 Salpetersäurereste und somit 14,14% Stickstoff enthält. Jedoch ist dieser hohe Stickstoffgehalt in der Praxis niemals ganz erreicht worden, die oberste Grenze war nicht ganz 14%, da das abgespaltene Wasser immer wieder im begrenzten Maße verseifend wirkt. Die höchsten Nitrierstufen stellt die als Sprengstoff außerordentlich wichtige Schießbaumwolle dar, während die weniger stark nitrierte Cellulose sich in Nitroglycerin in Form einer gallertartigen Masse, „der sog. Sprenggelatine“ löst, welche durch Initialzündung, z. B. mit Hilfe von Knallquecksilber, mit äußerster Heftigkeit explodiert. Die niedrigen Nitrierstufen der Baumwolle sind in einem Gemisch von Äther und Alkohol löslich und stellen so das Collodium dar, welches, in die Form feiner Fäden gebracht, mit Schwefelammonium zur Kunstseide denitriert werden kann.

c) Ester organischer Säuren.

Der wichtigste der Ester organischer Säuren der Cellulose ist der der Essigsäure²⁷⁾, und seine wichtigste Form der Darstellung ist die Behandlung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid, in Gegenwart von Eisessig oder verschiedener Katalysatoren; je nach der Einwirkungsdauer, der Art des Katalysators und der Reaktionstemperatur kann man verschiedene Ester und diesen entsprechend höhere oder niedrige Abbaustufen der Cellulose erreichen, bis schließlich als erstes einheitliches Produkt das Acetat eines Di-saccharids auftritt, welches man in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator erhält. Alle Celluloseacetate ent-

²⁷⁾ Vgl. Hägglund, Löfman und Färber: Cellulosechemie Bd. 3, S. 13. 1922.

halten mindestens drei Acetylreste auf einen Zuckerrest; es kommt ihnen also die Formel $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ zu, die je nach der Höhe des Abbaues mehr oder weniger polymerisiert ist; bei weiterem Abbau werden mehr Acetylreste aufgenommen, bis schließlich das Oktoacetat der Cellobiose und Pentacetylglucose gebildet wird. Damit steigt auch das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung, eine Erscheinung, auf deren Erklärung wir bei der Erörterung der Konstitution der Polysaccharide zurückkommen werden.

Die höhermolekularen Celluloseacetate, bei deren Gewinnung man als Katalysator entwässertes Natriumacetat oder Chlorzink anwendet, und die technisch vielfach dadurch hergestellt werden, daß man die Cellulose vorher in eine Hydrocellulose verwandelt, was alles in ein und derselben Reaktion geschehen kann, sind für die Herstellung von Films von Wichtigkeit geworden. Auch ihre Lösungen in Chloroform, Epichlorhydrin, Acetylentetrachlorid und anderen Lösungsmitteln kann man für die Herstellung von Kunstseiden benutzen, wenn man sie durch feine Düsen preßt und das Lösungsmittel zur Verdunstung bringt.

Uns muß vor allem das krystallinische Oktoacetat des Disaccharides interessieren, das selbst in krystallisierter Form gewonnen und Cellobiose genannt wurde²⁸⁾. Man gewinnt die Oktacetylcellobiose, wenn man Cellulose mit einem vorher unter Eiskühlung vermengten Gemisch von etwa 4 Teilen Essigsäureanhydrid und einem halben Teil konz. Schwefelsäure übergießt, die Temperatur unter gutem Schütteln auf 105° steigen läßt, und das nach dem Eingießen in Wasser ausfallende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Die Cellobiose erhält man aus dem Oktoacetat durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte und nachheriges Krystallisieren aus wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol.

Neben diesem Disaccharid ist neuestens aus dem ätherlöslichen Anteile der bei der Acetolyse der Cellulose entstehenden Acetate ein isomeres von niedrigerem Drehungsvermögen und geringerer Reduktionskraft (vgl. Tabelle I) als Cellobiose isoliert

²⁸⁾ Skraup und König: Monatsh. Chem. Bd. 22, S. 1011. 1901.

und Celloisobiose genannt worden²⁹). Sie wird ebenfalls von Hefe nicht vergoren und dürfte deshalb wohl zu den β -Glucosiden gehören; doch steht noch nicht fest, ob sie durch Emulsin gespalten wird. Von großem theoretischen Interesse wäre die Entscheidung der Frage, ob dieses neue Disaccharid eine ursprünglich in der Cellulose vorhandene Gruppierung der Glucosereste — wie sie für die Cellobiose durch den im nächsten Kapitel zu besprechenden Fermentspaltungsversuch der Cellulose bewiesen wurde — enthält, oder ob seine Bildung auf einen Umlagerungs- ja möglicherweise Reversionsvorgang zurückzuführen ist. Bisher wissen wir nur, daß sich die Celloisobiose über ihr Acetat leicht in Cellobiose umlagern läßt, während es noch nicht gelang, die letztere in die Isobiose zu verwandeln. Es hat also den Anschein, als wenn die Iso-Bindung wenigstens teilweise Ausgang der Cellobiosebindung wäre.

Der rein chemische Beweis, daß sich die Cellulose ausschließlich aus Cellobiose-Komplexen aufbaut, ist noch nicht gelungen; wir werden jedoch sehen, wie er aus dem Röntgendiagramm abgeleitet worden ist³⁰).

Sorgt man dafür, daß bei der Acetylierung die Temperatur nicht in die Höhe schnellt, und dehnt man die Dauer der Reaktion bei Zimmertemperatur entsprechend aus, so gewinnt man im Höchsthalle eine Ausbeute von 37—43% Cellobiose³¹). Dieser Befund ist vor kurzem zur Grundlage einer neuen Theorie über die Konstitution der Cellulose gemacht worden³²). Da nun aber bei der Acetolyse ein Teil der schon gebildeten Oktacetylcellobiose unter dem Einfluß des Acetylierungsgemisches steht, ehe es dem Reaktionsprodukt entzogen werden kann, weil sonst ungenügend gespaltene Dextrinacetate zurückbleiben, so erleidet sie selbst einen Abbau in Pentacetylglucose. Dadurch wird die Ausbeute

²⁹) Ost und Prosiegel: Z. angew. Chem. Bd. 32, S. 100. 1920. Prosiegel: Diss. Hannover 1920. Ost und Knoth: Cellulosechemie Bd. 3, S. 25. 1922.

³⁰) Herzog: Cellulosechemie Bd. 2, S. 101. 1921.

³¹) Schliemann: Liebigs Ann. Chem. Bd. 378, S. 366. 1911. Madsen: Diss. Hannover 1917.

³²) Hess und Wittelsbach: Z. El. Chem. Bd. 26, S. 232. 1920.

beträchtlich herabgesetzt: aus einer Versuchsreihe, die diese Spaltung durch vergleichende Ausbeute-Ermittlungen bei der Behandlung von Cellulose, Cellobiose und Oktacetylcellobiose mit dem Acetylierungsgemisch zu bestimmen suchte, wird auf einen Cellobiosegehalt von gegen 50% in der Cellulose geschlossen³³⁾, während Berechnungen der Ausbeute, die sich auf die Wahrscheinlichkeitslehre stützen und denen gleichfalls experimentelles Material über die Spaltung des Cellobioseacetates im Reaktionsverlauf zugrunde lagen³⁴⁾, zu der Annahme führten, daß die Cellulose zu mehr als 60% aus Cellobiose aufgebaut ist³⁵⁾.

Unter dem Einflusse von Acetyl bromid erfährt die Cellulose einen acetolytischen Abbau, wobei die Cellobiose in Gestalt von Acetobromcellobiose in Erscheinung tritt³⁶⁾. Die höchste Ausbeute hierbei war 20%; es entsteht gleichzeitig Acetobromglucose, deren Menge bei Anwendung einer Mischung aus Bromwasserstoff, Acetyl bromid und Eisessig sehr gesteigert ist, daneben entstehen gebromte Zucker, die weiterer Aufklärung bedürfen³⁷⁾.

Ganz anders soll der Abbau der Cellulose mit Acetylchlorid verlaufen. Hierbei wurde das Hexaacetat einer Anhydrobiose erhalten, die daraus durch Verseifung mit alkoholischem Kali als ein in Wasser unlösliches, dagegen in fixen Alkalien und Kupferoxydammoniak löslicher Körper gewonnen werden konnte. Daneben entsteht nach den bisherigen Angaben³⁸⁾ das Acetat einer Anhydroglucose. Diese Angaben, welche sich zum guten Teil auf elementaranalytische Belege an zweifelhaft krystallinischen Produkten stützen, bedürfen wegen ihrer außerordentlichen Wichtigkeit noch eingehender Nachprüfungen. Wir gehen auf alle diese Befunde im Schlußkapitel nochmals ein.

³³⁾ Karrer und Widmer: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 174. 1921.

³⁴⁾ Freudenberg: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 54, S. 767. 1921.

³⁵⁾ Vgl. die Erwiderung von Hess: *Z. angew. Chem.* Bd. 34, S. 449. 1921.

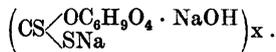
³⁶⁾ Karrer und Widmer: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 700. 1921.

³⁷⁾ Bergmann und Beck: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 54, S. 1574. 1921.

³⁸⁾ Hess: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 54, S. 2867. 1921.

d) Xanthogensäureester (Viscoseverfahren).

Ein weiterer Ester der Cellulose, welcher von theoretischer und praktischer Bedeutung ist, ist der der Xanthogensäure. Wenn man nach dem Vorschlage von Cross und Bevan³⁹⁾ Baumwollcellulose mit Ätznatron im Verhältnis des Äquivalentgewichtes und 30 bis 40 Molekülen Wasser zusammenknetet und dann mit 40 Gewichtsprozent der Cellulose an Schwefelkohlenstoff 3 Stunden in geschlossenen Gefäßen stehen läßt, so geht die Cellulose in Lösung und man erhält ein Cellulosexanthogenat, in dem der Celluloserest noch mit einem Molekül Natronlauge verkettet ist, von folgender Formel:



Für technische Zwecke wird dann mit so viel Wasser übergossen, daß der Ester damit bedeckt ist, worauf das Material einen Reifungsprozeß durchmacht, welcher bisher, wenn auch ohne genügenden Beweis, als eine Polymerisation angesprochen wurde. Es tritt hierbei allmählich eine Koagulation ein; wenn diese einen geeigneten Grad erreicht hat, was im Viscosimeter bestimmt werden kann, wird in ganz ähnlicher Weise, wie bei den vorher beschriebenen Celluloselösungen, durch feine Düsen gepreßt und in einem Säurebade unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, woraufhin die erhaltenen Fäden nach evtl. Bleichung versponnen werden. Neuestens gewinnt man nach diesem Verfahren die sog. Stapelfaser dadurch, daß man die Cellulosefäden in kürzere Stücke zerschneidet und dann wie Wolle oder Seide verspinn.

Aus der Viscose wird heutzutage die Hauptmenge der künstlichen Seide hergestellt. Da die Viscose das Hauptcharakteristicum hydratisierter Emulsoide, die hohe Viscosität in ausgesprochenem Maße zeigt, ist der ganze Prozeß der Herstellung der Viscoseseide von kolloidchemischen Phänomenen durchzogen. Das Altern und Reifen, bis die optimale Viscosität für den Spinnprozeß erreicht ist, wird durch mannigfaltige Zusätze beeinflusst,

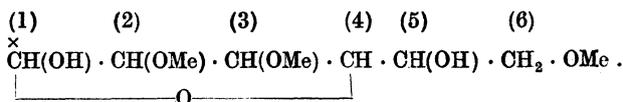
³⁹⁾ Researches on Cellulose Bd. 2, S. 93.

der zuerst flüssige Faden muß koaguliert, jedoch verhindert werden, daß die inneren Zustandsänderungen, welche diese Gele durchmachen, bis zum Brüchigwerden des Fadens führen.

Celluloseäther.

Die Verätherung der Cellulose kann in Gegenwart von Alkali unter dem Einflusse von Halogenalkylen oder Alkylschwefelsäure erfolgen. Man gewinnt auf diese Weise Produkte, in denen die Hydroxylgruppen der Cellulose wenigstens teilweise durch den Alkyloxydrest ersetzt sind und von denen einige schon technische Bedeutung an Stelle der Acetate gewonnen haben.

Uns müssen vornehmlich diejenigen Versuche interessieren, welche im Anschluß an die Methylierung der Disaccharide von der schottischen Schule zu dem Zweck unternommen wurden, aus den hydrolytischen Spaltungsprodukten der methylierten Cellulose Rückschlüsse auf deren Konstitution zu ziehen. Der erste Methylierungsversuch führte mit 15proz. Natronlauge und Dimethylsulfat in drei Phasen zu einem Produkt der Zusammensetzung $C_{24}H_{35}O_{15}(OMe)_5$ ⁴⁰⁾. Die zweite Versuchsreihe⁴¹⁾ gab infolge der Verwendung konzentrierterer Natronlauge etwas andere Resultate; im Hydrolysat konnte neben Mono- und Dimethylglucose oder einem Gemisch isomerer Produkte dieser Methylierungsstufen eine krystallisierte Trimethylglucose der folgenden Konstitution gefaßt werden⁴²⁾:



Es handelt sich also um dieselbe (1.4)2 · 3 · 6-Trimethylglucose, welche aus dem nicht glucosidischen Rest der Cellobiose durch Methylierung gewonnen wird, da, wie man sieht, die 5-Stellung, welche in der Cellobiose mit dem Glucosidorest verknüpft ist, frei geblieben ist. Durch sehr häufige 20fache wechselseitige

⁴⁰⁾ Denham und Woodhouse: J. chem. Soc. London Bd. 103, S. 1735. 1913.

⁴¹⁾ Dieselben: J. chem. Soc. London Bd. 105, S. 2357. 1914.

⁴²⁾ Dieselben: J. chem. Soc. London Bd. 111, S. 244. 1917.

Anwendung von Dimethylsulfat und Natronlauge konnte vor 2 Jahren⁴³⁾ die völlig methylierte Trimethyl-Cellulose gewonnen werden. Das Material bewahrte dabei noch seine Faserstruktur, so daß tiefere molekulare Veränderungen nicht angenommen zu werden brauchen. Bei der Hydrolyse wurde ausschließlich die 2·3·6-Trimethylglucose, keine isomere Trimethylglucose, noch niedriger oder höher methylierte Glucosen angetroffen.

Aus diesem experimentellen Befunde von grundlegender Bedeutung für die ganze Cellulosechemie konnten Schlüsse auf die Konstitution des verbreitetsten Polysaccharides gezogen werden⁴⁴⁾ auf die wir im Schlußkapitel zurückkommen werden.

Lösung der Cellulose durch Hydrolyse.

Verdünnte Säuren, selbst starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, wirken sogar beim Kochen nur wenig auf Cellulose ein. Jedoch ist bei den bisher in bezug auf diesen Punkt gemachten Feststellungen zu berücksichtigen, daß hierbei die Zerstörung des gebildeten Zuckers vielleicht nicht in genügender Weise beachtet worden ist. Naturgemäß läßt sich diese Art des Angriffs auf das Cellulosemolekül durch Temperatur- und Drucksteigerung vermehren, womit jedoch auch eine Verstärkung der Zuckerzersetzung Hand in Hand geht, denn die Zersetzung des Traubenzuckers wächst, wie besonders zu diesem Zwecke angestellte Versuche bewiesen haben, nicht nur bei zunehmender Einwirkung und steigendem Drucke, sondern auch bei wachsender Konzentration der Zuckerlösung. Dazu kommt, daß nach den Untersuchungen von Wohl und Blumrich⁴⁵⁾ nicht nur die schon gelösten Kohlenhydrate zu schwer hydrolysierbaren Reversionsprodukten zusammentreten, sondern daß das in noch weit höherem Maße in der Kolloidphase der Fall ist. Infolgedessen haben die Rückstände bei jeder eingreifenden Hydrolyse von

⁴³⁾ Denham: J. chem. Soc. London Bd. 119, S. 77. 1920.

⁴⁴⁾ Irvine und Hirst: J. chem. Soc. London Bd. 121, S. 1213 1922.
Irvine: Address to the British Association, Hull 1922.

⁴⁵⁾ Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 17. 1921.

Cellulose nicht die Natur unlöslicher Abbaudextrine, sondern von weit schwerer angreifbaren Reversionsdextrinen.

Trotz dieses ungünstigen Einflusses des Druckes auf die Zuckerausbeute ist die Technik nicht davor zurückgeschreckt, die bei einem solchen Verfahren gewinnbare Zuckerlösung auf Alkohol zu vergären. Naturgemäß kommt für technische Zwecke nicht reine Cellulose, sondern vornehmlich Holz in Frage, welches in Gestalt von Sägespänen angewandt wurde. Bedingung für das Gelingen der Aufschließung ist, daß man, um die Zuckerzerstörung nach Möglichkeit zu vermeiden, schnell auf Druck kommt und diesen nach Vollendung des Aufschließungsprozesses auch so rasch wie möglich wieder entlastet. Zum Zwecke einer besseren Durchmischung hat man in rotierenden Autoklaven gearbeitet und die Säure erst nachgepumpt, wenn der erwünschte Druck erreicht war. Am geeignetsten erwies sich ein Druck von 7 Atm. und eine Einwirkungsdauer von 20 Minuten, bei Innehaltung welcher Bedingungen man nach Überwindung gewisser Schwierigkeiten der Schwervergärbarkeit solcher Holzzuckerlaugen 8, ja 10 l Alkohol auf je 100 kg absolut trockenes Holz gewinnen soll.

Die Behauptung, daß Hydrat-, Hydro- und Oxycellulosen leichter zu Traubenzucker abgebaut werden können als gewöhnliche Cellulose, ist noch unbewiesen, da bisher immer nur ein höherer Gehalt der Lösung an reduzierender Substanz, aber keine Steigerung der Alkoholausbeute nachgewiesen wurde; dies kann jedoch auf die Bildung reduzierender Zwischenprodukte zurückgeführt werden. Beim Aufschluß von reiner Cellulose in Gestalt von Filtrierpapier wurde weniger vergärbarer Traubenzucker gewonnen als aus Sägespänen, trotzdem in letzteren ja nur ca. 50% Cellulose enthalten sind; man muß deshalb annehmen, daß die Hauptmenge des gärfähigen Zuckers aus leichter als Cellulose hydrolysierbaren Polysacchariden, die man Hexosane nennen würde, her stammt, da es bisher noch ungeklärt ist, warum bei einem derartigen Holzaufschluß nur ein Teil der Polysaccharide abgebaut wird, während der Rest auch dann unangegriffen bleibt, wenn man den festen Hydrolyserückstand mehrfach hintereinander demselben Aufschlußverfahren unterwirft. Man darf dem-

gegenüber nicht etwa einwenden, daß hierbei die Cellulose vollkommen zerstört worden sei: denn nach dem später zu schildern- den Verfahren zur quantitativen Verzuckerung konnte der Beweis erbracht werden, daß die Hauptmenge der nicht angegriffenen Cellulose noch im Rückstand vorhanden war.

Die große Mühe, die man auf dieses Druckverzuckerungsverfahren verwandte, konnte nicht hindern, daß die auf diesen Prozeß verwandten Unkosten vergeblich waren. Die Bewegung großer Massen, die ungenutzt miterhitzt werden mußten, um dann als wertloser Rückstand zurückzubleiben, der hohe Kohlenpreis und die gesteigerten Löhne haben dem Druckverfahren den Todesstoß versetzt; wie sich in Zukunft die Rentabilität der quantitativen Holzverzuckerungsverfahren gestalten wird, läßt sich heute nicht voraussehen.

Bis vor wenigen Jahren war die höchste Ausbeute an Traubenzucker erzielt worden, wenn man die Cellulose mit starker Schwefelsäure zuerst in ihre Schwefelsäureester überführte und die hierbei gebildeten Cellulosedextrine, nach dem Verdünnen mit Wasser, unter Druck hydrolysierte. So haben Ost und Wilkening⁴⁶⁾ bei der Einwirkung von 70 proz. Schwefelsäure und der Hydrolyse mit auf 2—3% verdünnter Schwefelsäure bei 120° 80—83% vergärbaren Zucker gewonnen. Bei dieser Methode, Cellulose quantitativ zu verzuckern, ist der Bedarf an Schwefelsäure groß; man verwandte ursprünglich die siebenfache Menge 70 proz. Schwefelsäure von Holz. Nach Patenten der Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof soll dadurch Säure eingespart werden, daß man eine energische mechanische Verknetung der Sägespäne mit der Säure vornimmt. Das schwierige Problem der Rückgewinnung der Säure soll nach dem Vorschlage von Wohl durch systematisches Osmosieren gelöst werden, wobei die Hauptmenge der Säure von den noch hochmolekularen kolloidalen Cellulosedextrinen getrennt und diese dann zu Zucker verkocht werden⁴⁷⁾.

Weiter in der quantitativen Verzuckerung der Cellulose sind

⁴⁶⁾ Chem.-Ztg. Bd. 35, S. 461. 1910.

⁴⁷⁾ Vgl. Wohl und Krull: Cellulosechemie Bd. 2, S. 1. 1921.

Willstätter und Zechmeister⁴⁸⁾ gelangt. Sie fanden im Verfolge einer Beobachtung von Béchamp⁴⁹⁾, daß konzentrierte Salzsäure, welche stärker ist als die bisher für solche Versuche angewandte, wenn sie ein spezifisches Gewicht von über 1,2 und einen Chlorwasserstoffgehalt von 40—42% hat, d. h. in der Eiskälte gesättigte Salzsäure, stark hydrolysierend auf Cellulose einwirkt. In einer Säure vom spezifischen Gewichte 1,209 kann man 12—13%, in einer solchen vom spezifischen Gewichte 1,212 bis 15% Cellulose unter Schütteln in Lösung bringen. Versetzt man in den ersten 30—45 Minuten mit Wasser, so fällt eine Art Cellulose (Cellulosedextrin) aus und das Filtrat wirkt auch nach dem Kochen nicht reduzierend auf Fehlingsche Lösung. Bei längerer Einwirkung schreitet jedoch der Abbauprozess mehr und mehr fort, so daß nach 22 Stunden beispielsweise 96,3% der theoretisch möglich erhaltbaren Glucosemenge nach der Methode der Polarisation und Reduktion aufgefunden werden konnten. Jedoch ist der endgültige Beweis, daß es sich hierbei ausschließlich um Glucose gehandelt hat, nicht erbracht; auch Reversionsprozesse mögen bei der Einwirkung der starken Säure eine Rolle spielen⁵⁰⁾. Trotz des großen Fortschrittes enthält also auch diese Arbeit nicht den endgültigen Nachweis, daß die Cellulose ausschließlich aus Glucosemolekülen aufgebaut ist.

So versuchten denn neuerdings Irvine und Soutar⁵¹⁾ das Problem über die Acetolyse zu lösen und den Zucker in Gestalt von Methylglucosid zur Wägung zu bringen; sie konnten so 85% der Theorie an Glucose fassen. Etwas über 90% gewann G. W. Monier-Williams⁵²⁾, als er mit 72proz. Schwefelsäure veresterte, dann die verdünnte Lösung 15 Stunden kochte und den von der Schwefelsäure befreiten Rückstand mit Methylalkohol auszog. Am weitesten in dieser Beweisführung sind schließlich Irvine und Hirst⁵³⁾ gelangt: als sie das Triacetat der Cellulose

⁴⁸⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2401. 1913.

⁴⁹⁾ Comptes Rendus Bd. 42, S. 1210, 1856; Bd. 51, S. 255. 1860.

⁵⁰⁾ Vgl. Ost: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2995. 1913.

⁵¹⁾ J. chem. Soc. London Bd. 117, S. 1489. 1920.

⁵²⁾ J. chem. Soc. London Bd. 119, S. 803. 1921.

⁵³⁾ J. chem. Soc. London Bd. 121, S. 1585. 1922.

mit methylalkoholischer Salzsäure zersetzten, gewannen sie mehr als 95% der theoretischen Ausbeute an kristallinischem und reinem Methylglucosid.

Die 41 proz. Salzsäure wirkt auch auf Cellulose ein, die in Naturprodukten mit anderen Polysacchariden und Inkrustations-substanzen vergemeinschaftet ist, wobei die Inkrusten in Gestalt eines unlöslichen Lignins zurückbleiben. Daraus ergeben sich zwei Gesichtspunkte: einmal eine Methode zur quantitativen Bestimmungen der Ligninsubstanzen im Holz und anderen cellulosehaltigen Materialien, auf die wir im 3. Kapitel noch eingehen werden, und fernerhin ein möglicher Weg zur quantitativen Verzuckerung, deren Wirtschaftlichkeit allerdings an die Wiedergewinnung der Salzsäure gebunden ist. Technische Versuche werden in dieser Richtung von der Th. Goldschmidt-Aktiengesellschaft in einer Versuchsfabrik in Mannheim-Rheinau unternommen; die Verdampfung geschieht im Vakuum, wobei die Wärme durch heißes Öl zugeführt wird, das den Zucker vor Zersetzung schützt. Über das praktische Ergebnis ist noch nichts in die Öffentlichkeit gedrungen.

II. Cellulose: Bakterieller Abbau und seine Rolle im Ackerboden.

Die Funktion, welche die Cellulose im Körper der Pflanzen zu vollziehen hat, und welche sich in mancher Hinsicht der der Knöchel im Körper der höheren Tiere vergleichen läßt, bringt es mit sich, daß sie gegen die Angriffe, die im gewöhnlichen Stoffwechsel vorkommen, widerstandsfähig sein muß. Ihrer schweren Angreifbarkeit durch chemische Agenzien entspricht auch eine bedeutende Widerstandskraft gegenüber den physiologisch wirksamen Angriffsmöglichkeiten. Bisher konnte der Beweis nicht erbracht werden, daß die Cellulose durch die Fermente des Körpers höherer Tiere und Pflanzen gelöst werden kann, und sie würde sich auf der Erdoberfläche anhäufen, wenn nicht gewissen niederen Organismen die Fähigkeit zur Cellulosezerstörung zukäme. Ihnen gelingt die Auflösung der Cellulose unter verschie-

denen Bedingungen der Außenwelt, bei Luftzutritt und bei Luftabschluß, bei niederer und bei höherer Temperatur, und mit ihrer Hilfe kann die Cellulose auch im Körper der Pflanzenfresser, wie wir im vierten Kapitel sehen werden, einer Ausnutzung als Nährstoff zugeführt werden.

Aber auch die Aufarbeitung durch Mikroorganismen steht in mancher Beziehung im Gegensatz zu der anderer, leichter löslicher organischer Substanzen. Denn die Schwerlöslichkeit bringt es mit sich, daß die Cellulose nicht wie andere Substanzen durch Verschwemmung auf geringe Konzentrationen verdünnt werden und in der Tiefe der Ackerkrume verschwinden kann, und daß die sie zersetzenden Mikroorganismen, ausschließlich in direkter Berührung mit diesem ihrem Nährmaterial zu gedeihen imstande sind. Daraus ergibt sich die fernere Schlußfolgerung, daß auch andere aus dem Abbau der Cellulose Nutzen ziehende Mikroorganismen, wenn sie nicht die Endprodukte, sondern die Zwischenprodukte des Abbaues der Cellulosezerseher ausnutzen, in direktem und stofflichem Zusammenhang mit dem in Frage stehenden Vorgang sich entwickeln müssen. Daß gerade ein derartiges Ineinandergreifen verschiedener Prozesse beim Zerfall der Cellulose eine Rolle spielt, wird aus mehreren im speziellen zu machenden Angaben noch hervorgehen.

Verschiedene Arten der Cellulose zersetzenden Mikroorganismen.

Eines der Characteristica biologischer Reaktionen im Gegensatze zu rein chemischen ist, daß sie sich, dem Bedürfnis der Lebewesen angepaßt, nahe dem Neutralpunkte der Lösungen vollziehen, daß die Grenze, in der sie nach der sauren oder alkalischen Richtung hiervon abweichen können, sehr eng gezogen ist. So steht es auch mit dem Abbau der Cellulose durch Mikroorganismen, der, meist durch Bakterien vollzogen, weit eher bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion denn bei saurer vor sich geht; deshalb bedarf es in den meisten Fällen des energischen Celluloseabbaues einer Neutralisation der als Endprodukte gebildeten

Säuren, die z. B. im Erdboden durch die in der Landwirtschaft häufig geübte Kalkung gefördert werden kann, während der Organismus des Wiederkäuers dasselbe durch den ständigen Zufluß des stark alkalischen Speichels zu dem speziell für die Cellulosegärung bestimmten Magen, dem Pansen, erreicht.

Bis jetzt können wir sechs verschiedene Arten der Cellulosezersetzung durch Mikroorganismen unterscheiden, die sich nach dem Bedürfnis der Temperatur, von niederen zu höheren Wärmegraden aufsteigend, wie folgt klassifizieren lassen:

1. Die Zersetzung der Cellulose durch Schimmelpilze, worunter wir hier mycelbildende Pilze verstehen wollen.
2. Die Zersetzung der Cellulose durch aerobe Bakterien.
3. Die Zersetzung der Cellulose durch Bakterien bei gleichzeitiger Denitrifikation des Salpeters.
4. Die Zersetzung der Cellulose durch die Methangärungs-bakterien.
5. Die Zersetzung der Cellulose durch die Wasserstoffgärungs-bakterien.
6. Die Zersetzung der Cellulose durch thermophile Bakterien.

Will man sich eine Mikroorganismenart, welche eine spezielle Eigenschaft besitzen soll, wie z. B. die, gerade die Cellulose zu zersetzen, isolieren, so bedient man sich zuerst der sog. Anhäufungsmethode, d. h. man schafft künstlich Bedingungen, welche vornehmlich denjenigen Mikroorganismen die Lebensmöglichkeit bieten, die die gewünschte und besondere Eigenschaft besitzen. Im gegebenen Falle würde man sich also eine Nährlösung herstellen, welche frei von anderer organischer Substanz ist und in der demnach die Cellulose als einzige Kohlenstoffquelle vorkommt. Beimpft man eine derartige Nährlösung, die naturgemäß auch noch eine Stickstoffquelle und die nötigen Nährsalze enthalten muß, mit irgendeinem Substrate, in dem man in der Natur Cellulosezersetzung zu vermuten Ursache hat, so gelingt es, gerade die gewünschten Mikroorganismen zur Entwicklung zu bringen. Man kann sie dann durch Überimpfung auf immer demselben Nährsubstrat in einem gewissen Reinheitsgrade anhäufen, der

zwar noch keine Garantie dafür bietet, daß etwa alle anderen Mikroorganismen unterdrückt und eine Reinkultur der Cellulosebakterien erzielt worden ist, der aber immerhin Nebenzersetzungen so ziemlich ausscheidet und als Hauptprozeß den des Celluloseabbaues erkennen läßt. Naturgemäß wäre es das Wünschenswerteste, von dieser vorgereinigten Kultur zu einer wirklichen Reinkultur der Cellulosezerersetzer fortzuschreiten; jedoch ist das mit Ausnahme der cellulosezersetzenden Schimmelpilze, welche im Gegensatz zu den celluloseabbauenden Bakterien auch auf Zuckerlösungen gedeihen, noch nicht gelungen, da Cellulose selbst als Reinkulturmedium ein sehr ungeeignetes Material ist.

Ein jeder hat schon mit einem Stecken in den Boden eines stagnierenden Gewässers hineingestochen und dabei die aufperlenden Gasblasen beobachtet, welche hiervon ihren Namen Sumpfgas erhalten haben. Sie verdanken, wie allgemein bekannt, ihre Entstehung einer Cellulosegärung: Zweige, Laub und ähnliches fein verteiltes Material wird unter dem Einflusse dieser Vergärung energisch verbrannt, während andererseits Baumstämme von einer genügenden Dicke an derselben Lagerstätte Jahrhunderte alt werden und bis zur Versteinerung ruhen können, ohne der Cellulosevergärung zu verfallen. Diese Gegenüberstellung soll unsere Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken, daß die mechanische Form bei der bakteriellen Vergärung der Cellulose eine wichtige Rolle spielt. Die Angriffskraft der in der Tiefe eines Teiches vorhandenen Infektionsmasse genügt, um den Bakterien das Einschleichen in das Laub und die Zweige zu ermöglichen, dem Baumstamme ist sie nicht gewachsen. Dem einzelnen Cellulosebakterium gegenüber, und von einem solchen müssen wir bei der Reinkultur doch ausgehen, verhält sich nun die isolierte Cellulosefaser, sei es als Baumwolle oder als Filtrierpapier, wie der Baumstamm im Teiche; es bringt nicht die nötige Fermentkraft mit, um sich die schwer lösliche Cellulose zu erschließen. So gelang es nach ausgedehnten Versuchen mit Frau Dr. Lichtenstein vom hiesigen physiologischen Institute, die wegen ihres negativen Ausfalles unveröffentlicht blieben, nicht, einzelne nach der Burrischen Tuschemethode ausgesonderte Cellulosebakterien auf Cellulose-

aufschwemmungen zur Gärung zu bringen. Der amerikanische Forscher Kellermann⁵⁴⁾ hat die Schwierigkeiten dadurch zu beheben versucht, daß er mit fein verteilter, z. B. aus Kupferoxydammoniak ausgefallter Cellulose arbeitete. Er stellt mit ihrer Hilfe Cellulose-Agarplatten her, auf denen er die mutmaßlichen Cellulosezer-setzer zum Wachstum gebracht haben will. Bei der Übertragung verwendet er jedoch Zuckerlösungen, auf denen nach alten Erfahrungen Cellulosebakterien überhaupt nicht gedeihen können. Der Beweis, daß die Kellermannschen Bakterien überhaupt imstande sind, Cellulose zu zerstören, wurde bisher nicht erbracht. Omelianski⁵⁵⁾ ist den Kellermannschen Behauptungen entgegengetreten, wir haben das gleiche bezüglich einer Arbeit von Löhnis und Loehhead⁵⁶⁾ getan⁵⁷⁾, worauf uns Herr Löhnis vor kurzem aus Washington eine Reihe der von ihm isolierten Cellulosebakterienkulturen übersandt hat, die jedoch bei unserer Prüfung nicht imstande waren, Cellulose anzugreifen.

Einen weiteren Vorschlag zur Gewinnung von Reinkulturen machte vor kurzem Gronewege⁵⁾: Er empfiehlt, mit Cellulosebakterien verwachsene Kulturen durch Schwemmen mit fließendem Wasser von der anders gearteten Mikroorganismenflora zu befreien und dann als Impfmateri-al zu benutzen. Bei den sonstigen zum Teil haltlosen Feststellungen, die Gronewege macht, müssen wir uns auch bezüglich dieser Lösung des sehr wichtigen Reinkulturproblems auf die Zukunft ver-trösten.

1. Cellulosezer-setzende Fadenpilze.

Wenn man nach dem Vorschlage von G. van Iterson⁵⁹⁾ Filtrierpapierscheiben mit einer durch einbasisches Kaliumphos-

⁵⁴⁾ Kellermann und Mc Beth: Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt., Bd. 34, S. 485. 1912. Kellermann, Mc Beth und Scales: ebenda Bd. 39, S. 502. 1913/14.

⁵⁵⁾ Ebenda Bd. 36, S. 472. 1913.

⁵⁶⁾ Ebenda Bd. 37, S. 490. 1913.

⁵⁷⁾ Pringsheim, H.: Angew. Botanik Bd. 2, S. 217. 1920.

⁵⁸⁾ Meddeelingen uit het Geneeskundig Laboratorium te Weltevreden [3] A 1920, Nr. 5, 67, S. 162.

⁵⁹⁾ G. van Iterson jr.: Verslagen der Koninglijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1903, Deel XI, p. 807; Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt., Bd. 11, S. 689. 1904.

phat ganz schwach sauren Nährsalzlösung angefeuchtet der Infektion durch die aus der Luft niederfallenden Sporen aussetzt und in feuchtem Zustande bei 24° hält, so beobachtet man nach 2—3 Wochen die Entwicklung einer sehr verschiedenartigen Pilzflora. Man kann sie auf Nährgelatine oder Nähragar übertragen und erhält so prächtige Kulturen zahlreicher Pilzformen, unter denen sich besonders schwarze Sporen bildende Arten durch üppiges Wachstum auszeichnen. Die systematische Bestimmung aller dieser Arten ist bisher nicht in Angriff genommen worden, jedoch vermag nach ausgedehnten eigenen Versuchen die Mehrzahl dieser die Cellulose nur im beschränkten Maße anzugreifen. Der Angriff der Cellulose ist bei ihnen nur wenig energisch, während sich andererseits unter ihnen solche vom Habitus des Holzschwammes vorfinden, die dann bald tiefgreifende Wirkungen auf die Cellulose entfalten. Sie gedeihen in einer für die Holzzersetzer charakteristischen Weise auch auf Papier, das äußerlich trocken aussieht, wobei feine Wassertröpfchen zwischen ihrem Mycel hervorquellen. Dieses Wasser sollen sie sich selbst aus der Cellulose abspalten. So gelingt es in der Tat, auch *Merulius*- und *Polyporus*arten, also die als Holzschwamm bezeichneten Formen, auf Filtrierpapier zum Wachstum zu bringen, wobei unter günstigen Versuchsbedingungen, die bei diesen empfindlichen Formen schwer zu fixieren sind, in einigen Wochen eine vollkommene Aufzehrung des Papiers erfolgen kann.

Über die Produkte des Stoffwechsels solcher Pilze bei der Cellulosezersetzung sind wir noch nicht unterrichtet; die Hauptprodukte dürften aber Wasser und Kohlensäure, also die Endprodukte einer kompletten Verbrennung, sein, welche bei dem hier geforderten völligen Luftzutritt stets der überwiegende Teil der Oxydationsprodukte durch Mycelpilze sind. Ein derartiger Zerfall der Cellulose spielt in die Zersetzung des Holzes in Gebäuden und im Walde hinein, er dürfte aber weniger Bedeutung für die Cellulosezersetzung im Boden haben, welche von den verschiedenen Arten von cellulosezersetzenden Bakterien in noch energischerer Weise übernommen wird.

2. Die Zersetzung der Cellulose durch aerobe Bakterien.

Um einen Zerfall der Cellulose durch luftbedürftige Bakterien einzuleiten, bedient man sich einer Aufschwemmung von Filtrierpapier in einer 1 cm Tiefe nicht überschreitenden, durch zwei-basisches Kaliumphosphat schwach alkalischen Nährlösung, die man mit Grabenmoder oder Erde beimpft. Van Iterson⁶⁰⁾ hat diese Arten von Bakterien morphologisch untersucht, während die Natur der bei diesem Zerfall gebildeten Körper noch ganz unerforscht ist. Man kann sich davon überzeugen, daß dieser Celluloseabbau schon bei Zimmertemperatur unter der Wirkung einer sehr verschiedenartig zusammengesetzten Mikroorganismenflora mit ziemlicher Schnelligkeit in Gang kommt und das Papier ohne sichtbare Gasabgabe in einen gelb- bis rotgefärbten Schleim zerfallen läßt, der mitunter durch das Auftreten von im Lichte grünen Organismen am Ende des Abbauprozesses die Färbung dieser Algen oder Flagellaten annimmt. Die Entwirrung der hierbei in Funktion tretenden Prozesse bedarf noch einer botanisch-systematischen Vorarbeit, auf der sich die chemische Präzisierung des Stoffumsatzes dieser Erscheinung aufbauen muß; fraglos muß auch dieser Prozeß in der Natur seine Bedeutung haben, wenn auch nicht die große der jetzt zu besprechenden Cellulosezersetzung unter Luftabschluß.

3. Die Zersetzung der Cellulose durch Bakterien bei gleichzeitiger Denitrifikation des Salpeters.

Wenn auch die Zersetzung der Cellulose durch denitrifizierende Bakterien unter Luftabschluß vor sich geht, so kann doch von einem wahrhaften anaeroben Prozeß keine Rede sein: denn der Vorgang stellt weit eher eine Übertragung des im Salpeter gebundenen Sauerstoffes auf das Kohlenwasserstoffmaterial der Cellulose als ein Leben ohne Sauerstoff dar. Bei der sich auf diese Weise vollziehenden Verbrennung der Cellulose wird die Energie frei, welche zur Reduktion des Salpeters zu freiem Stickstoff notwendig ist, ein Vorgang, der sich durch kräftiges Aufschäu-

⁶⁰⁾ Zentralbl. f. Bakt., II. Abt., Bd. 11, S. 689. 1904.

men der Nährlösung augenfällig kundgibt. Beimpft man eine Celluloseaufschwemmung in einer salpeterhaltigen Nährlösung mit Grabenmoder oder Erde, so tritt die Denitrifikation im Laufe einer Woche in Kraft; sie wird dann durch die infolge der Umwandlung des Salpeters in Carbonat einsetzende Alkalisierung gehemmt, was jedoch fraglos im Boden durch andere Prozesse, wie Säurebildung oder Adsorption, verhindert wird, soweit dies bei der großen Verdünnung überhaupt in Frage kommt.

Auf die Bedeutung der Cellulose als Energiematerial für die Denitrifikation werden wir im folgenden noch zu sprechen kommen; hier sei nur angeführt, daß auch die Stoffwechselprodukte dieses Vorganges noch nicht erforscht sind, jedenfalls dürften Kohlensäure und Wasser die Hauptprodukte des Abbaues sein.

4. Die Zersetzung der Cellulose durch Methanbakterien.

Jedermann kennt die sog. Sumpfgärung, die in stillstehenden Gewässern eine Rolle spielt und sich durch Aufsteigen von Blasen bemerkbar macht; das bei diesem Prozeß entweichende Gas stellt ein Gemisch von Kohlensäure und Sumpfgas dar und verdankt seine Entstehung der Cellulosezersetzung.

Beimpft man eine Celluloseaufschwemmung, welche an Stelle von Salpeter Ammonsalze oder organisch gebundenen Stickstoff in Form von Eiweißabbauprodukten enthält, in tiefer Schicht, z. B. in einer völlig gefüllten Flasche mit Grabenmoder, so setzt bei Temperaturen, die oberhalb 30° liegen, in kürzerer oder längerer Zeit, nach Maßgabe der zufälligen Zusammensetzung des Impfmateri als, meist aber nach drei Wochen energischer Cellulosezerfall unter starker Gasabgabe ein. Impft man aus dieser Celluloseaufschwemmung in eine von gleicher Zusammensetzung über und wiederholt man diese Überimpfung mehrere Male, so gelangt man, wie Omelianski⁶¹⁾ feststellte, zu einer reinen Methangärung, bei welcher neben Methan und Kohlensäure Fettsäuren, vornehmlich Buttersäure und daneben geringere Mengen von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure gebildet werden.

⁶¹⁾ Lafar: Handbuch der technischen Mikrobiologie Bd. 3, S. 245. Jena 1904/06.

So entstanden in einem von Omelianski untersuchten Falle 43,5% Kohlensäure, 6,5% Methan und 50% Fettsäuren. Naturgemäß wird der Zerfall der Cellulose durch die Säurebildung bald angehalten, wenn man nicht durch Zusatz von kohlensaurem Kalk für die Abstumpfung der Säuren sorgt. Aber auch dann verläuft der Abbau der Cellulose verhältnismäßig langsam, und es kann wochen-, ja monatelang dauern, bis 5 oder 10 g Filtrierpapier, in 1 Liter Nährflüssigkeit aufgeschwemmt, vollkommen gelöst sind.

5. Die Zersetzung der Cellulose durch die Wasserstoffgärungsbakterien.

Bei der eben geschilderten Zersetzung der Cellulose handelt es sich im Zustande der ersten Beimischung fast immer um eine Mischgärung von Methan und Wasserstoff bildenden, Cellulose zersetzenden Bakterien. Wie Omelianski angegeben hat, wird durch bloßes Überimpfen die Wasserstoffgärung unterdrückt, während man durch Erhitzen des Impfmateriäls während 10 Minuten auf 80° die resistenteren Wasserstoffgärungsbakterien begünstigen und durch mehrfache Wiederholung dieser Maßnahme vor der Überimpfung schließlich zu einer reinen Wasserstoffgärung gelangen kann. Bei dieser wird neben Kohlensäure nur Wasserstoff und kein Methan mehr gebildet, während sich das hierbei entstehende Fettsäuregemisch aus denselben Säuren zusammensetzt. In einem Falle wurden, wie wiederum Omelianski angibt, neben 4% Wasserstoff und 29% Kohlensäure 67% Fettsäuren gebildet. Naturgemäß kommt auch diese Gärung durch die Säurehäufung bald zum Stillstand, und auch in Gegenwart von kohlensaurem Kalk bedarf es zur Lösung der Cellulose einer längeren Zeit.

6. Die Zersetzung der Cellulose durch thermophile Bakterien.

Weit schneller gelingt die Lösung der Cellulose durch die thermophilen Cellulosezersehter, die man in der gleichen Nährlösung anhäufen kann, wenn man die Temperatur nicht zwischen

30 und 40°, sondern zwischen 55 und 60° hält. Macfayen und Blaxall⁶²⁾ haben diesen Vorgang, bei dem man in ebensoviel Tagen dasselbe wie bei den vorgenannten Gärungen in ebensoviel Wochen erreichen kann, näher untersucht; am besten impft man mit Pferde- oder Kuhmist, woraufhin schon nach drei Tagen eine energische Zersetzung eintritt. Bei dieser Gärung soll auch Methan entstehen können, während Pringsheim⁶³⁾ neben Kohlensäure nur Wasserstoff auffand; es wurden 45% Fettsäuren gebildet, die in diesem besonderen Falle keine Buttersäure, sondern nur Essigsäure und Ameisensäure, und zwar fünfmal soviel Essigsäure als Ameisensäure, enthielten.

Fermentativer Abbau der Cellulose⁶⁴⁾.

Bei dem bisher geschilderten Abbau der Cellulose handelt es sich nicht um einen rein fermentativen, d. h. um einen solchen, der ohne die Mitwirkung lebender Zellen vor sich geht, wenn auch anzunehmen ist, daß bei der Lösung der Cellulose die dem Körper der hierbei tätigen Mikroorganismen entstammenden Fermente wirksam sind. Von vornherein war es unter diesen Umständen nicht ohne weiteres klar, ob das große Molekül der Cellulose direkt in die genannten Abbauprodukte zerfällt, oder ob diesem Zerfall eine hydrolytische Spaltung vorausgeht, wie das bei sonstigen Gärungserscheinungen meist beobachtet worden war. Da nun, wie schon vorher bemerkt, bisher in der Natur noch kein celluloselösendes Ferment aufgefunden worden war, schien es das einzig Mögliche, nach der Cellulase bei den celluloselösenden Mikroorganismen zu suchen. Der Gedankengang, welcher ihrer Auffindung zugrunde lag, war nun der folgende:

Während nach allen bisherigen Erfahrungen die hydrolytischen Fermente durch Antiseptica in ihrer Wirkung nicht geschädigt oder jedenfalls nicht vollkommen gehemmt werden, wird die Wirkung der Buttersäure-Gärungsfermente durch Giftstoffe, welche

⁶²⁾ Transact. of the Jenner Instit. of Pevent. Med., Ser. II, S. 182. 1899.

⁶³⁾ Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt., Bd. 38, S. 513. 1913.

⁶⁴⁾ Pringsheim, H.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 78, S. 266. 1912.

die Mikroorganismen in kürzerer oder längerer Zeit zu töten imstande sind, schnell angehalten. Auf diese Weise mußte es deshalb gelingen, die im Körper der Cellulosebakterien vorhandenen Gärungsfermente abzutöten und die mutmaßlich vorhandenen Cellulosefermente so lange am Leben zu erhalten, bis ihre Wirkung auf die Cellulose durch die Isolierung der bei dem hydrolytischen Abbau sich bildenden Zwischenprodukte zu erkennen möglich war. Da es andererseits durch das enge Verwachsen der celluloselösenden Mikroorganismen mit diesem Polysaccharid aussichtslos erschien, eine Trennung dieser von der Cellulose auszuführen, so wurde der folgende Weg beschritten:

Nachdem man sich durch häufiges Überimpfen in den Besitz einer genügend vorgereinigten Cellulosebakterienkultur gesetzt hatte, wurde eine Cellulosegärung eingerichtet und abgewartet, bis sie in das Stadium ihrer höchsten Wirksamkeit getreten war, was durch energische Gasabgabe bemerkbar wurde. In diesem Zustande mußte der Zusatz eines geeigneten Antisepticums erfolgen, welches dazu geeignet war, nach kräftigem Umschütteln die Cellulosegärung ruckweise zum Stillstand zu bringen. Merkwürdigerweise erwies sich die Cellulosegärung verschiedenen antiseptischen Stoffen gegenüber außerordentlich resistent, so daß sie selbst nach längerem Schütteln, wenn auch nicht auf die Dauer, so doch vorübergehend, wieder in Gang kam, wodurch naturgemäß die selbst im besten Falle immer nur in geringer Menge angehäuften hydrolytischen Zwischenprodukte wiederum aus der Lösung verschwanden. Aus diesem Grunde erwiesen sich Toluol und Chloroform in den meisten Fällen als ungeeignet, ja die Gärung bestand selbst in 1 proz. Phenollösung noch in fast ungeschwächtem Maße fort. Hieraus konnte der Schluß gezogen werden, daß das celluloselösende Ferment gegen Antiseptica im Verhältnis zu anderen Fermenten außerordentlich widerstandsfähig ist. Die Schwierigkeit wurde schließlich dadurch überwunden, daß man für 2 Liter Gärflüssigkeit 1 g Jodoform in 50 ccm Aceton gelöst anwandte, und diese Lösung unter Schütteln in die stark gärende Cellulosekultur eingoß. Durch die Tatsache, daß die Lösung dann nach 24 Stunden Fehlingscher

Lösung gegenüber eine schwache Reduktion zeigte, konnte auf die Anwesenheit hydrolytischer Abbauprodukte geschlossen werden. Nachdem die Beobachtung gemacht war, daß die Reduktion der Fehlingschen Lösung sich nach 48 Stunden nicht mehr vermehrte, wurde zum Nachweis der hydrolytischen Abbauprodukte geschritten.

Es verstand sich von selbst, daß unter den geschilderten Umständen nur ein verhältnismäßig geringer Abbau der Cellulose möglich war, weshalb größere Mengen der Gärflüssigkeit durch Eindampfen zwecks Isolierung der Zwischenprodukte konzentriert werden mußten. Diese aber konnten dann immer noch nicht in Substanz, sondern nur in Gestalt eines Derivates ausgeschieden werden, welches sich zum Nachweis der Zucker, denn um solche konnte es sich ja nur handeln, schon immer gute Dienste geleistet hatte. Dieses Derivat mußten die Osazone der Zucker sein, welche aus ihnen beim Erwärmen mit Phenylhydrazin gewonnen werden können. Hier kam es dem Nachweis sehr zugute, daß das Osazon des Traubenzuckers in Wasser sehr schwer löslich ist, während die Osazone der Di-saccharide eine genügende Wasserlöslichkeit zeigen, um sie vom Glucosazon zu trennen.

Auf diese Weise ist es gelungen, den Nachweis zu führen, daß beim Abbau der Cellulose durch Mikroorganismen hydrolytische Abbauprodukte entstehen und daß hierbei neben dem Endprodukt der Hydrolyse, dem Traubenzucker, als Zwischenprodukt immer die Cellobiose gebildet wird, der wir schon beim chemischen Abbau der Cellulose begegnet sind. Hierdurch wurde zum ersten Male der endgültige Beweis für die Bedeutung dieser Di-saccharide im Celluloseabbau erbracht, der deshalb auf rein chemischer Grundlage nicht möglich war, weil bei der engerischen Reaktion der Acetolyse die Cellobiose immer nur ein Neben- oder Umlagerungsprodukt hätte sein können.

Interessant ist ferner, daß die hydrolytischen Abbauprodukte der Cellulose sowohl bei celluloselösenden Schimmelpilzen wie bei den denitrifizierenden, den Methangärungs-, den Wasserstoffgärungs- und den thermophilen Cellulosebakterien die gleichen waren. Am leichtesten ließ sich der Abbau bei den thermophilen

Cellulosebakterien nachweisen, weil hier die Anhäufung der Zwischenprodukte die stärkste war, was sich aus der verhältnismäßig großen Energie dieser Art des Cellulosezerfalls, die wir ja vorher schon geschildert haben, erklärt.

Das Temperaturoptimum der „Cellulase“ lag bei 46°, ihre Wirksamkeit ist jedoch über eine weite Temperaturspanne von 20—70° verteilt, so daß ihre Anspruchslosigkeit in dieser Richtung die der meisten anderen Fermente bei weitem übertrifft.

Naturgemäß muß beim Abbau der Cellulose neben der Cellulase das bekannte die Cellobiose in zwei Moleküle Traubenzucker spaltende Ferment, die Cellobiase, wirksam sein. Da nun die Tötungsgrenze dieses Ferments niedriger liegt, als die der Cellulase, so gelang es bei 67°, den fermentativen Abbau der Cellulose bei der Cellobiose anzuhalten, ohne daß gleichzeitig Traubenzucker gebildet wurde.

Der bakterielle Abbau der Cellulose in der Bedeutung für den Ackerboden.

Vor allen in die Erdkruste gelangenden organischen Substanzen ist die Cellulose durch die Masse ausgezeichnet. Schon aus diesem Grunde muß ihre Zersetzung in der Natur unser Interesse in hohem Maße in Anspruch nehmen. Es ist klar, daß der Abbau der Cellulose, für den, wie wir gesehen haben, ebenso wie für die weitere Verwendung aller anderen organischen Abfallstoffe im Kreislauf der Elemente durch die Mikroorganismen gesorgt wird, von eingreifender Bedeutung für die verschiedensten Umsetzungen im Boden sein muß. Denn diese Zersetzung wird auch die anderen Umsetzungen im Boden beeinflussen und im besonderen in den Stickstoffhaushalt der Natur eingreifen.

Bekanntlich bedarf der Acker, wenn er eine genügende Ernte tragen soll, bei intensiver Wirtschaft einer Düngung mit Kali, Phosphorsäure und Stickstoff.

Während nun Kali und Phosphorsäure, wenn sie als Düngemittel in den Boden gelangen, der Pflanze zugute kommen müssen, wenigstens so weit sie nicht durch Verschwemmung verlorengehen, ist der Stickstoff einer anderen Gefahr ausgesetzt. Im

Boden finden sich so gut wie immer denitrifizierende Bakterien, welche die Fähigkeit besitzen, den Salpeter zu freiem Stickstoff zu reduzieren, woraufhin er in die Atmosphäre entweichen und somit seiner nutzbringenden Wirkung entzogen werden kann.

Da nun im Boden auch die nitrifizierenden Bakterien ihre Tätigkeit entfalten, welche den in Form von Ammoniaksalzen, z. B. von Ammonsulfat in den Boden als Düngemittel gebrachten Stickstoff in Salpeter umwandeln, da andererseits auch der aus Tier- und Pflanzenresten als Eiweiß oder Eiweißabbauprodukte in den Boden gelangende Stickstoff zuerst in Ammoniumsalze umgewandelt wird, so kann schließlich der gesamte Stickstoffgehalt des Bodens in Salpeter umgewandelt werden. In dieser Form wird er am besten von den Pflanzen aufgenommen, andererseits aber auch den Gefahren der Denitrifikation ausgesetzt.

Zur Reduktion des Salpeters bedürfen die denitrifizierenden Bakterien nun der Zufuhr von Energie, und diese verschaffen sie sich, indem sie ein energiereiches organisches Material, wie z. B. den Zucker, verbrennen. Zucker jedoch und andere lösliche, für diesen Zweck ausnutzbare organische Substanz werden sich im Boden nur in verhältnismäßig geringer Menge ansammeln. Wir haben jedoch schon gesehen, daß auch die Cellulose denitrifizierenden Bakterien, welche das Polysaccharid hierbei zersetzen, als Energiematerial dienen kann. In der Tat beobachtet man, daß Boden, der einen genügenden Feuchtigkeitsgehalt besitzt, nach der Beigabe von Cellulose nur noch ein sehr geschwächtes Pflanzenwachstum gestattet.

Für den Stickstoffhaushalt des Bodens spielt nun aber ein anderes, dem vorgenannten konträres, Phänomen eine bedeutende Rolle: Wir meinen die Stickstoffassimilation, welche fast ausschließlich von Bakterien bewirkt wird. Schalten wir die in Symbiose mit den Leguminosen lebenden Knöllchenbakterien aus, so bedürfen die frei im Boden lebenden stickstoffbindenden Bakterien, um diese Funktion zu vollziehen, gleichfalls der Zufuhr von Energie. Diese kann ihnen wiederum durch die Verbrennung energiereicher organischer Substanz geliefert werden, wofür z. B. wieder löslicher Zucker in Frage kommt; aber für

den Zucker und ähnliche lösliche Substanzen gilt auch hier wieder das Vorgesagte, sie spielen ihrer Masse nach im Vergleich zur Cellulose nur eine untergeordnete Rolle.

Keine der bisher bekannt gewordenen Arten celluloselösender Bakterien besitzt die Fähigkeit, den atmosphärischen Stickstoff zu binden. Es ist jedoch gezeigt worden⁶⁵⁾, daß bei einer gleichzeitigen Beimpfung einer Celluloseaufschwemmung in stickstofffreier Nährlösung mit den Methan- oder Wasserstoffgärungsbakterien und stickstoffbindenden Bakterien eine Wirkung auf die Cellulose möglich ist, bei welcher die stickstoffbindenden Bakterien den celluloselösenden Bakterien die nötige Stickstoffversorgung bieten, während die celluloselösenden Bakterien den stickstoffbindenden Bakterien das nötige Energiematerial zur Verfügung stellen. Wir müssen uns im letzteren Falle vorstellen, daß sich die stickstoffbindenden Bakterien auf den intermediär durch die Cellulosebakterien gebildeten Zucker, dessen Entstehung wir beim fermentativen Abbau der Cellulose beschrieben haben, stürzen und ihn ihrerseits verbrennen, ehe er den Cellulosebakterien ganz zum Opfer fällt. Die Tatsache, daß sich an der Verbrennung der Cellulose in stickstofffreier oder stickstoffarmer Nährlösung mehrere Arten von Bakterien beteiligen, wirkt nun dahin, daß diese Verbrennung eine weit vollkommenere ist, als die der Cellulose durch die Cellulosebakterien bei genügender Stickstoffversorgung.

So wurden in einem Falle aus 20 g Cellulose durch die Methangärungsbakterien 10 g Fettsäure gebildet, während andererseits bei der gleichzeitigen Wirkung von Methangärungs- und stickstoffbindenden Bakterien nur 0,064 g Fettsäuren übrigblieben⁶⁶⁾. Die Folge dieser besseren Ausnutzung des Energiematerials ist nun auch eine bessere Verwertung der Cellulose für die Stickstoffbindung im Vergleich zu löslichen Kohlenhydraten, derart, daß auf die Einheit der energieliefernden Substanz bei dem un-

⁶⁵⁾ Pringsheim, H.: Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt., Bd. 23, S. 300. 1909; Bd. 26, S. 221. 1910.

⁶⁶⁾ Pringsheim, H.: Mitteilung der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft Jg. 1913, S. 26, 43.

löslichen Polysaccharid zwei- bis dreimal soviel Stickstoff gebunden wird wie bei löslichem Zucker.

Aus dem Gesagten geht demnach hervor, daß sich um die Cellulose im Erdboden zwei konkurrierende Prozesse bewerben, einerseits die gefahrvolle Denitrifikation und andererseits die nutzbringende Stickstoffbindung. Unter gewöhnlichen Verhältnissen besteht die Gefahr, daß die Denitrifikation besonders in der kälteren Jahreszeit, in der der Boden reichlicher mit Wasser durchtränkt zu sein pflegt, die Oberhand gewinnt. In interessanten Versuchen hat Alfred Koch⁶⁷⁾ zu zeigen vermocht, daß sich dieser gefahrvollen Wirkungsweise der Cellulose durch die Beimpfung des Bodens mit Mistbakterien entgegenarbeiten und auf diese Weise eine Stickstoffbindung in die Wege leiten läßt. Wir gewinnen durch diese Resultate einen neuen Beweis der großen Wichtigkeit der Düngung mit natürlichem Mist für den gedeihlichen Stickstoffumsatz unter Verwertung der in der Ackerkrume zurückbleibenden Pflanzenreste nach der Ernte bzw. bei der Mist- und Gründüngung. Von vornherein muß es merkwürdig erscheinen, daß eine Bakterienform, nämlich die Denitrifizieranten, so leicht in ihrer Wirksamkeit durch andere, nämlich die Mistbakterien, gehemmt werden kann. Bringt man aber eine stark gärende Mistkultur und eine in starker Wirkung befindliche denitrifizierende Cellulosekultur zusammen, so hören beide Prozesse auf. Sie müssen sich demnach gegenseitig schädigen, sich antagonistisch verhalten, wie man zu sagen pflegt, was bei Mikroorganismen häufig der Fall ist. Bemerkenswert ist des weiteren noch, daß man die cellulosezersetzenden Mistbakterien nicht mit Salpeter als Stickstoffquelle ernähren kann; diese Art von Bakterien lassen die Nitrate also unangegriffen, sie vermeiden es also, diese den Pflanzen am besten zugängliche Form des gebundenen Stickstoffs in Bindungen überzuführen, welche vom Eiweiß erst auf dem Umwege über das Ammoniak der Nitrifikation von neuem zugeführt werden müssen.

Bisher ist eine Ausnutzung der energischsten Form des Cellu-

⁶⁷⁾ Koch, Litzendorff, Krull und Alves, Journ. f. Landwirtschaft. Jg. 1907, S. 355.

losezersetzens, nämlich der thermophilen zur Stickstoffassimilation nicht Gegenstand der Untersuchung gewesen; sicher aber dürfte in der Natur auch in Kombination mit ihnen eine Stickstoffbindung möglich sein, da auch thermophile, Stickstoff assimilierende, Bakterien aufgefunden worden sind⁶⁸⁾.

Torf als Energiequelle für Stickstoff bindende Bakterien hat vor kurzem E. W. Schmidt empfohlen⁶⁹⁾.

Zu den Polysacchariden, und zwar zu denjenigen, die wir als Hemicellulosen bezeichnen und welche wir im 8. Kapitel behandeln werden, gehört auch das Agar - Agar, das in den Membranen der Rotalgen gestapelt wird. Es ist die stark quellbare Wandsubstanz dieser meerbewohnenden Organismen, von denen sie auf photosynthetischem Wege gewonnen und in den Küstenmeeren in ungeheuren Mengen abgelagert wird. Aber gerade bei dieser starken Produktion ist der Ursprung der hierzu für die Algen nötigen Stickstoffquelle noch nicht ganz aufgeklärt. Bedenkt man nun, daß stickstoffbindende Bakterien gerade auf Meeresalgen häufig gefunden werden, so liegt der Gedanke nahe, daß hier eine gegenseitige Unterstützung mithilft, bei welcher die Algen den Bakterien das Energiematerial und die Bakterien den Algen die nötige Stickstoffquelle zur Aufspeicherung des Agar liefern. Dieses Zusammenwirken kann aber nur durch agarlösende Organismen vermittelt werden; denn die Stickstoffbinder können das Agar nicht direkt ausnutzen und die agarlösenden Bakterien assimilieren keinen Stickstoff. Die Bedingung für die mögliche Beschaffung des den Meeresorganismen mangelnden Stickstoffs auf diese Weise ist also eine Ausnutzung des Agar als Energiequelle zur Stickstoffbindung durch das Zusammenleben agarlösender und stickstoffbindender Bakterien.

Einer Anhäufung des Agar im Ozean wird nun in der Tat durch das Vorkommen agarlösender Bakterien im Meere vorgebeugt⁷⁰⁾. Beim Abbau durch das hier wirksame, *Bacillus gela-*

⁶⁸⁾ Pringsheim, H.: Zentralbl. f. Bakteriologie, II. Abt., Bd. 31, S. 23. 1911.

⁶⁹⁾ Ebenda Bd. 52, S. 281. 1920.

⁷⁰⁾ Gran: Bergens Museum Aarburg [1902], Nr. 2.

ticus genannte Bacterium in Kombination mit stickstoffbindenden Bakterien wurde nun mit Agar als Energiequelle eine beträchtliche Stickstoffbildung beobachtet⁷¹⁾.

Wir sehen also, daß der Stickstoffhaushalt des Meeres ebenso wie der des Landes durch die Polysaccharide stark beeinflußt werden kann und daß die Rolle der Cellulose im Boden im Meere das Agar-Agar und ähnliche Substanzen spielen dürften.

III. Cellulose: Zusammensetzung inkrustenhaltiger Naturprodukte.

Die Cellulose findet sich als Gerüstsubstanz in allen mit einem Chlorophyllapparat ausgerüsteten Pflanzen; sie spielt dem Chitin einem noch zu behandelnden stickstoffhaltigen Polysaccharid gegenüber eine geringere Rolle bei anderen pflanzlichen Organismen, um schließlich im Tierreich ihre Funktion an die der Hauptsache nach aus anorganischem Material bestehenden Knochen abzugeben. Jedoch kommt die Cellulose, mit wenigen Ausnahmen, wie in der Baumwolle, nicht in reinem Zustande vor; in den für den Menschen wichtigsten Lagerstätten, im Holz, im Stroh, in den cellulosehaltigen Gräsern und anderen Futtermitteln findet sie sich immer vermischt mit einer geringen Menge Asche, einer wechselnden Menge von Harz und Wachs und stickstoffhaltiger Proteinsubstanz und enger gebunden an andersartige Polysaccharide, die wir Hemicellulosen nennen, und in denen die Pentosane vorherrschen. Dieses Polysaccharidgemisch ist ferner stets umhüllt von der Inkrustationssubstanz, welche wir kurzweg als Lignin bezeichnen und auf die wir eingehender zurückkommen werden. Bei der Analyse derartiger inkrustenhaltiger Naturprodukte bestimmen wir die Asche durch Veraschung, das Harz und Wachs als Ätherextrakt, die stickstoffhaltige Substanz als Protein aus dem Stickstoffwert multipliziert mit dem Faktor 6,25 und die Pentosane aus der Menge des bei der Destillation mit starker Salzsäure überdestillierenden Fur-

⁷¹⁾ Pringsheim, H. und E.: Zentralbl. f. Bakt., II. Abt., Bd. 26, S. 227. 1910.

furols, das wir nach der Methode von Tolle ns⁷²⁾ als Phlorogluzid zur Wägung bringen.

Der Gehalt cellulosehaltiger Naturprodukte an Cellulose ist in den meisten Fällen in der Vergangenheit nicht richtig angegeben worden, da die für die Bestimmung der Cellulose angewandten Methoden meist zu falschen Resultaten geführt haben. Ehe wir daher in die weitere Besprechung eintreten, müssen wir die wichtigen Cellulosebestimmungsmethoden erörtern und sofort hervorheben, daß eine Rohfaserbestimmungsmethode noch keine Cellulosebestimmungsmethode ist, da in der Rohfaser die Cellulose immer mit den Pentosanen vergesellschaftet ist. Ferner aber bietet die am häufigsten verwandte Methode zur Bestimmung der Rohfaser keinerlei Gewähr dafür, daß selbst die Inkrusten wirklich quantitativ entfernt werden.

Die große Zahl der in der Literatur angegebenen Cellulosebestimmungen beruht auf der sog. Weender Methode von Henneberg und Stohmann. Sie besteht darin, daß das zu untersuchende Material zuerst mit 1,5proz. Schwefelsäure gekocht und nach dem Auswaschen mit 1,5proz. Natronlauge gekocht und wieder ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man dann den Gehalt an Rohfaser. Diese Methode hat den Vorzug großer Einfachheit. Sie hat bisher bei allen Fütterungsversuchen, bei denen die Verdaulichkeit der Rohfaser bestimmt werden soll, Anwendung gefunden, und es ist fraglich, ob sie aus dieser gebieterrischen Stellung in Kürze wird verdrängt werden können; denn auf ihr beruhen die überaus zahlreichen und wertvollen Verdaulichkeitszahlen, welche die Grundlage für die von Kellner begründete Fütterungslehre rohfaserrhaltiger Materialien bilden. Ehe diese Methode für diesen Zweck durch eine andere ersetzt werden kann, müßte nicht nur eine annähernd ebenso einfache Cellulosebestimmungsmethode gefunden, sondern auch all die zahlreichen von Kellner und seinen Nachfolgern angestellten Fütterungsversuche müßten wiederholt und ihr Ergebnis auf eine exaktere Cellulosebestimmungsmethode aufgebaut werden. Damit wird es jedoch noch gute Wege haben: einmal kann die Forderung nach dem

⁷²⁾ Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. 2, S. 130. 1910.

Ersatz der Weender Methode durch eine genauere und auch nur annähernd so einfache vorläufig nicht erfüllt werden und fernerhin wird es unter allen Umständen schwer sein, die große Arbeit, die in den Kellnerschen Verdauungszahlen niedergelegt ist, in absehbarer Zeit noch einmal zu leisten.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn es sich um die rein analytische Bestimmung der Cellulose in rohfaserhaltigen Naturprodukten handelt. Hier darf die Weender Methode in Zukunft nicht mehr angewandt werden, denn sie erfüllt die Forderungen, die man an eine Cellulosebestimmungsmethode stellen darf, in keiner Weise. Vor allem wird ein beträchtlicher Teil der Cellulose zerstört, außerdem stellt die Weender Rohfaser durchaus keine reine Cellulose dar, sie enthält nicht nur einen beträchtlichen Anteil der in den Naturprodukten vorhandenen Pentosane, das sind bei der Hydrolyse Pentosen liefernde Hemicellulosen, sie ist auch keineswegs frei von den Inkrusten, die zu entfernen doch der erste und wesentlichste Zweck einer Cellulosebestimmungsmethode sein muß. So waren z. B. in einer Weender Rohfaser von Winterhalmstroh neben 5,1% Asche und 1,0% Rohprotein nur 72,5% Cellulose und noch 13,5% Pentosane und 7,9% Lignin vorhanden⁷³⁾.

Unter den verschiedenen neueren Cellulosebestimmungsmethoden ist die von König⁷⁴⁾ viel benutzt worden. Sie beruht auf der Erhitzung der zu untersuchenden Substanz in Glycerin, welches 2% konz. Schwefelsäure enthält, auf ungefähr 135°; hierbei gewinnt man in der Tat eine pentosanfreie Rohfaser, jedoch wird auch nach König keine reine Cellulose erhalten, denn es haftet ihr immer noch ein nicht unbeträchtlicher Teil der Inkrusten an. So enthielt eine Rohfaser nach König aus Winterhalmstroh 26% Lignin⁷³⁾.

Auch die Cellulosebestimmungsmethoden mit oxydierenden Agenzien, wie Bromwasser, Kaliumchlorat und Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure, führen nie direkt zu der Be-

⁷³⁾ Nach unveröffentlichten Bestimmungen.

⁷⁴⁾ Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 1906, S. 245.

stimmung der reinen Cellulose. Dasselbe läßt sich von dem Verfahren von Cross und Bevan⁷⁵⁾, das auf der wechselseitigen Behandlung des cellulosehaltigen Materials mit Chlor und Natronlauge beruht, sagen. Dieses Verfahren besitzt jedoch den großen Vorteil, daß es einerseits sehr schonend mit der Cellulose umgeht und sie eigentlich so gut wie gar nicht in Mitleidenschaft zieht, während andererseits alles Lignin entfernt wird. Man gewinnt auf diese Weise die sog. Cross-Rohfaser, welche neben Cellulose etwas Asche, einen Teil der Pentosane und evtl. geringe Mengen von Rohprotein enthält. Bestimmt man in ihr nun die Pentosane, die Asche und evtl. das Rohprotein und bringt die Summe dieser von der Cross-Rohfaser in Abzug, so gelangt man in der Tat praktisch zu der Menge der in dem ursprünglichen Material enthaltenen Cellulose⁷⁶⁾. Diese Methode ist naturgemäß etwas umständlich und zeitraubend, aber sie ist bisher die einzige verlässliche zur Bestimmung der Cellulose; nach ihr sind alle Cellulosebestimmungen ausgeführt worden, welche wir in nachstehendem angeben wollen, soweit etwas anderes nicht besonders hervorgehoben ist.

Bestimmt man in einem rohfaserhaltigen Material neben der Asche, dem Fett und dem Rohprotein die Cellulose und die Pentosane und zieht man die Summe dieser Prozentzahlen von 100% ab, so gelangt man im allgemeinen zu einer Differenzzahl, welche dem Ligningehalt entspricht. Direkt läßt sich das Lignin auf verschiedene Weise bestimmen: Einmal durch Behandlung des rohfaserhaltigen Materials in der Kälte mit hochprozentiger Salzsäure nach Willstätter⁷⁷⁾, durch Behandeln mit 1 proz. Salzsäure unter einem Druck von 6 Atmosphären⁷⁸⁾, mit 72 proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder auch mit gasförmiger Salzsäure⁷⁹⁾. Diese vier Methoden führen nach den Angaben von König und

⁷⁵⁾ Cross and Bevan: Cellulose, an outline of the Chemistry of the structural elements of plants. London 1903. S. 95.

⁷⁶⁾ Angegeben von Heuser und Sieber: Z. angew. Chem. Bd. 26, S. 801. 1913.

⁷⁷⁾ Vgl. I. Kapitel S. 71.

⁷⁸⁾ König und Rump: Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel Bd. 28, S. 177. 1914.

Becker⁷⁹⁾ zu übereinstimmenden Zahlen. Die im nachstehenden angegebenen Werte beruhen auf dem Willstätter-Verfahren⁸⁰⁾.

Auf die gelegentlich der Naturforscherversammlung in Leipzig eben vorgetragene Methode von Fingerling⁸¹⁾: hydrolytische Spaltung der Pentosen- und Ligninverbindungen, Ausziehen der Cellulose mit Schweizerschem Reagens und Fällen daraus mit Kohlensäure kann hier nur hingewiesen werden.

Mit Hilfe der hier geschilderten analytischen Methoden läßt sich im allgemeinen eine Gesamtanalyse rohfaserhaltiger Naturprodukte ausführen. Sollte die Summe der gefundenen Werte nicht 100% ergeben, sollte die Differenzzahl, von der wir vorher gesprochen haben, wesentlich größer sein als der Wert für Lignin, so kann das naturgemäß auf der Anwesenheit von Substanzen beruhen, welche nicht von den angewandten Analysenmethoden mitbestimmt werden. Vornehmlich kommen bei Naturprodukten hierfür die sog. Hexosane in Frage, d. h. leichter als Cellulose hydrolysierbare Polysaccharide, wie die Stärke, welche bei ihrer Aufspaltung nicht in Pentosen zerfallen und demnach nicht als Pentosane bestimmbar sind. Jedoch spielt dieser Fall für diejenigen Naturprodukte, die uns hier am meisten interessieren müssen, wie Holz und Stroh, keine bedeutende Rolle.

Wir geben zuerst die Analyse einiger Holzarten:

Tabelle VI.

Holzart	Protein	Harz und Wachs	Asche	Pentosane	Cellulose	Differenz	Lignin nach Willstätter
Tannenholz	0,76	1,08	0,64	9,98	58,07	29,47	33,12
Kiefernholz	0,79	1,81	0,51	5,26	60,50	31,13	34,10
Eichenholz	0,96	1,11	0,50	23,70	38,97	34,16	26,10
Buchenholz	0,95	0,94	0,59	27,00	49,70	20,82	22,5

⁷⁹⁾ Die Behandlung des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung. Veröffentlichung der Landwirtschaftskammer für die Provinz Westfalen. Heft 26. Münster i. W. 1918.

⁸⁰⁾ In der speziellen Ausführung von Semmler und Pringsheim: Landw. Versuchsstationen Jg. 1919, S. 85.

⁸¹⁾ Z. angew. Chem. Bd. 35, S. 597. 1922.

Auf andere Weise hat König⁸²⁾ die Analyse von Holzarten durchgeführt. Er bestimmt neben Wasser, Rohprotein, Ätherextrakt, Asche und Lignin gesondert die Hemicellulosen, und zwar dadurch, daß er das feingemahlene Material mit 0,4proz. Schwefelsäure 3—4 Stunden lang unter einem Überdrucke von etwa 4 Atmosphären erhitzt; in der Lösung bestimmt er einmal die Pentosane und ein anderes Mal den gärfähigen Zucker, aus dem er dann durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 die Hexosane errechnen will. All diese Werte zusammen von 100% abgezogen, ergeben ihm eine Differenz, welche er als rohe Cellulose bezeichnet. Zu dem Prozentgehalt an reiner Cellulose gelangt er von diesem Werte ausgehend dadurch, daß er die Menge der in Lösung gegangenen Pentosane von den Gesamtpentosanen subtrahiert und den kleinen verbleibenden Rest von der Rohcellulose abzieht.

Tabelle VII⁸¹⁾.

Holzart	Protein (N × 6,25)	Harz und Wachs	Asche	Gesamt- Pentosane	Hemicellulosen		Lignin	Cellulose	
					Hexosane	Pentosane		rohe*)	reine**)
1. Tannenholz H. . .	1,21	2,83	1,10	11,48	13,58	8,67	29,17	43,44	40,62
2. Tannenholz A. . .	1,21	1,71	0,42	11,63	13,00	9,74	27,98	45,95	44,06
3. Kiefernholz . . .	1,27	3,17	0,53	10,80	12,78	8,70	29,52	44,01	41,93
4. Birkenholz H. . .	1,29	2,47	0,68	25,86	4,61	23,20	23,27	44,52	41,85
5. Birkenholz A. . .	2,29	1,88	0,46	24,01	5,00	21,48	26,38	42,50	39,97
6. Pappelholz H. . .	1,39	2,66	0,84	22,71	2,60	15,36	22,45	54,71	47,36
7. Pappelholz A. . .	1,14	2,32	1,21	21,88	3,43	15,10	20,75	56,06	49,27
8. Buchenholz . . .	1,58	0,70	0,96	24,30	4,36	17,79	22,69	51,93	45,41
9. Eschenholz . . .	1,30	2,24	0,83	23,68	5,70	19,29	26,01	44,64	40,24
10. Weidenholz . . .	1,17	2,04	0,83	23,31	5,05	16,75	24,70	49,46	42,91
11. Erlenholz . . .	1,89	2,83	0,49	22,94	3,65	15,90	24,57	50,69	43,64

*) Cellulose und unlösliche Pentosane.

***) Cellulose, pentosanefrei.

Wie man sieht, ist das Verfahren von König noch umständlicher als das vorgenannte. Es hat ihm gegenüber einige Schwä-

⁸²⁾ König und Becker: l. c. und Z. angew. Chem. Bd. 32, S. 155. 1919.

chen, aber auch einige Vorzüge: König gelangt zu einer besonderen Bestimmung der Hexosane, d. h. eines in verdünnter Schwefelsäure löslichen Anteiles der Holzsubstanz, welcher gärbaren Zucker liefert. Die Hauptmenge dieser Substanz verbleibt nach der Chlorierungsmethode von Cross bei der Rohcellulose und wird mit als Cellulose bestimmt, während sie König in Abzug bringt und die wirkliche Cellulose als Orthocellulose bezeichnet. Dieser Unterschied könnte dadurch zum Ausgleich gebracht werden, daß man sich auf den Standpunkt stellt, in reiner Cellulose sei immer noch ein durch verdünnte Säuren leichter verzuckerbarer Anteil vorhanden. Jedenfalls ist die Königsche Ermittlung, daß in Nadelhölzern durchschnittlich 13% Hexosane vorhanden sind, insofern von großem Interesse, weil die Menge der aus Nadelholzsägemehl in der Holzspiritusindustrie zu erreichenden Alkoholausbeute von etwa 7—8 Litern je 100 kg Holztrockensubstanz ziemlich genau diesem Hexosangehalt entspricht, während andererseits aus Laubholz, für welches König einen Hexosangehalt von 3—6% angibt, nur weit weniger Alkohol zu erzielen ist⁸³). Man kann aber auch dieser Betrachtungsweise gegenüber zugunsten der ersten Analysenmethode schließlich den Einwand erheben, daß eben in den Nadelhölzern eine weit größere Menge leicht hydrolysierbarer Cellulose als in den Laubhölzern vorhanden ist.

Interessant ist, daß sich zwischen den Nadelholz- und den Laubholzarten noch andere Unterschiede geltend machen: so ist der Pentosangehalt der Nadelhölzer verhältnismäßig gering, etwa 10—12%, der der Laubhölzer weit höher, gegen 22—26%. Andererseits weisen die Laubhölzer einen niedrigen Ligningehalt von 20—26% gegenüber einem solchen von 28—29% bei den Nadelhölzern auf.

Auf die Zusammensetzung der in nachstehender Tabelle VIII zusammengestellten Analysen von Stroh, Heu und anderen landwirtschaftlich oder technisch interessanten Stoffen gehen wir gelegentlich der Besprechung der Verdaulichkeit im IV. Kapitel ein.

⁸³) Nach Beobachtungen im Betriebe der Holzspiritusfabrikation in Monheim i. Rh.

Tabelle VIII⁸⁴⁾.
In Prozenten der wasserfreien Substanz.

Material	Asche	Rohprotein	H ₂ O und Wachs	Pentosane	Cellulose	Differenz	Lignin nach Wills & Lütj	Stä kwert pro Doppelzentner
Winterhalmstroh	4,33	3,00	0,67	21,67	34,27	24,06	21,21	11,5
Sommerhalmstroh, Hafer .	4,81	4,70	2,02	21,33	35,43	19,71	20,40	20,7
Sommerhalmstroh, Gerste .	5,56	3,20	1,40	21,45	32,92	23,47	18,66	20,7
Maisstroh	6,15	3,50	0,77	23,54	30,56	23,48	15,13	20,3
Reisstroh	5,43	5,33	0,51	27,67	31,99	17,07	18,48	13,5
Schilfrohr	5,79	3,76	0,91	20,94	33,35	23,25	20,33	
Maiskolben	1,80	2,11	1,37	31,50	37,66	13,56	14,70	21,1
Heidemehl	5,40	5,57	7,57	9,28	24,16	36,02	36,17	33,7
Heu	6,05	9,31	2,00	13,52	28,50	28,62	28,25	31,0
Topinamburstengel	3,63	0,58	2,02	18,68	26,01	37,08	23,6	} 37,3
Topinamburlätter	22,69	8,58	0,55	9,28	17,78	29,12	26,8	
Wassergras	3,28	6,03	1,76	13,24	26,94	36,75	29,39	
Nesselstengel	4,14	2,61	1,12	15,34	43,14	21,65	22,53	
Flachsscheeben	1,11	0,00	0,84	15,80	34,18	36,07	25,87	

Die Inkrustationssubstanz.

Die Bezeichnung „inkrustierende Materie“ für die Verholzungssubstanz scheint zuerst von Payen⁸⁵⁾ gebraucht worden zu sein; später wurde nach dem Vorschlage von Decandolle von Schulze⁸⁶⁾ der Name Lignin in die Literatur eingeführt.

Physikalisch ist die Verholzung durch eine Abnahme der Elastizität und einer Zunahme der Festigkeit der Faser gekennzeichnet; gleichzeitig hört die Protoplasmatätigkeit auf, der Inhalt der Zelle verschwindet und die Gerüste von Zellwänden dienen von jetzt an als Kanäle für den Saftstrom. Dieser physiologischen Veränderung entspricht eine durchgreifende chemische, der Kohlenstoffgehalt des Holzes, welcher in reiner Cellulose etwa 44,5% beträgt, geht auf 50% herauf und es läßt sich ein beträchtlicher Methoxylgehalt nachweisen. Die Verholzung findet allem Anscheine nach vorzugsweise bei der Frühjahrs-Saftbildung statt.

⁸⁴⁾ Nach Semmler und Pringsheim⁸⁰⁾.
⁸⁵⁾ Annales des sciences naturelles 1839, 1840.
⁸⁶⁾ Chemisches Zentralbl. 1857, 321.

Man hat die Verholzung einerseits als einen zum Teil reversiblen zum Teil irreversiblen kolloidchemischen Adsorptionszustand⁸⁷⁾, andererseits als einen chemischen Veresterungsvorgang der Cellulose mit dem Lignin gedeutet⁸⁸⁾. Eine definitive Entscheidung dieser Frage ist zur Zeit unmöglich; auch müßte sie, wie wir sehen werden, nach dem heutigen Stande der Forschung etwas anders gestellt werden.

Seit Niederschrift der ersten Auflage ist das Inkrustationsgebiet zusammen mit den Polysacchariden modern geworden: eine ganze Reihe von Forschern haben ihm ihre Aufmerksamkeit gewidmet und den Versuch gemacht, in den Aufbau des Lignins durch die Ermittlung seiner Zusammensetzung einzudringen, andere zogen ihre Schlüsse aus der Analyse der bei Sulfitkochprozeß entstehenden Ligninsulfosäure und wieder andere versuchten einheitliche Abbauprodukte zu fassen, das Lignin wurde destilliert, oxydiert, methyliert, sein Molekül formuliert und diese Formulierung diskutiert und revidiert, bis schließlich das ganze Gebäude dieser Tätigkeit durch eine grundlegende Feststellung eingestürzt wurde, die aber immer nur den Anfang der Chemie dieses überaus wichtigen Stoffgemenges bedeutet. Doch glauben wir, von der Öffnung der Tür zur Ligninchemie ausgehend, einen klareren Weg zu weiteren wichtigen, offenbar nahe verwandten Substanzgruppen, wie den Huminstoffen und den Vertorfungssubstraten, vor uns zu sehen. Was wir hier in Kürze bringen werden, soll dementsprechend als vorbereitend gewertet werden.

Das Lignin wurde von den verschiedenen Untersuchern auf verschiedene Weise dargestellt; am häufigsten ist wohl der Rückstand verwandt worden, welcher nach der Verzuckerung mit hochprozentiger Salzsäure nach dem Verfahren von Willstätter hinterblieb; jedoch muß hierzu bemerkt werden, daß die so gewonnene, dunkel gefärbte Substanz ihre Acetylreste

⁸⁷⁾ Wislicenus und Kleinstück: Zeitschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide Bd. 6, S. 17, 87. 1910.

⁸⁸⁾ Hoppe-Seyler: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 13, S. 77. 1889. Lange: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 14, S. 217. 1890. Czapek: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 27, S. 156. 1899.

verloren hat, die ihr jedoch durch Acetylieren unter Rückbildung der helleren Farbe wiedergegeben werden können⁸⁹⁾. Andere haben mit dem Material gearbeitet, welches man durch Säurefällung aus einem Ätznatronaufschließungsverfahren von Holz oder vornehmlich Stroh gewinnen kann; schließlich hat man sich auch eine von Bühler gemachte Beobachtung, nach der das Lignin der pflanzlichen Faser durch siedendes Phenol⁹⁰⁾ entzogen werden kann, zunutze gemacht; doch dürfte das sog. „Phenollignin“ schon ein Phenolkondensationsprodukt sein⁹¹⁾.

Der Versuch, aus der Analysenzahl des Lignins eine Formel abzuleiten, ist häufig und mit wechselnden Ergebnissen unternommen worden. Beckmann, Liesche und Lehmann⁹²⁾ stellen 13 derartige Versuche zusammen, nach denen der Kohlenstoffgehalt zwischen C_{18} und C_{40} angegeben wird; wohl die verlässlichste und durch physikochemische Methoden begründete⁹³⁾ Analyse von Lignin aus Winterroggenstroh geben diese Autoren selbst: sie fanden entsprechend einem Gehalte von 40,4% C, 4,4% H und 15,2% O und gestützt auf ein Molekulargewicht von 764,6 eine Bruttoformel $C_{40}H_{44}O_{15}$, wobei der Verbindung das halbe Äquivalentgewicht, also eine Wertigkeit = 2, zukam. Der Methoxygehalt wurde im Mittel zu 15,81 gefunden.

Von einem gewissen Interesse ist vielleicht noch das Ligninchlorid, welches bei der Chlorierung inkrustenhaltiger Naturprodukte, wie sie für die Cellulosebestimmung angewandt wird (vgl. S. 92), entsteht. Es läßt sich durch Alkoholextraktion gewinnen und stellt eine gelblichbraune Substanz dar, der nach ihren Entdeckern⁹⁴⁾ die Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_9Cl_4$ zukommt.

Die meisten Forscher jedoch haben sich mit den Ligninsulfo-

⁸⁹⁾ Pringsheim, H. und Magnus, H.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 105, S. 179. 1919.

⁹⁰⁾ Vgl. Hochfelder: Diss. Techn. Hochschule München 1915.

⁹¹⁾ Jonas: Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 289. 1921.

⁹²⁾ Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 285. 1921.

⁹³⁾ Beckmann und Liesche: Biochem. Z. Bd. 121, S. 293. 1921.

⁹⁴⁾ Cross und Bevan: J. chem. Soc. London Bd. 38, S. 666. 1880. Researches on Cellulose Bd. 1, S. 95, 102. 1895. Vgl. auch Heuser und Sieber: Z. angew. Chem. Bd. 26, S. 801. 1913.

säuren beschäftigt. Wenn wir auch das Studium dieser infolge ihres großen technischen Anfalls gewiß wichtigen Verbindungen für durchaus lohnend halten, so glauben wir andererseits nicht, daß sich aus ihnen ein tieferer Einblick in das Ligninmolekül eröffnen wird. Wir erwähnen deshalb in Kürze, daß Hönig und Spitzer⁹⁵⁾ das Bariumsalz der Ligninsulfosäure durch fraktionierte Fällung zerlegen und dadurch den Beweis liefern konnten, daß hier keine einheitliche Substanz vorliegt. Eine umfangreiche Untersuchung über die durch Kochsalz aussalzbaren schwefelhaltigen Ligninsäuren liegt von Melander⁹⁶⁾, eine weitere über Ligninsulfosäure und Lignin von König⁹⁷⁾ vor; während bestritten wird, daß man aus Sulfitablauge Vanillin erhalten kann, darf der Beweis für die Bildung von Protocatechusäure aus Lignin wie aus Ligninsulfosäuren⁹⁸⁾ als erbracht angesehen werden.

Am meisten Anklang hat die von Klason⁹⁹⁾ gemachte Annahme, daß das Lignin ein Kondensationsprodukt von Coniferyl- und Oxy-Coniferylalkohol sei, gefunden. Klason hat nicht Anstand genommen, seine Theorie, durch welche er auch den Sulfitkochprozeß befriedigend erklären möchte¹⁰⁰⁾, in einer Ligninformel niederzuschlagen: die Bildung der Ligninsulfosäure sei auf keine andere Weise zu erklären, als daß sich im Lignin ein Acroleinkomplex $R \cdot CH = CH = CHO$ vorfände, aus dem in drei Reaktionsfolgen die Sulfosäure entstehen soll. Kurz darauf¹⁰¹⁾ geht Klason ohne Bezugnahme auf seine alten Anschauungen zu einer neuen über, derzufolge es ein α -Lignin, Acroleinlignin und ein β -Lignin, Carboxyllignin geben soll. Die Klason'schen Theorien sind nicht ohne Widerspruch geblieben; in überzeugender Weise sind ihm Fuchs¹⁰²⁾,

⁹⁵⁾ Monatsh. Chem. Bd. 39, S. 1. 1917.

⁹⁶⁾ Cellulosechemie Bd. 2, S. 41, 69. 1921.

⁹⁷⁾ Cellulosechemie Bd. 2, S. 93, 103. 1921.

⁹⁸⁾ Hönig und Fuchs: Monatsh. Chem. Bd. 40, S. 341. 1919.

⁹⁹⁾ Chem. Zusammensetzung des Fichtenholzes. Berlin 1912. S. 24.

¹⁰⁰⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 707. 1920.

¹⁰¹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 1864. 1920.

¹⁰²⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 484. 1921.

Jonas⁹¹⁾ und Hintikka¹⁰³⁾ entgegengetreten, und neuestens hat sich ihnen Willstätter¹⁰⁴⁾ angeschlossen.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß sich Heuser, Schmitt und Gunkel¹⁰⁵⁾ mit der Methylierung, Heuser, Roesch und Gunkel¹⁰⁶⁾, wie Paschke¹⁰⁷⁾ mit einigen Derivaten des Strohlignins und Astrid-Cleve v. Euler¹⁰⁸⁾ mit den dem Lignin nahestehenden Harzen und Gerbsäuren der Fichtennadeln beschäftigt hat.

Nach allen diesen Untersuchungen läßt sich die Kenntnis über das Lignin mit Fuchs¹⁰²⁾ folgendermaßen zusammenfassen: „Die Ligninkörper sind zwar nicht einheitlich, wahrscheinlich aber ist ihre Komplexität eine ähnliche wie etwa bei hochmolekularen Eiweißkörpern oder Kohlenhydraten. Unter ihren Bausteinen sind Phenole nachgewiesen; sie enthalten Methoxyl-, Acetyl-, Hydroxyl-, Carbonylgruppen, ferner doppelte Bindungen. Über die Hauptmasse des Ligninmoleküls und über seine Bauverhältnisse wissen wir jedoch nur sehr wenig.“

Grundlegend für die chemische Aufklärung der Inkrustations- substanz werden die seit einem Jahr von Erich Schmidt gemachten Beobachtungen bleiben: er fand¹⁰⁹⁾ im Chlordioxyd ein spezifisch auf das Lignin wirkendes Reagens, welches die pflanzliche Skelettsubstanz unangegriffen läßt. Als Lignin wird von ihm der vom Chlordioxyd angreifbare Holzbestandteil definiert. Dieser Holzbestandteil wird nach der Vorbehandlung in dem schwach alkalisch, wirkenden Natriumsulfit löslich und zwar sind dafür verhältnismäßig geringe Chlordioxydmengen, z. B. 13,5% vom harzfreien Holze notwendig.

Noch wesentlich wichtiger jedoch als diese Feststellungen, welche die erste Reindarstellung der pflanzlichen Skelettsub-

¹⁰³⁾ Cellulosechemie Bd. 2, S. 63. 1921.

¹⁰⁴⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 2637. 1922.

¹⁰⁵⁾ Cellulosechemie Bd. 2, S. 81. 1921.

¹⁰⁶⁾ Cellulosechemie Bd. 2, S. 13. 1921.

¹⁰⁷⁾ Cellulosechemie Bd. 3, S. 19. 1922.

¹⁰⁸⁾ Cellulosechemie Bd. 2, S. 128. 1921; Bd. 3, S. 1. 1922.

¹⁰⁹⁾ Schmidt, E. und Graumann, E.: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1860. 1921.

Die Inkrustationssubstanz.

stanz ermöglichten und die nebenbei auch den Nachweis einer Inkrustierung von tierischen Eiweißskelettsubstanzen erbrachten¹¹⁰), ist nun der weiterhin erbrachte Beweis¹¹¹), daß das Lignin aus zwei heterogenen Bestandteilen, nämlich aus alkoholunlöslichen pentosenhaltigen Polysacchariden und einem alkohollöslichen Anteil besteht. Dieser letztere verhindert die Hydrolyse der Ligninsubstanz; er ist es, der spezifisch mit dem Chlordioxyd reagiert und daraufhin in alkalilösliche Form übergeht. Dadurch werden die von ihm vorher umhüllten Pentosane freigelegt und in wasserlösliche Form übergeführt. Es handelt sich hier also um anders geartete Pentosane als die unlöslichen mit der Skelettsubstanz verbundenen, und wir wissen zur Zeit nicht, welcher genetische Zusammenhang zwischen diesen Polysacchariden aus Zuckern der 5-Kohlenstoffkette besteht.

Da die Annahme zu machen ist, daß der durch Chlordioxyd alkalilöslich werdende Ligninanteil nicht aliphatischer Natur ist, so besteht demnach die Inkrustationssubstanz aus Bestandteilen, die chemisch zu ganz verschiedenen Körperklassen gehören. Deshalb wird es in Zukunft empfehlenswert sein, den Chemismus dieser beiden Ligninkomponenten, aber voneinander getrennt, zu ergründen.

So sehen wir, daß die Ligninchemie in ein neues Fahrwasser geleitet wurde, aus dem sich zwei Ströme abzweigen, deren Mündung wir noch nicht voraussehen können.

Eine wichtige Stütze erfahren die Ergebnisse von E. Schmidt durch die neusten Reduktionsversuche von Lignin und von Kohlenhydraten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor durch Willstätter und Kalb¹⁰⁴). Diese Forscher folgern, daß das gleichartige Verhalten dieser Stoffe mit ihrem nahen konstitutionellen Zusammenhang wohl vereinbar ist und sogar entschieden für ihn spricht. Bei Anwendung der Jodwasserstoffsäure unter Druck wurde als Endprodukt der Reaktion ein Kohlenwasserstoff-

¹¹⁰) Schmidt, E. und Braunsdorf: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1529. 1922.

¹¹¹) Schmidt, E., Geissler und Arndt: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 56, S. 22. 1922

gemisch erhalten, dessen Zusammensetzung sich einem Mittelwert von der Formel $\text{CH}_{1,6}$ nähert. Bemerkenswert war die Beobachtung, daß Lignin, huminartige Substanz und auch Cellulose die hochmolekularen Reduktionsprodukte reichlicher liefern als einfache Glucose.

In neuerer Zeit ist die Entstehung der Kohle mit dem Lignin verknüpft worden. Franz Fischer und Schrader¹¹²⁾ und Fr. Fischer¹¹³⁾ vertreten die Ansicht, daß die Kohle aus ihm und nicht aus der Cellulose der Pflanzen entstehe, und daß sich das Lignin mit zunehmendem Alter des Torfes anreichere; sie geben ferner an, daß das Lignin nach ihren Druckoxydationen aromatischen Charakter besitze. Dieser Auffassung sind Klever¹¹⁴⁾ und Jonas¹¹⁵⁾ entgegengetreten. Wenn es auch richtig ist, daß das Lignin im Vergleiche zur Cellulose eine viel größere chemische und biochemische Widerstandskraft besitzt, wenn wir auch den bakteriellen Zerfall der Cellulose leicht vorführen können, während uns eine Ligninvergärung noch unbekannt ist, so müßte die Lignintheorie Franz Fischers zum mindesten modifiziert werden, nachdem wir nun wissen, daß der Hauptbestandteil der Inkrustationssubstanz seinerseits einen Kohlenhydratkomplex darstellt.

IV. Verdaulichkeit und Verdaulichmachung cellulosehaltiger Naturprodukte.

Wir haben hervorgehoben¹¹⁶⁾, daß im tierischen Organismus bisher keine cellulosespaltenden Fermente aufgefunden werden konnten; es sind vielmehr die im Darm der Tiere lebenden Cellulosebakterien, welche auch hier den Celluloseabbau besorgen. Als celluloseverdauende Tiere kommen besonders die Wiederkäuer in Frage, welche in ihrem Pansen ein spezielles Organ für die Cellulosevergärung und -verdauung besitzen, daneben aber

¹¹²⁾ Brennstoffchemie Bd. 2, S. 37. 1921.

¹¹³⁾ Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 217. 1921; Die Naturwissenschaften Bd. 9, S. 958. 1921.

¹¹⁴⁾ Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 277. 1921.

¹¹⁵⁾ Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 289. 1921.

¹¹⁶⁾ Vgl. Kap. B. II, S. 81.

auch andere Tierarten mit einem langen Darmtractus, wie z. B. das Pferd, während sich das Schwein mit seinem verhältnismäßig kurzen Darm mehr dem Zustand beim Menschen annähert.

Der Mensch vermag die Cellulose gar nicht oder jedenfalls nur in der zarten Form, in der sie sich in gewissen Gemüsearten, wie in Spargelschößlingen, vorfindet, im beschränkten Umfange zu verdauen; die Cellulose stellt vielmehr bei entsprechender Abmessung eine für die Anregung der Peristaltik nützliche Belastung dar. Jedoch muß der zulässige Rohfasergehalt eines zur menschlichen Verdauung geeigneten Nahrungsmittels nach oben hin begrenzt sein. Im allgemeinen dürfte diese oberste Grenze zu 5% angegeben werden; dies entspricht etwa dem Gehalte des Kriegsbrottes bei einer 94proz. Ausmahlung an Weender-Rohfaser, wobei jedoch, wie wir alle wissen, dem menschlichen Darm schon das Menschenmögliche zugemutet wurde.

Die im Darm der celluloseverdauenden Tiere lebenden Cellulosebakterien vergären die Cellulose in ganz derselben Weise wie *in vitro* zu Gasen und Fettsäuren. Scheunert¹¹⁷⁾ konnte die celluloselösende Kraft im Blinddarm vom Pferd, Schwein und Kaninchen auf Bakterien zurückführen. Einer neueren Angabe zufolge soll sich auch ein Mycelpilz, der *Aspergillus cellulosa* an der Darmverdauung beteiligen¹¹⁸⁾.

Nach der von Zuntz¹¹⁹⁾ aufgestellten Theorie über die Verwertung der Cellulose im tierischen Organismus kommen ausschließlich die Fettsäuren, die resorbiert werden, dem tierischen Organismus zugute, während nach unserer eigenen Anschauung der beim fermentativen Abbau der Cellulose nachweisbare, intermediär gebildete Zucker wenigstens teilweise vor der Vergärung in Fettsäuren resorbiert und ausgenutzt wird. Nach der Zuntzschen Anschauung fallen auch lösliche Kohlenhydrate, wie der Rohrzucker und die Stärke, einer derartigen Vergärung zum Opfer, so daß auch hier in der Hauptsache nur die Fett-

¹¹⁷⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 48, S. 9. 1906.

¹¹⁸⁾ Ellenberger: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 96, S. 236. 1916; Hopffe, Anna: Centralbl. f. Bakt. I. Abt., Bd. 83, S. 531. 1919.

¹¹⁹⁾ Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. 49, S. 477. 1891; Markoff: Biochem. Z. Bd. 57, S. 1. 1913.

säuren und nicht der Zucker direkt als Energiequelle verwendet werden. Eine derartige Theorie der Celluloseverdauung, so wohl begründet sie auch durch umfangreiche Versuche sein mag, erscheint uns doch etwas zu gequält. Jedoch wird erst die Zukunft beweisen können, welcher von beiden Anschauungen der Vorzug zu geben ist; eins scheint jedenfalls sicher, daß die Cellulosebakterien der Vermittler für die Vorteile sind, die der tierische Organismus aus der Cellulose zieht; dieser braucht bei den auf die Celluloseverdauung eingestellten Tierarten nicht geringer zu sein, als der Nutzen, welcher ihnen aus Kohlenstoffquellen erwächst, die wie die Stärke und der Zucker für den Menschen selbst geeignet sind. In diesem Befunde liegt ein für die Volkswirtschaft wichtiger Wegweiser, der dahin zielt, die Nutztiere mit für den Menschen nutzlosem Material zu ernähren. Während des Krieges hat man den Versuch gemacht, dem durch die Herstellung eines aufgeschlossenen, stark verdaulich gemachten Strohes Rechnung zu tragen; die zahlreichen im Zusammenhange damit angestellten Fütterungsversuche, wie auch die Ergebnisse der Praxis, haben uns in der Erkenntnis der Celluloseverdauung einen großen Schritt weiter gebracht, weshalb wir auf sie am Schluß dieses Kapitels eingehen.

Will man die Verdaulichkeit einer rohfaserhaltigen Substanz kennenlernen, so kommt für die Beurteilung vornehmlich der Fütterungsversuch in Frage: man bestimmt den Rohfasergehalt des Futters und nach der gleichen Methode die mit dem Kot ausgeschiedene Rohfaser und kommt hierbei, wenn man genügend Erfahrung hat, die Versuchsperioden richtig einteilt, der Füllung des Darmes vor Beginn und nach Abschluß der Versuchsreihe genügend Rechnung trägt, zu einigermaßen verlässlichen Resultaten. Man bestimmt hierbei also, wie gesagt wurde, die Verdaulichkeit der Rohfaser, die der stickstofffreien Extraktivstoffe, des Rohproteins und des Rohfettes; diese Daten sagen aber, und das muß hervorgehoben werden, noch nichts über die Ausnutzungsquote, denn der unverdauliche Teil der Rohfaser bewirkt eine Depression in der Ausnutzung der verdauten Anteile, wodurch eine gewisse Menge an Energie verloren geht. Zu

einem einwandfreien, wissenschaftlichen Ergebnis kann man aus diesen Gründen nur im Respirationsversuch gelangen, der jedoch für die große Praxis viel zu umfangreich und kostspielig ist.

Kellner¹²⁰⁾ hat deshalb, gestützt auf ein sehr reiches Versuchsmaterial, eine Methode zur Ermittlung des Stärkewertes von Rauhfutterarten angegeben, wobei wir unter Stärkewert die prozentuale Ausnutzung im Vergleich zu der der vollverdaulichen Stärke verstehen. Er schlägt vor, bei einem Gehalte des frischen Futters von 16% und mehr Rohfaser für jedes Prozent dieser Bestandteile einen Abzug von 0,58 Teilen Stärkewert zu machen, während bei einem Gehalte von 4% Rohfaser und weniger dieser Abzug nur 0,29 Teile beträgt. Für die dazwischenliegenden Rohfasergehalte sind entsprechende dazwischenliegende Stärkewerte in Abzug zu bringen. Auf diese Weise trägt er der Verdauungsdepression durch die unverdaute Rohfaser Rechnung.

Schon früher¹²¹⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß die große Zahl der an rohfaserhaltigen Futtermitteln ausgeführten Verdauungsmethoden auf der Bestimmung der Rohfaser nach der Methode von Henneberg und Stohmann beruht; man bestimmt hierbei getrennt die Verdauung der Rohfaser und der stickstofffreien Extraktivstoffe. So hat sich nach und nach die Anschauung befestigt, der Wert eines Futtermittels sei gering bei hohem Gehalt an Weender-Rohfaser und groß bei hohem Gehalt von stickstofffreien Extraktivstoffen. In dieser Annahme muß jedoch ein Wandel vollzogen werden: denn in die stickstofffreien Extraktivstoffe gehen nicht nur die durch verdünnte Schwefelsäure löslichen, verdaulichen Substanzen, wie Stärke, Inulin und ein Teil der Pentosane, sondern durch die Behandlung mit Natronlauge auch ein großer Teil der Ligninsubstanzen über, welche nicht nur unverdaulich sind, sondern die sogar eine Verdauungsdepression ausüben. Auf Grund dieser Analyse-methode allein kann man also ohne einen Fütterungsversuch zu gar keinem Urteil über den Wert eines Rauhfutters gelangen.

¹²⁰⁾ Grundzüge der Fütterungslehre, 5. Aufl. Herausgegeben von H. Fingerling. Berlin 1916. S. 199.

¹²¹⁾ Vgl. Kap. B, III, S. 90.

Semmler und Pringsheim¹²²⁾ haben deshalb geprüft, ob man den Futterwert auf Grund der im vorigen Kapitel beschriebenen „Gesamtanalyse“ beurteilen könne; doch lieferten auch diese Resultate keinen genügenden Einblick. Wir haben der im vorigen Kapitel auf S. 96 angeführten Tabelle neben den Analysenzahlen den Stärkewert beigefügt; betrachtet man diese Angaben, so findet man z. B. zwischen Sommer- und Winterhalmstroh keinen genügenden Unterschied in der Zusammensetzung, der uns den doppelten Stärkewert des Sommerhalmstrohes gegenüber dem Winterhalmstroh voraussagen gestattete. Der hohe Ligningehalt des Heidemeils und des Heus hindert nicht eine verhältnismäßig günstige Verwertung, wie sie in den Stärkewerten von über 30 zum Ausdruck kommt, während andererseits der niedrige Ligningehalt von nicht ganz 15% der Maiskolben keine Erklärung für den geringen Stärkewert von wenig über 20 gibt.

Günstiger für die Beurteilung des Futterwertes nach der Gesamtanalyse liegen die Verhältnisse, wenn es sich um vorher mit Alkalien behandelte, sog. „aufgeschlossene“, cellulosehaltige Naturprodukte handelt; es hängt das damit zusammen, daß die Verdaulichkeit der Rohfaser der Rauhfutterstoffe von der Fähigkeit der Cellulosebakterien, an die Cellulose heranzukommen, bedingt ist, da sie, wie wir durch experimentelle Erfahrung wissen, nur in direktem örtlichen Zusammenhang mit der Cellulose zu leben imstande sind. Dieses Herankommen an die Cellulose wird den Bakterien einerseits durch die Verkieselung, wie z. B. im Stroh, im Reisstroh usw., und andererseits durch die Inkrustierung erschwert. Diese Inkrustierung kann nun nicht nur quantitativ durch den Ligningehalt zum Ausdruck kommen, sondern sie kann auch qualitativ verschieden sein. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Qualität der Inkrustierung mit zunehmendem Alter der Pflanzen wächst, daß also die Inkrusten älterer Pflanzen, offenbar durch chemische, uns noch unbekanntere Veränderungen in der Ligninsubstanz fester an der Rohfaser haften, und demnach den Bakterien den Weg zur Cellulose energischer als die

¹²²⁾ Landw. Versuchsstationen Bd. 94, S. 85. 1919.

jüngerer verschließen. So kommt es zustande, daß das Winterhalmstroh schwerer verdaulich als das Sommerhalmstroh ist, und Holz trotz seines nicht so wesentlich höheren Ligningehalts so unverdaulich ist, daß es sogar einen negativen Stärkewert, also keinen Nutzwert, sondern eine Verdauungsdepression hervorruft.

Verdaulichmachung.

Vor drei Jahren haben wir unter dem Eindrucke der Kriegesarbeit und in der möglichen Erwartung, daß das sog. Aufschließungsverfahren von Stroh von weltwirtschaftlicher Bedeutung werden könnte, den verschiedenen Methoden ein eigenes Kapitel gewidmet. Heute müssen wir uns kürzer fassen, denn das Verfahren hat seine praktische Bedeutung verloren. Die ausgiebige Erfahrung der Kriegspraxis hat zwar den sicheren Beweis geliefert, daß das aufgeschlossene Stroh als Energiequelle für Zugvieh vorzüglich geeignet ist, daß man damit Wiederkäuer und besonders auch Pferde in einem ausgezeichneten Ernährungszustand erhalten kann, aber verschiedene Umstände sind dem Aufschlußprozeß nicht günstig gewesen. Selbst wenn wir von den Hemmungen absehen, welche einer Umgestaltung der in der konservativen Landwirtschaft eingebürgerten Verfahren immer im Wege stehen müssen, so sind es vornehmlich wohl zwei Faktoren, die die umfangreichen Bestrebungen zur Einführung des aufgeschlossenen Strohes in die von der Zwangswirtschaft befreite Praxis gehemmt haben. Das aufgeschlossene Stroh ist naturgemäß im feuchten Zustande, so wie es bei dem Verfahren anfällt, nicht haltbar; durch Pressen kann es im allgemeinen nur auf 25% Trockensubstanz gebracht werden; um den Rest des Wassers zu verdampfen, sind große und heutzutage natürlich unerschwingliche Kohlenmengen notwendig. Bei diesem Trocknungsprozeß gehen aber des weiteren auch gewisse Geschmackstoffe verloren, so daß der getrocknete Strohstoff von den Tieren nur ungerne oder gar nicht angenommen wird. Aus diesem Grunde hat man während des Krieges eine innige Mischung mit Melasse vorgenommen und das sog. Strohkraftfutter erzeugt, aber auch diese Methode ist kostspielig, die Melasse ist schwer zu beschaffen, da sie ander-

weitig für Futterzwecke verwendet, entzuckert oder auch vergoren wird. Die Summation dieser Umstände hat die völlige Einstellung der Fabrikation von aufgeschlossenem Stroh in der Technik nach sich gezogen. Die Hoffnung, die Rentabilität des Verfahrens durch eine Verkokung der eingedickten Aufschlußlaugen zu retten, wobei die Natronlauge oder was besser wäre, Soda wiedergewonnen wird, hat das Verfahren nicht retten können. Ob die für die Pappe- und Papierfabrikation wichtige Natronkochung durch die angedeutete Verwertung der Schwarzlauge, bei der Methylalkohol und Aceton und andere Nebenprodukte gewonnen werden, in wirtschaftlich haltbarer Weise befruchtet worden ist, muß die Zukunft lehren. Aussichtsreicher erscheint vielleicht ein schon in Holland geübtes Verfahren¹²³⁾, bei dem die Ablaugen durch eine Bakteriengärung vergast und die brennbaren Gär-gase als Kraftquelle benutzt werden.

Für die Verwertung des aufgeschlossenen Strohes bliebe also nur die Naßverfütterung, die jedoch an Ort und Stelle erfolgen muß. Dies bedingt bei der Einschränkung des Zugviehes in großen Zentren eine Verteilung der Kraftstoffabrikation über das flache Land. Der Landwirt dürfte jedoch im allgemeinen den Betrieb einer chemischen Anlage, sei sie auch noch so klein und einfach, schon wegen der Verwendung von Ätzlaugen scheuen. Wir sind jedoch der Meinung, daß da, wo einigermaßen geschultes Personal, z. B. in der Verbindung mit einer Brennerei oder Zuckerfabrik vorhanden ist, sich eine Kraftstrohanlage immer noch bewähren würde, besonders da man, wenn Abdampf vorhanden ist, an Stelle von Ätznatron mit demselben Vorteil die besser zu transportierende und harmlosere Soda verwerten kann.

Wenn wir im folgenden in Kürze noch auf das Aufschließungsverfahren eingehen, so geschieht das jedoch vornehmlich wegen der theoretischen Erkenntnis, die wir aus der Verfütterung solchen Materials gewonnen haben. Für eine ausführlichere Darstellung möge auf die erste Auflage, wie auch auf die Schrift: Hans Magnus, Theorie und Praxis der Strohaufschließung (Paul Parey, Berlin 1919), verwiesen sein.

¹²³⁾ Patent Kessener 290 126, Kl. 120 Gv.

Die wissenschaftliche Grundlage für die Strohaufschließung durch Alkalien ist von Kellner¹²⁴⁾ gelegt worden. Lehmann¹²⁵⁾ stellte diese Versuche in mehr als 20 Jahren auf eine breitere praktische Grundlage, aber erst Beckmann¹²⁶⁾ wies darauf hin, daß man an ein Futterstroh nicht den Maßstab der Papier- oder Pappenfabrikation legen dürfe, daß man mit dem Stroh viel schonender umgehen müsse, um bei besserer Ausbeute mehr Cellulose und besonders auch verdauliche Pentosane¹²⁷⁾ zu erhalten.

Man arbeitete ursprünglich mit 8 oder mehr Prozent Ätznatron, bezogen auf das Stroh, in rotierenden Druckkochern bei 4—5 Atmosphären, ging dann auf Anregung von Colman¹²⁸⁾ zu einer Kochung im offenen Gefäße über. Das Ergebnis war etwa das gleiche, man erhielt ein gut aufgeschlossenes und hoch verdauliches Kraftstroh, bei welchem die Verdaulichkeit der Rohfaser von 32—37% im Stroh, auf 70—75% im Kraftstroh und die der gesamten organischen Substanz von ca. 40% auf durchschnittlich 70% gesteigert wurde. Die Ausbeute bei diesem Verfahren betrug jedoch nur etwa 58%. Wurde jedoch nach der Beckmannschen Vorschrift mit der 8fachen Menge 1½proz. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur aufgeschlossen, so konnte 80% von gleich günstiger Verdaulichkeit gewonnen werden, eine Ausbeute und Verdaulichkeit, die nach unserem Vorschlage auch bei 3 Stunden langem Kochen mit 8% Soda erreicht werden konnte. Weit ungünstiger waren die Verdaulichkeitssteigerungen beim Behandeln des Strohes mit Ätzkalk, trotzdem auch hier eine nicht unbeträchtliche Verbesserung festzustellen war. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Ergebnisse über den Strohaufschluß zusammengefaßt.

¹²⁴⁾ Landw. Versuchsstationen Bd. 53, S. 302. 1899.

¹²⁵⁾ Denkschrift an das Kriegsamt, N. A. 1917.

¹²⁶⁾ Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Phys.-Math. Klasse, 1919, S. 275; Z. angew. Chem. Bd. 32, S. 81. 1919.

¹²⁷⁾ Schirokich: Biochem. Z. Bd. 55, S. 370. 1913.

¹²⁸⁾ Denkschrift: Die Lösung der Futter- und Lebensmittelfrage im Krieg durch das „Kraftstroh-Landverfahren“, Juli 1916.

Tabelle IX.
Strohaufschluß.

Analysen von Stroh und verschiedenen daraus hergestellten Kraftstrohsorten.

Rohstroh	1. Kraftstroh (8% NaOH unter Druck)	2. Kraftstroh (Beckmann 8 Std. in der Kälte)	3. Kraftstroh (8% Soda) 3 Std. gekocht	
Asche	3,8	4,1	3,1	2,42
Rohprotein	2,7	0,9	2,3	2,0
Wachs und Harz	2,1	0,0	1,3	0,0
Cellulose	39,5	56,5	48,6	52,03
Pentosane	26,2	31,1	26,3	27,50
Lignin	24,0	10,0	16,3	16,99
Stärkewert		68,7	63,5	64,3 ¹²⁹⁾

Substanzverluste beim Aufschluß. In Prozent vom Stroh.

Ausbeute:	53%	79%	74%
Asche	1,6	1,3	3,13
Rohprotein	2,2	0,9	1,93
Wachs und Harz	2,1	1,1	2,34
Cellulose	9,6	1,1	0,44
Pentosane	9,7	5,4	4,27
Lignin	18,7	11,1	11,60
Gesamtverlust beim Aufschluß . .	47%	21%	26%
Davon Verlust an Inkrusten (Lignin und Asche)	20,3	12,4	14,73
Folglich Gesamtverlust an organ. Sub- stanz mit verdaulichem Nutzwert	26,7	8,6	11,27

Im allgemeinen zeigt sich, daß sich die Verdaulichkeit der Rohfaser durch den Aufschluß außerordentlich steigern läßt, und daß sie sich durchschnittlich auf ca. 80% hält, während in der Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe weit größere Schwankungen vorhanden sind. Nach dem früher Gesagten erscheint dies durchaus natürlich, denn die Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe steht im umgekehrten Verhältnis zu dem im Kraftstroh noch vorhandenen Lignin, welches durch die verschiedenen Verfahren verschieden stark herausgelöst wird. Daraus ergibt sich, daß man auf Grund der 80 proz. Verdaulichkeit der Rohfaser und der nach dem Ligningehalt zu schätzenden

¹²⁹⁾ Honcamp und Baumann: Landw. Versuchsstationen Bd. 99, S. 43. 1921.

Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe beim aufgeschlossenen Stroh den Futterwert rein aus der Analyse beurteilen kann.

Fragt man sich, worauf die große Verdaulichkeitssteigerung, die z. B. beim Behandeln von Stroh mit Säuren durchaus nicht eintritt¹³⁰), zurückzuführen ist, so war zuerst an die Möglichkeit zu denken, daß die Cellulose durch die Einwirkung der Alkalien, d. h. beim Übergang in die Hydratcellulose selbst leichter verdaulich wird. Doch konnte in einer Experimentalarbeit, bei welcher zum ersten Male die Gesamtanalyse nach dem früher beschriebenen Verfahren als experimentelles Hilfsmittel für Fütterungsversuche angewandt wurde¹³¹), erwiesen werden, daß weder beim Hund, noch beim Hammel, noch beim Kaninchen die mit Natronlauge vorbehandelte Cellulose besser verdaut wurde als der reine Sulfitzellstoff.

Der Wert des Aufschlusses mit Alkalien beruht also neben der Entfernung der für die Verdauung hinderlichen Kieselsäure in einer Lockerung des Gefüges zwischen Rohfaser und Inkrustationssubstanz, die in beträchtlichem Maße auch schon dann statt hat, wenn, wie beim Kalkaufschluß, nur eine geringe Entfernung des Lignins erreicht wird. Diese Lockerung hängt in hohem Maße von qualitativen Eigenschaften der Inkrustationssubstanz ab: trotzdem im Holz nur wenige Prozente mehr Lignin als im Stroh vorhanden sind, kann die Holzrohfasern mit 8% Ätznatron nicht verdaulich gemacht werden, selbst 20% reichen dazu nicht aus, und das Ziel läßt sich erst bei 25% unter Anwendung von Überdruck erreichen. Im Holz befindet sich die Ligninsubstanz nicht mehr in Gestalt einer in Soda löslichen Ligninsäure; das Fortschreiten des Inkrustationsprozesses muß es mit sich gebracht haben, daß die freie Säuregruppe in der Ligninsäure durch einen Veresterungsprozeß geschützt worden ist. Die Verseifung des Esters erfordert starke Natronlauge und hohen Druck und zieht

¹³⁰) Vgl. Honcamp und Blanck: Landw. Versuchsstationen Bd. 93, S. 175. 1919.

¹³¹) K. Thomas und H. Pringsheim, Archiv f. Anat. u. Physiol. (physiol. Abt.), Jahrg. 1918, S. 25.

so eine Abspaltung von Acetylgruppen mit sich, welche einen Teil der Natronlauge neutralisieren. Dadurch erklärt sich der Unterschied im Verhalten von Holz und Stroh beim Aufschlußprozeß und im weiteren Sinne das Wesen dieses auch heute noch für die Papierfabrikation wichtigen Verfahrens.

V. Stärke und Glykogen: Vorkommen, Eigenschaften und chemischer Abbau.

Stärke.

Im Gegensatz zur Cellulose, welche die wichtigste Gerüstsubstanz der höheren Pflanzen darstellt, ist die Stärke ihr wichtigstes Reservematerial. Hierdurch wird jedoch ihre physiologische Funktion keineswegs erschöpft; denn die Stärke gewinnt eine ganz besondere Bedeutung dadurch, daß sie das erste nachweisbare Kohlensäureassimilationsprodukt im Chloroplasten der grünen Pflanzen ist¹³²⁾, wenn sie nicht in einzelnen Fällen als Endprodukt der Assimilation durch andere Kohlenhydrate, wie z. B. Traubenzucker, Fruchtzucker, Rohrzucker oder Inulin vertreten wird.

Wir müssen beim Assimilationsprozeß zwei Hauptstufen unterscheiden: einerseits die Reduktion der Kohlensäure und die Vereinigung der dabei gebildeten Produkte zum Zucker, und andererseits die Kondensation des Zuckers zur Stärke.

Die Beyersche Hypothese, daß Formaldehyd als erstes Reduktionsprodukt der Kohlensäure auftritt, wurde durch die Untersuchungen Willstätters bestätigt und durch die Fenton¹³³⁾ geglückte Reduktion von Kohlendioxyd durch metallisches Magnesium in naher Beziehung zum Magnesiumgehalt des Chlorophylles gebracht.

Die chemische Kondensation des Formaldehyds führt zu einem Gemisch von Hexosen, in dem inaktive Fructose und Sorbose

¹³²⁾ Die Photosynthese kann hier nicht ausführlich behandelt werden. Wir verweisen auf Czapek: Biochemie der Pflanzen Bd. 1, S. 506. 1913 und die Arbeiten von Willstätter und Stoll: Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Julius Springer 1918.

¹³³⁾ J. chem. Soc. London Bd. 91, S. 687. 1907.

vorherrschen; dies legt den Gedanken nahe, daß die 6-Kohlenstoffkette den Ausgangspunkt für die Kondensation zur Stärke bilden dürfte. So hat man auch meist den Traubenzucker für dasjenige Produkt der Assimilations-synthese gehalten, in dem der Kohlenstoff zuerst als Zucker erscheint. Neuerdings wird jedoch besonders von englischer Seite¹³⁴⁾ auf die 1893 von Brown und Morris¹³⁵⁾ gestützte Anschauung zurückgegriffen, daß Rohrzucker der erste Zucker des Assimilationsprozesses sei. Diese für einzelne Pflanzen, wie z. B. die Kartoffel, durch exakte Versuche gestützte Annahme setzt ein stark ausgebildetes wechselseitiges Umformungsvermögen der Pflanzen für verschiedene Zucker voraus. Da ein solches in der Tat vorhanden ist, wären die Voraussetzungen gegeben; gerade bei der Kartoffel tritt uns beim Süßwerden der Knolle unter dem Einfluß niederer Temperatur ein derartiger Fall entgegen. Unterhalb 4° bildet die Kartoffelknolle bekanntlich einen Teil ihrer Stärke in Rohrzucker um. Die Bedingung für diese Umwandlung ist erstens Abbau der Stärke zur Glucose, zweitens Umwandlung eines Teiles der Glucose in Fructose und drittens Kondensation dieser beiden Monosaccharide zum Rohrzucker. Und diese ganze Stufenleiter kann bei Wärmezufuhr wieder rückwärts durchlaufen und der Rohrzucker wieder in Stärke umgewandelt werden.

Der Verbrennungswert von je 1 g Glucose und Rohrzucker ist 3743 resp. 3955 cal., der für Stärke 4183 cal. Karrer¹³⁶⁾ weist daher mit Recht darauf hin, daß beim Abbau der Reservekohlenhydrate Energie zurückgewonnen wird und daß die Stärke- (und Glykogen)bildung nicht nur eine Stoff-, sondern auch eine Energiespeicherung bedeutet. Damit kann die Rückbildung von Stärke aus Rohrzucker bei Wärmezufuhr und der umgekehrte Weg bei Abkühlung in Zusammenhang gebracht werden.

Die Blätter der Pflanzen sind nun, wie an zahlreichen Beispielen bewiesen wurde, imstande, nicht nur aus ihren Auto-

¹³⁴⁾ Davis, Daish und Lawyer: Journ. Agric. Science Bd. 7, S. 255, 327, 352. 1916.

¹³⁵⁾ J. chem. Soc. London Bd. 63, S. 604. 1893.

¹³⁶⁾ Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 691. 1921.

assimilaten, sondern auch aus künstlich zugeführten Stoffen Stärke zu bilden, sei es, daß die Zufuhr durch die Wurzel oder direkt an abgeschnittenen Blättern erfolgt. Bei der Züchtung ganzer Pflanzen in organischen Nährmedien sind mikrobielle Verunreinigungen, besonders wegen der Schwierigkeit der Samensterilisation, schwer zu vermeiden. Außer Traubenzucker und Fruchtzucker scheint Rohrzucker allgemein durch die Wurzel assimiliert zu werden, wobei der Zucker auch im Dunkeln bis in die Blätter gelangt und dort Stärkebildung veranlaßt. Ja parasitische Flachsseide konnte im Dunkeln in Zuckerkultur bis zur Blüte gebracht werden. Jedoch erfolgt die Zuckerverarbeitung im Dunkeln nur relativ schwach, während sie durch geringen zur Chlorophylltätigkeit nicht ausreichenden Luftzutritt stark gefördert wird. Das Licht muß also einen Sonderreiz ausüben¹³⁷⁾.

Bei abgetrennten Blättern lassen sich zuverlässige Versuche mit größerer Sicherheit erreichen. Als für die Stärkebildung geeignet erwiesen sich von den Monosacchariden Glucose, Fructose und Galaktose, von Disacchariden neben Maltose vor allem der Rohrzucker, was ihn als erstes Zuckerassimilat möglich macht, nicht dagegen Milchzucker, Cellobiose und die Salze verschiedener Fettsäuren. Niedere Alkohole waren ungeeignet, während die Bildung der Stärke aus Zuckeralkoholen, wie Mannit, Sorbit, Dulcitol und Adonit, bei solchen Pflanzen möglich ist, in welchen diese Alkohole natürlicherweise vorhanden sind¹³⁸⁾. Etwas dunkel ist noch der Zusammenhang der Stärkebildung mit dem Glycerin, das an verschiedenen Pflanzenobjekten mit positivem Erfolg geprüft wurde; möglicherweise sichert sich die Pflanze so eine Möglichkeit Fettreserven zu Kohlenhydratspeicherungen zu verwerten. Ein genauer Vergleich der zur Stärkebildung geeigneten Zucker- und Zuckeralkohole in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution und Konfiguration steht noch aus. Dieselbe Fragestellung werden wir bei der Glykogenbildung wieder streifen.

¹³⁷⁾ Vgl. die Zusammenfassung von Friedrich Czapek: Die organische Ernährung bei höheren grünen Pflanzen. Die Naturwissenschaften Bd. 8, S. 226. 1920.

¹³⁸⁾ Treboux: Ber. d. Dtsch. bot. Gesellsch. Bd. 27, S. 428, 507. 1909.

Vom Chloroplasten aus wandert die Stärke in die verschiedenen Teile des Pflanzenkörpers, um je nach Bedarf einer direkten Verbrennung als Kohlenstoffenergiematerial zugeführt oder als Reservematerial für die Pflanze selbst oder deren Vermehrungsorgane abgelagert zu werden. Man unterscheidet deshalb:

1. Die autochthone Stärke, welche in den Chlorophyllkörnern als Assimilationsprodukt entsteht.

2. Die Stärke als Reservesubstanz, welche aus der autochthonen Stärke durch Auflösung und Neubildung in gewissen Speicherorganen sich anhäuft und

3. die transitorische Stärke, welche sich aus den wandernden Lösungsprodukten je nach Bedarf auf dem Wege von den Chlorophyllkörnern bis zu den Reservestoffbehältern bildet.

Schon aus diesen Bemerkungen ist ersichtlich, daß die Stärke im Vergleich zur Cellulose ein sehr viel labilerer Körper sein muß. Während die echte Cellulose an derjenigen Stelle eines Pflanzenkörpers, an der sie einmal gebildet war, bis zum Tode der Pflanze verharret, kann die Stärke durch der Pflanze zur Verfügung stehende Abbaufemente leicht gelöst werden. Die Wirkungsweise dieser Fermente ist uns in den großen Grundzügen bekannt, und wir werden sie im nächsten Kapitel behandeln. Im Gegensatz dazu ist die Neubildung der Stärke und ihre Ablagerung in den Reservestoffbehältern ein für uns noch dunkler Vorgang, der gewiß manche Analogie mit den letzten Phasen des Prozesses der Stärkebildung im Chlorophyllkorn aufweist.

Aus dem Gesagten kann auch schon der Schluß gezogen werden, daß die Zersetzung der Stärke außerhalb des pflanzlichen Körpers, z. B. nach dem Tode der Pflanze, mit viel größerer Leichtigkeit und Schnelligkeit vor sich gehen wird, als die der Cellulose, und daß auch die Ausnutzung der Stärke im tierischen Organismus, welchem kräftige stärkelösende Fermente in verschiedenen Organen zur Verfügung stehen, leichter und mit viel besserer Ausnutzung erfolgen wird, als die der nur von Mikroorganismen lösbaren Cellulose.

Die Stärke ist im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet; besonders in den Samen und den unterirdischen Speicherorganen

häuft sie sich an. Bei reichlichem Stärkegehalt kann ihre Menge bis zu 80%, ja mehr des Trockengewichtes betragen, während 60—70% die Regel ist. So wurde z. B.

im Maiskorn	80—85%	Stärke
in der europäischen Kartoffel		
mit 25% Trockensubstanz	16—19	„ „
im Weizen	53—70	„ „
im Hafer	50—60	„ „
in der Gerste	56—66	„ „
im Roggen	51—53	„ „

gefunden¹³⁹⁾. Auch in den lebenden Parenchymzellen des Holzes der Bäume und Sträucher kann Stärkespeicherung beobachtet werden.

Die Stärkekörner lagern sich in Gestalt von geschichteten Sphärokrystallen ab, die nach den Untersuchungen von Arthur Meyer¹⁴⁰⁾ durch Apposition und nicht wie Nägeli annahm, durch Intussuszeption entstehen, so daß der morphologische Aufbau der Stärkekörner ein Ausdruck der Wachstumsgeschichte dieser Gebilde ist. Die Folge davon ist, daß die Form und Schichtung der Stärkekörner eine für verschiedene Pflanzen charakteristische Eigenschaft darstellt, so daß man die Herkunft einer Stärkesorte durch mikroskopische Prüfung bestimmen kann. Selbst gewisse Varietäten ein und derselben Pflanzenart können sich durch bestimmte Eigentümlichkeiten ihrer Stärkekörner unterscheiden, und Bastarde zwischen zwei Formen besitzen Mittelbildungen. Das Verhalten der Stärkekörner im Polarisationsmikroskop ist schon früher als eine Stütze für die krystallinische Natur der Grundelemente des Aufbaues der Amylumkörner angesprochen worden. Bei Kreuzstellung der beiden Nicols erscheint in jedem Korn ein orthogonales Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen in den Nicols zusammenfallen. Diese zuletzt noch von A. Meyer verteidigte Anschauung der krystallinischen Natur des Stärkekorns wurde jedoch wieder aufgegeben, da auch kolloide

¹³⁹⁾ Eine Zusammenstellung des Stärkegehalts verschiedener Pflanzen findet sich im Biochemischen Handlexikon Bd. 2, S. 117. 1911; Ergänzungsband S. 27. 1914.

¹⁴⁰⁾ Untersuchungen über Stärkekörner. S. 156. Jena 1895.

Gel-Aggregate, in welchen sich die Spannungsverhältnisse symmetrisch verhalten, im Polarisationsmikroskop das gleiche Bild ergeben. Durch die röntgenspektroskopischen Untersuchungen von Herzog und Jancke¹⁴¹⁾ wurde jedoch die Krystallnatur des Stärkekorns definitiv bewiesen; die Aufnahmen von Reis-, Mais- und Weizenstärke zeigten untereinander identische Interferenzstreifen, die dem rhombischen System und einem Achsenverhältnis 0,7252 : 1 : 0,5509 entsprechen.

Die Darstellung reiner Stärke kann unter Umständen im Laboratorium mit Schwierigkeiten und großem Substanzverlust verbunden sein. Doch stellt die Technik verschiedene Stärkearten in einer für die meisten Versuche ausreichenden Reinheit zur Verfügung¹⁴²⁾; die Stärke enthält bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 14—19% als Verunreinigung nur etwa $\frac{1}{2}$ —2% stickstoffhaltige Substanzen und 0,2—0,4% Asche, welche der Stärke ohne Veränderung ihrer Eigenschaften nicht ganz zu entziehen ist. Denn, wie wir sehen werden, ist ein gewisser Gehalt an Elektrolyten ein integrer Bestandteil der Stärke; Kartoffelstärke enthält z. B. auf 100 g 0,14—0,23 g P_2O_5 . Zur Reinigung der Handelsstärke wird das folgende Verfahren empfohlen: man läßt 1 proz., vorher während 2—3 Stunden auf 130° erhitzten Stärkekleister gefrieren. Beim Schmelzen scheidet sich die Hauptmenge der Stärke als flockiger Bodensatz ab, während die Verunreinigungen gelöst bleiben. Diese Operation wiederholt man 3—5 mal, nur mit dem Unterschiede, daß man dann nur im Wasserbade und nicht unter Druck löst¹⁴³⁾. Doch muß beachtet werden, daß die Stärke beim Erhitzen im Wasser, besonders bei hohen Temperaturen, schon Veränderungen erleidet, auf die wir zu sprechen kommen. Ganz unverändert ist also die so gereinigte Stärke auf keinen Fall.

¹⁴¹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 2163. 1920.

¹⁴²⁾ Vgl. Herzog, R. O.: Chem. Technologie der organischen Verbindungen. Heidelberg 1912. S. 168.

¹⁴³⁾ Malfitano und Moschhoff: Comptes Rendus Bd. 150, S. 710. 1910; Bd. 151, S. 817. 1910.

Stärkekleister. Amylose und Amylopektin.

Sehr wichtig und interessant ist das Verhalten der Stärke gegenüber Wasser; in kaltem Wasser ist das natürliche Stärkekorn unlöslich, in der Wärme bildet sich unter Quellung, Trennung der verschiedenen Schichten und schließlichem Platzen des Kornes der Stärkekleister. Am besten stellt man sich einen homogenen Stärkekleister ohne Knotenbildung so her, daß man mit wenig Wasser angerührte Stärke unter gutem Rühren in warmes Wasser von entsprechender Temperatur eintropfen läßt. Diese Temperatur muß bei verschiedenen Stärkesorten verschieden hoch gewählt werden; die Verkleisterungstemperatur von Reisstärke liegt bei 72°, von Maisstärke bei 68°, von Roggenstärke bei 55°, von Weizenstärke bei 62° und von Kartoffelstärke bei 72°. Zu hohe Temperatur ist im allgemeinen ungünstig, so erfolgt z. B. beim Eintragen der Stärke in kochendes Wasser immer Klumpenbildung; im allgemeinen ist es am bequemsten die Stärke in Wasser einzutragen, welches in einem gut siedenden Wasserbade warm erhalten wird.

Die Quellungstemperatur wird nach Samec¹⁴⁴⁾ am besten derart bestimmt, daß man in einer Suspension der zu untersuchenden Stärke das reelle Bild eines leuchtenden Glühfadens entwirft und dasselbe mittels eines Fernrohrs beobachtet. Im Momente der einsetzenden Quellung wird das ursprüngliche Bild des glühenden Fadens verschwommen.

Schon älteren Forschern, z. B. Nägeli, war bekannt, daß die Stärke aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine die Hüllsubstanz des Stärkekorns und die andere seinen Inhalt bildet. Arthur Meyer hat diese in seinen „Untersuchungen über Stärkekörner“¹⁴⁵⁾ eingehend beschrieben. Man hat diese beiden Körper nacheinander mit verschiedenen Namen bezeichnet; Arthur Meyer hat sie z. B. α - und β -Amylose genannt. Die Rückkehr zu dieser Bezeichnung wäre für uns nicht nur in Würdigung der Priorität des deutschen Forschers¹⁴⁶⁾, sondern auch

¹⁴⁴⁾ Kolloidchem. Beihefte Bd. 3, S. 123. 1912.

¹⁴⁵⁾ Jena 1895.

¹⁴⁶⁾ Vgl. hierzu Shermann und Baker: J. Am. Chem. Soc. Bd. 38, S. 1885. 1916.

wegen der zu besprechenden Beziehung der beiden Stärkebestandteile zu den α - und β -Polyamylosen sehr verlockend, wenn nicht unglücklicherweise gerade die α -Polyamylosen der β -Amylose und die β -Polyamylosen der α -Amylose nach den Benennungen von Schardinger und Meyer näher verwandt wären. Nach Arthur Meyer sind diese Verhältnisse am eingehendsten von Maquenne¹⁴⁷⁾ und seinen Schülern untersucht worden, der die Hüllsubstanz als „Amylopektin“ und die Inhaltssubstanz als „Amylose“ bezeichnete. Wir wollen uns an diese jetzt meist angenommene Namensgebung halten und die Maquennesche Anschauung hier darlegen, um sie dann durch neue und wichtige kolloidchemische Untersuchungen zu ergänzen.

Nach den Anschauungen Maquennes ist das Amylopektin für die Kleisterbildung allein verantwortlich. Der Kleister besteht demnach aus vollkommen gelöster Amylose, welche durch das kolloidal gelöste Amylopektin verdickt wird. Maquenne gibt an, daß 15—20% der Stärke aus Amylopektin und 80—85% aus der Amylose besteht. Nach seinen Angaben wird nur die Amylose durch Jod blau gefärbt, während das Amylopektin ungefärbt bleiben soll; nach den Angaben anderer Forscher, auf die wir zurückkommen, zeigt jedoch auch das Amylopektin eine und zwar violette Jodfärbung. Wir bringen diese Beobachtung nachher zu den neuen Anschauungen über die Jodstärke in Beziehung.

Beim Stehen eines Stärkekleisters in der Kälte findet nun die sog. Rückbildung statt, welche zu einer körnigen Ausscheidung der Amylose führt, die hierbei ähnliche Aggregate wie Stärke bildet. Deshalb wurde die rückgebildete „Amylose“ auch „künstliche Stärke“ genannt. Es handelt sich hierbei um einen umkehrbaren Vorgang, welcher durch höhere Temperaturen, von 60° aufwärts, verhindert wird und der durch ein im Malz vorhandenes Ferment, die sog. „Amylokoagulase“, beschleunigt werden soll,

¹⁴⁷⁾ Comptes Rendus Bd. 137, S. 797, 1266. 1903; Bd. 138, S. 49, 231, 375. 1904; Bd. 140, S. 1303. 1905; Bd. 142, S. 95, 124, 1059. 1906; Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 29, S. 1218. 1903; [3] Bd. 33, S. 723. 1905; [3] Bd. 35, S. I—XV. 1906; Ann. de chim. et de phys. [8] Bd. 9, S. 179. 1906.

worauf wir im nächsten Kapitel zurückkommen. Eins ist jedenfalls sicher, daß das Amylopektin die Rückbildung verzögert; es spielt der Amylose gegenüber die Rolle eines Schutzkolloids.

Zur Darstellung der Amylose läßt man daher einen 8proz. Stärkekleister eine Woche lang sich zurückbilden und behandelt ihn dann bei niedriger Temperatur von 56° mit Malzauszug, wobei das Amylopektin und ein Teil der Amylose verzuckert werden. Die so gewonnene und abfiltrierte Amylose wird dann in heißem Wasser bei 120° gelöst, nach der Rückbildung wieder mit Malzauszug behandelt und dieses Verfahren ein zweites Mal wiederholt, wobei man 10% der Stärke als Amylose erhält¹⁴⁸).

Zur Darstellung des Amylopektins verfährt man nach den Angaben von Gatin - Gruzewska¹⁴⁹). Man trägt z. B. 10 g Stärke in 500 ccm 1proz. Natronlauge unter Schütteln ein und setzt nochmals 500 ccm Wasser zu; hierdurch quillt die Kornumhüllung auf und wird zum Platzen gebracht. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure und Zusatz von einem Liter Wasser setzen sich die geschrumpften Amylopektinhäute nach 24 Stunden am Boden des Gefäßes ab. Am besten können sie durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Die Amylose befindet sich dann in der wässrigen Flüssigkeit. Im Gegensatz zu Maquenne werden so, wie von anderer Seite bestätigt wurde¹⁵⁰), 40—45% der Stärke an Amylopektin gewonnen, welches von Jod noch violett gefärbt wird, was Maquenne aber auf die Gegenwart geringer Amylosemengen zurückführt. Allerdings machte Maquenne auch die Angabe¹⁵¹), daß es sich bei dieser Jodfärbung um Übergangskörper zwischen der Amylose und dem Amylopektin handeln könnte, da er das Amylopektin als eine höhere Kondensationsstufe der Amylose ansprach. Das so hergestellte Amylopektin gibt dann tatsächlich beim Erhitzen mit Wasser wieder einen Stärkekleister, während sich die Amylose ohne Kleisterbildung auflöst.

¹⁴⁸) R. Roux: Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 33, S. 471. 1905.

¹⁴⁹) Comptes Rendus Bd. 146, S. 540. 1908.

¹⁵⁰) Pringsheim, H. und Eissler: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 44, S. 2973. 1913.

¹⁵¹) Comptes Rendus Bd. 146, S. 542. 1908.

Nach den wichtigen Untersuchungen von Samec und v. Haefft¹⁵²⁾ wissen wir jetzt, daß sich das Amylopektin von der Amylose durch seinen Gehalt an Phosphor unterscheidet. Es stellt einen Phosphorsäureester des Stärkekohlenhydrates mit durchschnittlich 0,175% P_2O_5 dar, der den Stärkelösungen die hohe innere Reibung verleiht, sich mit Jod blauviolett färbt und im elektrischen Felde zum positiven Pol wandert. Nach Samec besteht das Stärkekorn hauptsächlich aus Amylopektin, es enthält nur ca. 17% Amylose.

Nach den Beobachtungen von Samec und Mayer¹⁵³⁾ hat die Amylose eine spezifische Drehung von 189° und eine mittlere Molatgröße von 80 000, das Amylopektin dagegen eine Drehung von $195\text{--}196^\circ$ und ungefähr 130—140 000 Molatgröße. Wir werden diese Daten später berücksichtigen und sie zu den kristallisierten Stärkedepolymerisationsprodukten in Vergleich setzen.

Bei andauerndem Kochen wie auch beim Erhitzen auf höhere Temperaturen unter Druck z. B. bei 138° erhält man eine homogene nicht opaleszierende Lösung, da die Phosphorsäure allmählich abgespalten wird. Dagegen gelingt es weder durch Dialyse, noch durch Behandeln mit Säuren oder Laugen in der Kälte, noch durch Einwirkung von Diastase eine phosphorfreie Stärke zu erhalten¹⁵⁴⁾.

Eine interessante Erweiterung erfuhren diese Befunde durch die Wiedereinführung von Phosphorsäure nach der Methode von Neuberg, die Kerb¹⁵⁵⁾ schon auf Stärke angewendet hatte, in das dephosphorylierte Amylopektin, die sog. Erythroamylose durch Samec und Anka Mayer¹⁵⁶⁾. Das zuerst gewonnene Calciumsalz wurde durch Elektrodialyse zerlegt, wobei es sich auf der Anode als viscosa Gallerte niederschlug. Es zeigte die Jodfärbung des Amylopektins und stellt ein Analogon dieses Körpers mit höherem Phosphorgehalt von 2,19% P_2O_5 und abweichender Molekulargröße dar.

¹⁵²⁾ Kolloidchem. Beihefte Bd. 5, S. 141. 1913.

¹⁵³⁾ Kolloidchem. Beihefte Bd. 13, S. 272. 1921.

¹⁵⁴⁾ Samec: Kolloidchem. Beihefte Bd. 6, S. 23. 1914.

¹⁵⁵⁾ Biochem. Z. Bd. 100, S. 3. 1919.

¹⁵⁶⁾ Comptes Rendus Bd. 173, S. 321. 1921.

Die „Amylose“ bildet ein weißes Pulver, welches sich, wenn frei von Amylopektin, durch Dialyse gänzlich von Mineralstoffen befreien läßt. Die Rückbildung der Amylose kann in Analogie zum Verhalten anderer solvatisierter Emulsoide als eine Änderung des Dispersitätsgrades aufgefaßt werden: beim Altern einer Stärkelösung findet eine Dispersitätsverringering, gleichzeitig aber auch eine Dehydratisierung der dispersen Phase statt. Die kolloiden Teilchen geben spontan einen Teil des in ihnen enthaltenen Wassers ab und vereinigen sich gleichzeitig zu größeren Klumpen.

Über die Jodreaktion der Stärke ist eine jahrzehntelange Diskussion zwischen Forschern mit verschiedener Auffassung geführt worden. Die Anschauung, daß die Jodstärke eine chemische Verbindung von Jod und Stärke sei, die von Mylius¹⁵⁷⁾, Rouvier¹⁵⁸⁾ und andern vertreten wurde, ist durch Küster¹⁵⁹⁾, Barger und Field¹⁶⁰⁾ und Harrison¹⁶¹⁾ endgültig widerlegt worden. Diese Autoren wiesen überzeugend nach, daß die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung bzw. eine feste Lösung von Jod in Stärke ist, und ihre Bildung sich nach den Gesetzen der Adsorption vollzieht. Neue Versuche von Lottermoser¹⁶²⁾ bestätigten die Feststellung von Mylius, daß zur Blaufärbung der Stärke durch Jod die Gegenwart von Jodionen notwendig ist, da sie, wenn auch sehr verschwindend, an der Adsorption beteiligt sind. Die Stärke spielt dem Jod gegenüber die Rolle eines Schutzkolloids; aus diesem Grunde wird die Jodreaktion gehindert einerseits durch die Gegenwart von Stoffen, welche das Jod in echte Lösung bringen, wie Alkalien und organische Lösungsmittel für Jod, und andererseits durch andere Einflüsse, welche die Schutzwirkung

¹⁵⁷⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 11, S. 306. 1887; Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 20, S. 688. 1887.

¹⁵⁸⁾ Comptes Rendus Bd. 114, S. 128, 789, 1366. 1892; Bd. 117, S. 281, 461. 1893; Bd. 118, S. 743. 1894.

¹⁵⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. Bd. 283, S. 360. 1894; Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 28, S. 783. 1895.

¹⁶⁰⁾ J. chem. Soc. London Bd. 101, S. 1394. 1912.

¹⁶¹⁾ Zeitschr. f. Kolloidchemie Bd. 9, S. 5. 1911; J. chem. Soc. London Bd. 26, S. 252. 1911.

¹⁶²⁾ Z. angew. Chem. Bd. 34, S. 427. 1922.

der Stärke vermindern oder hemmen, z. B. Erwärmen. Wenn die indigoblaue Färbung mit Jodlösung als qualitativer Nachweis für Stärke in Frage kommt, so lassen sich Täuschungen am besten dadurch vermeiden, daß diese Färbung beim Erwärmen verschwindet und bei der Abkühlung wieder auftritt.

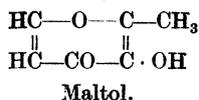
Samec und Mayer¹⁶³⁾ machten die bemerkenswerte Beobachtung, daß bei Vorhandensein der Amylo-amylosen (Amylosen Maquenne) neben den Erythroamylosen (vom Phosphorrest befreites Amylopektin) das Jod zuerst von den ersteren aufgenommen wird und erst nach der Absättigung dieser mit den Erythroamylosen in meßbare Beziehung tritt. Von besonderer Bedeutung ist, daß diesen Körpern ihre charakteristische Jodfarbe, den Erythroamylosen die violette, den Amylo-amylosen die blaue, auf Grund ihrer organischen Grundsubstanz und unabhängig von ihren kolloidchemischen Eigenschaften zukommen muß: denn bei der Phosphorylierung wurde aus der ursprünglich keine Gallerte bildenden Amylo-amylose ein doppelt so zäher Körper als aus der Erythroamylose erhalten; trotz aller Vorsicht erfolgte bei der Phosphorylierung eine partielle Desaggregation der Kolloide, wobei die Molatgröße der phosphorylierten Erythroamylose etwa auf die Hälfte des am nativen Amylopektin beobachteten Wertes sank, während die der Amylo-amylosen durch die Einführung des Phosphorsäurerestes sogar bis auf etwa den achten Teil zurückging. Trotzdem blieb die Jodfarbe spezifisch; sie ist also weder vom Assoziationsgrad noch von der Hydratation abhängig, sondern in Beziehung zur Grundsubstanz zu setzen¹⁶⁴⁾, worauf wir im Schlußkapitel eingehen.

Lufttrockene Stärke gibt ihr Wasser erst bei 130° ab, nicht ohne daß jedoch schon eine gewisse Zersetzung stattfindet. Beim trockenen Erhitzen beginnt sie sich bei 150—160° gelb zu färben, wobei sich schon in Wasser lösliche Produkte, zuerst lösliche Stärke, dann Dextrine bilden. So wird beim Rösten, in Gegenwart geringer Säuremengen, das technische Dextrin hergestellt, das als Klebstoff und für andere Zwecke Verwendung findet.

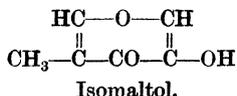
¹⁶³⁾ Kolloidchem. Beihefte Bd. 13, S. 282. 1921.

¹⁶⁴⁾ Samec und Mayer: Kolloidchem. Beihefte Bd. 16, S. 89. 1922.

Bei der trocknen Destillation im Vakuum wird aus Stärke ebenso wie aus Cellulose das Lävoglucosan gebildet¹⁶⁵), auf das wir schon eingegangen sind¹⁶⁶). Bei der trocknen Destillation von Stärke und Cellulose ohne Anwendung des Vakuums aber in größerem Maßstab wurde von Erdmann und Schäfer¹⁶⁷) neben andern Produkten ein Körper erhalten, der mit dem sog. Maltol identisch war. Diese Substanz wurde zuerst von Brand¹⁶⁸) aus den Kondensaten der Kathreiner Malzkaffeerösterei isoliert und von ihm und später von Kiliani und Bazler¹⁶⁹) beschrieben. Feuerstein¹⁷⁰) gewann es aus den Nadeln der Weißtanne, während es Peratoner und Tamburello¹⁷¹) mit der Larixinsäure identifizierten, welche Stenhouse¹⁷²) vor vielen Jahren aus der Lärchenrinde in krystallisiertem Zustand gewonnen hatte. Peratoner und Tamburello¹⁷¹) geben dem Körper die folgende Formel.



Daneben entsteht beim Rösten des Zwiebacks das Isomaltol, das sich vom Maltol leicht durch Fällen mit Sublimat trennen läßt. Backe¹⁷³) gibt ihm die isomere Formel.



Die Beziehung dieser Körper zur Stärke und Cellulose ist noch ungeklärt und verdient genauer studiert zu werden.

Säuren spalten die Stärke in der Hitze quantitativ in Traubenzucker; dieser Abbau geht schon mit verdünnten Säuren verhältnis-

¹⁶⁵) Pietet und Sarasin: *Helvetica chim. acta* Bd. 1, S. 87. 1918.

¹⁶⁶) Vgl. A. Kap. II, S. 36.

¹⁶⁷) *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 43, S. 2398. 1910.

¹⁶⁸) *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 27, S. 808. 1894.

¹⁶⁹) *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 27, S. 3115. 1894; Bd. 28, S. 34. 1895.

¹⁷⁰) *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 34, S. 1804. 1904.

¹⁷¹) *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 36, S. 3407. 1903.

¹⁷²) *Liebigs Ann. Chem.* Bd. 123, S. 191. 1861.

¹⁷³) *Comptes Rendus* Bd. 151, S. 78. 1910.

mäßig leicht, und jedenfalls außerordentlich viel leichter als der der Cellulose vor sich. So bildet z. B. eine 2proz. Salzsäurelösung schon nach $1\frac{1}{2}$ Stunden in der Hitze 95% und eine 10proz. Lösung bereits nach 2 Minuten 92,6% Glucose. Am Anfang erfolgt die Hydrolyse durch Säuren schneller als am Ende und die Menge des gebildeten Zuckers ist etwa proportional der Einwirkungsdauer, bis etwa die Hälfte der Stärke umgewandelt ist. Die Umsetzung wächst mit der Temperatur und der Konzentration der Säuren und folgt den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts. Als Zwischenprodukte treten Dextrine auf, auf welche wir im VII. Kapitel zurückkommen.

Der Abbau der Stärke durch Säuren hat große technische Bedeutung, da auf diese Weise der Stärkezucker hergestellt wird, welcher meist in Form eines wasserhellen gebleichten Sirups in den Handel kommt. In Deutschland geht man von Kartoffelstärke aus; besonders bedeutungsvoll ist die Herstellung von Stärkezucker in Amerika aus Mais geworden, wo auch kristallisierte Glucose im großen Fabrikbetriebe gewonnen wird. Der Stärkezucker findet besonders Verwendung zur Herstellung von Bonbons, zur Konservierung von Früchten, als Honigersatz und als alkoholliefernder Zusatz zum Biere, soweit letzteres nicht, wie in Deutschland, durch die Gesetzgebung behindert wird.

Unter den Einwirkungsprodukten der Alkalien auf Stärke verdient das Stärkenatrium unser Interesse. Es wurde schon von Pfeiffer und Tollens¹⁷⁴⁾ gewonnen und neuerdings von Karrer¹⁷⁵⁾, der die „lösliche Stärke nach Zulkowsky“, verwandte, hergestellt. Zu seiner Darstellung wird die Stärke in 10proz., reiner, sodafreier Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Alkohol gefällt. Nach dem Waschen mit Alkohol wird die Natriumhydroxyd-Additionsverbindung in Wasser gelöst, nochmals mit Alkohol gefällt und getrocknet; sie soll dann die Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$ haben, die jedoch mit dem von der Wassermenge abhängigen Dissoziationsgrad wechselt.

Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Salpeter-

¹⁷⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. Bd. 210, S. 285. 1881.

¹⁷⁵⁾ Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 811. 1921.

säure, Bromwasser, alkalische Brom- und Chlorlaugen wirken zuerst hydrolysierend und dann erst oxydierend. Die naturgemäße Folge ist, daß man mit ihrer Hilfe im allgemeinen die gleichen Oxydationsprodukte wie aus Traubenzucker gewinnt; so liefert z. B. die Salpetersäure Zuckersäure und Bromwasser Gluconsäure.

In allen Fällen eines energischen Eingriffs in das Stärkemolekül geht diesem eine Umwandlung in die sog. lösliche Stärke voraus. Wir werden die Erscheinung zu deuten versuchen, wenn wir uns auf Grund der neuen Untersuchungen mit den modernen Anschauungen über den Aufbau des Stärkemoleküls auseinandersetzen. Hier erwähnen wir als spezielle Darstellungsmethoden für „lösliche Stärke“, wie sie z. B. als Indicator für die Jodtitration benutzt wird, das Verfahren von Lintner¹⁷⁶⁾, der Stärkekörner mit 7,5proz. Salzsäure 7 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tage bei 40° stehen läßt, und dann die Säure vollständig durch Waschen mit Wasser entfernt, ferner die Beobachtung von Wolff und Fernbach¹⁷⁷⁾, nach der mit 0,1proz. Salzsäure behandelte Stärke nach dem Auswaschen und Trocknen bei 30° schließlich durch Erhitzen auf 46° für längere Zeit oder 100—110° während 1½ Stunden in lösliche Form übergeht. Auch durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd¹⁷⁸⁾ in der Kälte wie auch mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von wenig Ammoniak kann man zu einer löslichen Stärke gelangen. Für rein wissenschaftliche Zwecke ist man nach dem Vorgange von Pregl¹⁷⁹⁾ meist von der löslichen Stärke ausgegangen, die man gewinnt, wenn man Stärke nach Zulkowsky¹⁸⁰⁾ in Glycerin auf 190° erhitzt. Solcher Stärke haben sich Pringsheim und Eissler¹⁸¹⁾ für ihre Acetylierungsversuche und neuerdings Karrer¹⁸²⁾ zur Darstellung des

¹⁷⁶⁾ J. prakt. Chem. Bd. 34, S. 378. 1886.

¹⁷⁷⁾ Comptes Rendus Bd. 140, S. 1403. 1905.

¹⁷⁸⁾ Syniewski: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 30, S. 2415. 1897.

¹⁷⁹⁾ Monatsh. Chem. Bd. 22, S. 1049. 1901.

¹⁸⁰⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 13, S. 1398. 1880.

¹⁸¹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2959. 1913.

¹⁸²⁾ Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 811. 1921.

Stärkenatriums bedient; und in der Tat scheint dies die sicherste Methode zu sein, um eine lösliche Stärke ohne die Freilegung reduzierender Gruppen zu gewinnen. Samec und Jencic¹⁸³⁾, die eine gute Zusammenstellung der Gewinnungsmethoden für lösliche Stärken geben, fanden ihre physiko-chemischen Merkmale so verschieden, daß die Benennung „lösliche Stärke“ kein bestimmtes Abbauprodukt kennzeichnet, so daß sie nach ihrer Meinung wissenschaftlichen Ansprüchen überhaupt nicht genügt.

Die Acetylierung der Stärke.

Native Stärke läßt sich mit Essigsäureanhydrid auch in Gegenwart von Katalysatoren wie Chlorzink und Natriumacetat nicht acetylieren; selbst bei Verwendung von Schwefelsäure kommt man zu keinem annehmbaren Reaktionsverlauf. Man hat sich deshalb zu Acetylierungsversuchen der löslich gemachten Stärke nach Zulkowsky bedient; jedoch muß hervorgehoben werden, daß die in Glycerin auf 190° erhitzte Stärke möglicherweise nicht nur eine depolymerisierende, sondern auch eine konstitutionelle Abbauveränderung erfahren hat.

Ähnlich wie die Cellulose läßt sich die Stärke ohne tiefgreifende Veränderung acetylieren, so daß bei der Verseifung, was die Jodfärbung und die Resistenz gegen Fehlingsche Lösung angeht, noch stärkeähnliche Produkte entstehen. Andererseits kann die Acetylierung auch in eine Acetolyse übergehen, wobei schließlich acetylierte Zuckerabbau-Produkte gewonnen werden können, die den hydrolytischen Spaltungsprodukten entsprechen.

Schon Pregl¹⁸⁴⁾, der zum ersten Male Stärke acetylierte, hat beide Probleme einer Lösung zugeführt: mit wenig Schwefelsäure als Katalysator gewann er ein Acetat, welches ein sich mit Jod blau färbendes Verseifungsprodukt von der spezifischen Drehung + 191,5° zurückzugewinnen gestattete; mit mehr Schwefelsäure, 2 ccm auf 5 g Stärke, erhielt er jedoch ein abgebautes Acetat, in dem nach seinen Molekulargewichtsbestimmungen nur noch

¹⁸³⁾ Kolloidchem. Beihefte Bd. 7, S. 137. 1915.

¹⁸⁴⁾ Monatsh. Chem. Bd. 22, S. 1049. 1901.

drei Glucosereste in acetylierter Form vorhanden waren. Das daraus gewonnene Verseifungsprodukt reduzierte 12,5% so stark wie Glucose, färbte sich mit Jod braunrot und drehte nur noch 148,8° nach rechts. Es war jedoch nicht krystallinisch zu erhalten und von zweifelhafter Einheitlichkeit. Ein diesem sehr ähnliches Acetat und Verseifungsprodukt haben H. Pringsheim und Eissler¹⁸⁵⁾ durch Acetolyse der „Hexaamylose“ mit Schwefelsäure gewonnen und das so erhaltene Trisaccharid „Isotriamylose“ genannt.

Mit der Gewinnung hochmolekularer Stärkeacetate unter Verwendung verschiedener Katalysatoren haben sich Gutsche¹⁸⁶⁾ und Matthies¹⁸⁷⁾ beschäftigt, während Boeseken, v. Berg und Kerkstjens¹⁸⁸⁾ die Schnelligkeit der Acetylierung unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren wie Schwefelsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure zu messen versuchten. Neuerdings zeigten H. Pringsheim und Laßmann¹⁸⁹⁾, daß lösliche Stärke auch mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert werden kann, wobei die Spaltbarkeit des Verseifungsproduktes durch Diastase erhalten bleibt.

Zu krystallisierten Acetylierungsprodukten ist man bei der Stärke nur bei der Verwendung halogenhaltiger Acetylierungsgemische gelangt. So zeigte schon Skraup¹⁹⁰⁾ mit Menter, daß beim Behandeln von Stärke mit durch Chlorwasserstoff gesättigtem Essigsäureanhydrid nach 4 Monaten Acetylchlorglucose entsteht, während sich nach 2 Monaten ein Stoff von der Zusammensetzung der Acetylchlormaltose isolieren ließ; aber erst die Gewinnung der weit beständigeren Bromacetylprodukte gestattete es, die Reaktion zu einem befriedigenden Abschluß zu bringen und die Maltosebindung in der Stärke auch chemisch einwandfrei zu beweisen. Das gelang Karrer und Naegeli¹⁹¹⁾

¹⁸⁵⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2959. 1913.

¹⁸⁶⁾ Diss. Heidelberg 1910.

¹⁸⁷⁾ Diss. Hannover 1920.

¹⁸⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bes. [3], Bd. 35, S. 320. 1916.

¹⁸⁹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1409. 1922.

¹⁹⁰⁾ Monatsh. Chem. Bd. 26, S. 1415. 1905.

¹⁹¹⁾ Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 264. 1921.

durch die Anwendung von Acetyl bromid in Gegenwart geringer Mengen Eisessig¹⁹²⁾: so erhielten sie Acetobrom-Maltose, verwandelten diese durch Schütteln mit Silbercarbonat in die gut krystallisierte Heptacetyl-Maltose und identifizierten endlich die daraus durch Verseifung gewonnene Maltose. Ein Teil der Reaktion geht über die Maltosestufe weg; verwendet man nach den Angaben von Bergmann und Beck¹⁹³⁾ mit Bromwasserstoff gesättigtes Essigsäureanhydrid, so kann man den Stärkeabbau zu einer Darstellungsmethode der wichtigen Acetobromglucose gestalten.

Die Methylierung der Stärke.

Die Methylierung der Stärke läßt sich in analoger Weise wie die anderer Polysaccharide durchführen¹⁹⁴⁾. Bei der Anwendung von Jodmethyl und Silberoxyd, Dimethylsulfat und Natronlauge oder Barytwasser in verschiedener Aufeinanderfolge wurden zwei Methylgruppen auf einen Traubenzuckerrest aufgenommen, während das dritte Hydroxyl dem Eintritt des Methylrestes energischen Widerstand leistete, was in bemerkenswertem Zusammenhang mit der Beobachtung steht, daß sich auch die Polyamylosen der α -Reihe nicht stärker als bis zur Zweimethylstufe methylieren ließen¹⁹⁵⁾. Doch ist es neuerdings Irvine¹⁹⁶⁾ mit Mac Donald gelungen, in die Stärke so viele Methylgruppen einzuführen, daß in je zwei Glucoseresten zwei und in einem dritten drei Methylgruppen vorhanden waren. Ob die Polyamylosen der β -Reihe ein ähnliches Verhalten zeigen, ist momentan Gegenstand der Untersuchung.

¹⁹²⁾ Karrer, Naegeli, Hurwitz und Wälti: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 678. 1921.

¹⁹³⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1575. 1921.

¹⁹⁴⁾ Denham und Woodhouse: *J. chem. Soc. London* Bd. 103, S. 1735. 1913; Bd. 105, S. 2357. 1914. Karrer: *Helvetica chim. acta* Bd. 3, S. 620. 1920. Karrer und Naegeli: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 185. 1921. Karrer, Naegeli, Hurwitz und Wälti: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 678. 1921.

¹⁹⁵⁾ Pringsheim, H. und Persch: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 54, S. 3162. 1921; Bd. 55, S. 1428. 1922.

¹⁹⁶⁾ Address to the British Association in Hull 1922.

Die Dimethylstärken verschiedenen Ursprungs, aus Kartoffel-, Reis- und Maisstärke, waren nach den Feststellungen Karrers in Wasser und manchen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform löslich. Sie zeigten in Wasser eine spezifische Drehung von ca. 206° , waren ultrafiltrierbar und optisch leer. Auf die zwischen 900 und 1200 bestimmte Molekulargröße der Methylstärke, wie auf ihre auffallende Ähnlichkeit mit dem Methylglykogen gehen wir im Schlußkapitel ein.

Für die quantitative Bestimmung der Stärke sind zahlreiche und auf verschiedenen Prinzipien beruhende Verfahren angegeben worden¹⁹⁷⁾. Schon daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Bestimmung der Stärke besonders bei Gegenwart anderer Kohlenhydrate keine ganz einfache Sache ist; am schwierigsten wird sie bei Anwesenheit des der Stärke nahe verwandten Glykogens. Die Grundlagen, nach denen hier verfahren wird, bieten manches Interessante, weswegen sie hier erläutert werden sollen¹⁹⁸⁾. Eine ältere Methode von Maercker beruht darauf, daß man die Stärke durch Zusatz von Malzauszug in Lösung bringt, sie dann durch Kochen mit Salzsäure vollkommen hydrolysiert und die gebildete Glucose durch ihre Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung bestimmt. Aus einer Tabelle ermittelt man dann die dem ausgeschiedenen Kupfer entsprechende Menge Stärke. Es ist klar, daß man bei Gegenwart anderer reduzierender Zucker zu hohe Werte erhalten muß. Aus diesem Grunde bestimmt Lintner in der Lösung gleichzeitig die Pentosane nach der früher erwähnten Tollensschen Phloroglucinmethode und zieht diese von dem gefundenen Stärkewert ab. Er kommt hierbei zu demselben Resultat, wenn er die mit Äther entfettete Substanz zuerst mit Malzauszug hydrolysiert oder wenn er direkt mit Salzsäure oder nach vorheriger Löslichmachung der Stärke,

¹⁹⁷⁾ Zusammengestellt von F. Schubert: Österreichisch-Ungarische Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtsch. Bd. 39, S. 411. 1910. Abgedruckt im Handbuch d. biochemischen Arbeitsmethoden Bd. VI, S. 4. 1912.

¹⁹⁸⁾ Für die spezielle Ausführung vgl. Zemplén, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. VI, S. 3. 1912.

durch Behandeln mit Wasser unter Überdruck, mit Salzsäure invertiert. Die durch die Gegenwart von Pentosanen bedingte Fehlerquelle wird also unter der Voraussetzung ausgeschaltet, daß die gebildeten Pentosen praktisch das gleiche Reduktionsvermögen wie die Glucose zeigen. Da das bei der Arabinose und Xylose tatsächlich der Fall ist, und da diese beiden Pentosen in Naturprodukten hauptsächlich in Frage kommen, ist dieses Verfahren eins der zuverlässigsten.

Schwieriger zu handhaben und gute Werte nur bei peinlicher Einhaltung der Vorschrift liefernd, ist die direkte Stärkebestimmungsmethode von Baumert und Bode, welche auf der Unlöslichkeit der Stärke in verdünntem, etwa 60 proz. Alkohol beruht; doch hat dieses Verfahren den Vorteil, daß es in gewissen Abänderungen auch in Gegenwart von großen Mengen Protein-substanz und in einer anderen Modifikation bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glykogen Anwendung finden kann. Hier wird die Stärke in der feingesiebten Substanz mit Wasser unter Überdruck in Lösung gebracht und dann bei Gegenwart geringer Mengen von Natronlauge mit Alkohol wieder ausgefällt, auf einem Asbestfilterrohr gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Veraschung ermittelt man auf diese Weise den Stärkegehalt. Die Bestimmungsmethode in Gegenwart von Glykogen beruht auf der Löslichkeit dieses Polysaccharides in hochprozentigem Alkohol, in welchem die Stärke unlöslich ist.

Auch durch Polarisation kann man nach einem ebenfalls von Lintner angegebenen Verfahren die Stärke dadurch bestimmen, daß Gersten-, Roggen-, Weizen-, Mais-, Reis- und Kartoffelstärke, in der Kälte durch Salzsäure in Lösung gebracht, nach 30 Minuten ein spezifisches Drehungsvermögen von durchschnittlich 203° zeigen. Wenn man die so gelöste Stärke durch Zugabe von Phosphorwolframsäure von gleichzeitig vorhandenen Eiweißstoffen befreit, so erhält man blanke Filtrate, deren Drehung man im Polarisationsapparat mit Sicherheit ermitteln kann.

Zum Schluß sei noch eine physiologische Methode erwähnt, welche darauf beruht, daß die vorher verkleisterte Stärke mit Hilfe eines verzuckernden Pilzes in gärungsfähigen Zucker

umgewandelt wird, welcher dann durch Hefe vergoren, eine bestimmte Alkoholmenge liefert. Aus dieser kann man auf die vorhandene Stärkemenge zurückrechnen.

Zusammenfassend läßt sich wohl sagen, daß für rohere Zwecke das Maerckersche Verfahren, für feinere dessen Modifikation nach Lintner angewandt zu werden verdient, mit denen noch am ehesten das Lintnersche Polarisationsverfahren in Konkurrenz zu treten bestimmt ist. Die direkte Stärkebestimmungsmethode wird man wohl nur dann anwenden, wenn man durch die Gegenwart großer Proteinmengen oder durch die Anwesenheit von Glykogen dazu gezwungen ist.

Eine beachtenswerte Methode beruht auf der Bestimmung des Brechungsindex löslich gemachter und bis zum Verschwinden der Jodreaktion verzuckerter Stärke¹⁹⁹). Ein Gramm angewandte Stärke entsprechen nach der Verzuckerung 4 Teilen Refraktometer-Skala; bei Vergleichsversuchen mit anderen Methoden wurde gute Übereinstimmung erzielt.

Glykogen.

Das im Jahre 1856 von Claude Bernard und V. Henzen entdeckte Glykogen kann gewissermaßen als tierische Stärke bezeichnet werden, da es im Tierreich außerordentlich verbreitet ist und hier die Rolle des Kohlenhydratreservematerials übernimmt; es fehlt fast in keiner tierischen Zelle, häuft sich am meisten in der Leber an, die bis zu 18% ihres Gewichtes an Glykogen enthalten kann. Nächst der Leber findet es sich am meisten in den Muskeln²⁰⁰). Auch bei kaltblütigen Tieren ist es weitverbreitet; besonders eingehend ist sein Vorkommen unter verschiedenen Lebensbedingungen im Körper der Frösche untersucht worden. Auch niedere Tiere enthalten beträchtliche Mengen an Glykogen: so ist auffallend, daß in den Austern bis 10% der Trockensubstanz Glykogen enthalten sein kann.

¹⁹⁹) Lalin: Zeitschr. f. d. ges. Brauerwesen Bd. 32, S. 231. 1909. Kluge: Allg. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation Jg. 41, Nr. 28/29. 1913.

²⁰⁰) Eingehende Angaben über das Vorkommen des Glykogens in Abderhaldens Biochemischem Handlexikon, bearbeitet von Neuberg und Rewald, Bd. II, S. 256. Berlin: Julius Springer 1911.

Aber auch in pflanzlichen Organismen, besonders in verschiedenen Pilzen, wie Champignons, Hutpilzen und anderen, ist das Glykogen aufgefunden worden. Eine bedeutsame Rolle spielt es im Leben der Hefezelle, welche mehr als 32% der Trockensubstanz an Glykogen enthalten kann, das auch hier als Reservematerial bei starker Zuckerernährung aufgestapelt wird.

Das tierische wie das pflanzliche Glykogen ist ein weißes amorphes Pulver, welches im Gegensatz zum Stärkekorn auch nach der röntgenspektroskopischen Untersuchung keine Krystallstruktur besitzt²⁰¹); es löst sich in Wasser, wenn auch nicht wie Stärke zu einem Kleister, so doch kolloidal zu einer opaleszierenden weißen Flüssigkeit, die Fehlingscher Lösung gegenüber ebensowenig wie gelöste Stärke reduzierende Eigenschaften besitzt. Mit Jod gibt es eine ebenfalls beim Erwärmen verblassende und beim Abkühlen wieder zurückkehrende Färbung, welche rötlichbraun ist und etwa der gewisser Stärkedextrine, der sog. Erythroextrine, die wir im VII. Kapitel behandeln, gleichkommt. Ob daraus der Schluß gezogen werden kann, daß sein Molekulargewicht niedriger als das der Stärke ist und etwa dem dieser Dextrine entspricht, wird später nach neuen Gesichtspunkten erörtert werden.

Die Zusammensetzung des Glykogens läßt sich ebenfalls durch die Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ ausdrücken; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es, ebenso wie die Stärke, quantitativ in Traubenzucker aufgespalten. Bemerkenswert ist die außerordentliche Resistenz gegenüber Alkalien, besonders auch gegenüber konzentrierter Kalilauge, wovon wir als analytisches Hilfsmittel Gebrauch machen. Das Natriumhydroxyd-Glykogen, welches entsprechend der Natriumhydroxydstärke dargestellt wurde²⁰²), hatte ebenfalls die Zusammensetzung $(C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH)_x$. Bei der Oxydation verhält sich Glykogen ganz ebenso wie Stärke, d. h. es liefert im allgemeinen die Oxydationsprodukte des Traubenzuckers.

²⁰¹) Herzog und Jancke: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 2164. 1920.

²⁰²) Karrer: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 994. 1921.

Die Acetylierung des Glykogens.

Die älteren Angaben²⁰³⁾ über Glykogenacetate sind wenig zuverlässig. Mit Salzsäure als Katalysator konnte ein acetyliertes Glykogen gewonnen werden, das jedoch selbst bei kurzer Einwirkungsdauer etwas chlorhaltig war²⁰⁴⁾. Nach dem Chlorwert wurde sein Molekulargewicht als sehr hoch beurteilt.

Im Gegensatz zum Stärkekorn und analog zur löslich gemachten Stärke kann Glykogen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in ein Triacetat von der spez. Drehung + 159° umgewandelt werden²⁰⁵⁾. Da erfahrungsgemäß, wie wir noch erläutern werden, bei dieser Acetylierungsmethode keine Depolymerisation erfolgt, wurde versucht, das Molekulargewicht des Acetates in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen. Weder die kryoskopische noch die von Rast²⁰⁶⁾ verbesserte Bargersche²⁰⁷⁾ Methode führte jedoch zum Ziel, stets war das Glykogenacetat zu einem Komplex von unbestimmbarer Molgröße assoziiert. Es zeigte diese Eigenschaft im Gegensatz zum Inulinacetat, worauf wir zurückkommen. Das Verseifungsprodukt färbte sich mit Jod genau wie Glykogen und wurde durch Diastase gespalten.

Der acetolytische Abbau des Glykogens wurde mit Acetyl-bromid-Eisessig durchgeführt und verlief ganz genau so wie der der Stärke; auch hier ließ sich Acetobrommaltose isolieren, ein Beweis, daß auch im Glykogen Maltosereste vorhanden sind²⁰⁸⁾.

Die entsprechend der Stärkealkylierung durchgeführte Methylierung des Glykogens lieferte ein Dimethyloglykogen, das mit dem aus Stärke gewonnenen Produkt in allen Punkten übereinstimmte, nur scheinen die Molekulargewichtsbestimmungen

²⁰³⁾ Schützenberger: Liebigs Ann. Chem. Bd. 160, S. 74. 1872. Chittenden: Liebigs Ann. Chem. Bd. 182, S. 206. 1877.

²⁰⁴⁾ Skraup und v. Knafl, E.: Monatsh. Chem. Bd. 26, S. 1415. 1905. v. Knafl - Lenz: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 46, S. 293. 1905.

²⁰⁵⁾ Pringsheim, H. und Lassmann: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1409. 1922.

²⁰⁶⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1799. 1921.

²⁰⁷⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 37, S. 1754. 1904.

²⁰⁸⁾ Karrer: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 263, 994. 1921.

noch unbefriedigender ausgefallen zu sein; es wird angegeben, daß sie sich jedoch in derselben Größenordnung bewegten wie die der zweifach methylierten Stärke²⁰⁸).

Die spezifische Drehung des Glykogens von tierischem Ursprung wird in ganz reinem Zustand zu $+196,57^\circ$ angegeben²⁰⁹), die des Hefeglykogens wurde zu $+198,9^\circ$ gefunden²¹⁰), eine Übereinstimmung, die auf eine nahe Verwandtschaft des tierischen und pflanzlichen Glykogens hindeutet. Auch spätere Angaben²¹¹) bestätigen die wahrscheinliche Identität des tierischen und pflanzlichen Glykogens, wozu auch die Pilzglykogene zu rechnen wären²¹²). Doch erwies sich das Hefeglykogen nach Clautriau²¹²) als weniger opaleszierend, auch gab es mit Jod eine tiefere, mehr ins violett gehende Farbe.

Wie wir sehen werden, kommt bei der Spaltung durch das diastatische Ferment ein etwas ausgeprägter Unterschied zwischen den Glykogenarten verschiedenen Ursprungs zum Vorschein, der auch in der Opalescenz und der Jodfärbung zutage tritt. Norris²¹³) bestimmte dafür folgende Werte:

	Relative Opalescenz	Relative Stärke der Jodfärbung
Glykogen aus Kaninchenleber	4,5	4,7
„ „ Hundeleber	1,7	2,6
„ „ Austern	1,5	1,0
„ „ Hefe	1,0	1,5

Auf die Beziehung des Glykogens zum Amylopektin²¹⁴) gehen wir im Schlußkapitel ein.

Wir haben am Anfang dieses Kapitels gesehen, daß die Blätter der Pflanzen die Fähigkeit besitzen, aus verschiedenen chemischen Verbindungen, besonders aus Zuckerarten Stärke zu bilden. Diese Form der Stärkebildung ist jedoch bei den Pflanzen naturgemäß

²⁰⁹) Gatin - Gruzewska: Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 102, S. 569. 1904.

²¹⁰) Vgl. Cremer: Münch. med. Wochenschr. Bd. 41, S. 525. 1894.

²¹¹) Harden und Young: J. chem. Soc. London Bd. 81, S. 1224. 1902; Bd. 101, S. 1928. 1912.

²¹²) Clautriau: Memoires couronnées par l'acad. royale Bruxelles 1895.

²¹³) Biochem. Journ. Bd. 7, S. 26. 1913.

²¹⁴) Pringsheim, H. und Goldstein: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1446. 1922.

nicht die übliche, sie wird ihnen nur unter Ausschaltung der Kohlensäureassimilation in künstlichen Versuchen aufgezwungen. Anders liegen die Verhältnisse natürlich bei der Bildung des Glykogens im tierischen Organismus. Die Frage der Glykogenbildung ist eingehend studiert worden, da sie, besonders auch bei pathologischen Zuständen, medizinisches Interesse besitzt: die naturgemäße Form der Glykogenbildung ist selbstverständlich die aus Zuckern, wofür vor allem die Stärke und ihre Abbauprodukte in Frage kommen. Die Bildung des Glykogens aus den Zucker-Alkoholen und den dazu gehörigen Säuren ist noch ebenso umstritten, wie die aus Pentosen. Aus Inulin wird es nur in beschränktem Maße gebildet, weshalb dieses Polysaccharid für die Ernährung der Diabetiker in Frage kommt.

Die Frage, ob Glykogen auch aus Fett gebildet werden kann, hat die medizinische Chemie in umfangreicher Weise beschäftigt; bisher hat man sich bezüglich ihrer Beantwortung nicht einigen können, mit Sicherheit scheint nur festzustehen, daß es in gewissen schweren Fällen von Diabetes bei Fettnahrung zur Zuckerausscheidung gekommen ist. Am Diabetiker konnte auch bewiesen werden, daß Glykogen auch aus Eiweiß gebildet werden kann; was die Eiweißabbauprodukte angeht, so ist Leucin als Ausgangssubstanz für die Glykogenbildung noch strittig, während für das Alanin etwas sicherere Beweise vorliegen. Dieses wichtige Gebiet ist auch auf kaltblütige Tiere übertragen worden; so tritt im Körper der Weinbergschnecke nach Verfütterung von Glucose Galaktose, Mannose, Laktose u. a. Glykogen auf, während der Glycerinaldehyd bei der Schildkröte als Glykogenbildner diente.

Die Darstellung des Glykogens gelingt relativ einfach nach der schon von Brücke angegebenen Methode folgender Vorschrift: Ein Kaninchen bekommt 40 g Traubenzucker in 60 ccm Wasser mit der Schlundsonde. Es wird nach 2—3 Stunden getötet; die sofort entnommene Leber wird zerschnitten, ohne Zeitverlust in 300 ccm Wasser geworfen, das sich in einem Emailtopf von 1 Liter Inhalt in lebhaftem Sieden befindet. Ist die Leber vollkommen gekocht — was man daran erkennt, daß die Stücke hart und durch und durch grau geworden sind,

so nimmt man sie aus dem siedenden Wasser heraus und zerreibt sie in einer Reibschale zu einem Brei, den man wieder in das heiße Wasser zurückgibt. Man läßt jetzt noch ca. 5 Minuten weiterkochen, filtriert durch ein Koliertuch, preßt den Rückstand gut aus und setzt zu dem abgekühlten, trüben Filtrat tropfenweise unter Umrühren abwechselnd 25 proz. Salzsäure und Jodquecksilber-Jodkalium (1,35 g HgJ_2 , 5 g KJ in 100 ccm Wasser), solange noch ein Niederschlag entsteht. Dann läßt man den Niederschlag sich absetzen und bringt erst die überstehende Flüssigkeit und zum Schluß den Niederschlag auf ein Faltenfilter. Das klare, hellgelbe opaleszierende Filtrat wird mit dem doppelten Volumen 96 proz. Alkohols gefällt, so lange der Ruhe überlassen, bis der entstehende weiße Niederschlag sich gut abgesetzt hat, dekantiert und der Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und mit Äther getrocknet. Beim Aufbewahren im Exsiccator trocknet das Glykogen zu einem staubfeinen weißen Pulver.

Ein so hergestelltes Glykogen ist nicht aschefrei, bei der nachherigen Behandlung mit siedender Kalilauge soll es sich zersetzen. Zur Gewinnung von reinem Glykogen empfiehlt es sich, nach der Pflügerschen Methode²¹⁵⁾ zu arbeiten. Auch kann man die Leber ganz anders mit Glykogen anreichern, wenn man die Tiere z. B. Hunde, zuerst hungern läßt und sie dann energischer und mehrfach mit Zucker füttert; es gelingt so Lebern zu erhalten, die ungefähr zu zwei Drittel aus Glykogen bestehen.

Zur Darstellung²¹⁵⁾ größerer Mengen Glykogens empfiehlt es sich, die Leber von Hunden zu nehmen, welche auf Glykogen gemästet worden sind. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß das Filtrat der mit heißem Wasser ausgezogenen zerkleinerten Leber mit einem Gemisch von 10 proz. Jodkaliumlösung, 60 proz. Kalilauge und 96 proz. Alkohol versetzt wird. Das ausgefällte Glykogen reinigt man nach dem Waschen mit einem Jodkalium-Kalilauge-Alkoholgemisch durch erneutes Ausfällen mit der oben angegebenen Mischung aus seiner

²¹⁵⁾ Vgl. Pflüger, E.: Das Glykogen. 2. Aufl. S. 29. 1905; Schöndorff: Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 99, S. 201. 1903.

wässerigen Lösung. Dann wird das Präparat zur Beseitigung des Jodkaliums und der Kalilauge aus seiner wässerigen Lösung mit 96proz. Alkohol gefällt und nach dem Waschen mit Alkohol eine Stunde lang mit einer kleineren Menge 30proz. Kalilauge erhitzt; nach mehrfacher derartiger Behandlung wird in wässriger Lösung mit Essigsäure neutralisiert und diese durch mehrfaches Ausfällen mit Alkohol aus der wässerigen Lösung entfernt.

Ein neueres Verfahren aus dem Pflügerschen Institut²¹⁶⁾ ist wesentlich einfacher; es beruht ebenfalls auf der Unzersetzbarkeit des Glykogens durch Kalilauge und besteht im wesentlichen in einer Reinigung durch Waschen und Ausfällen mit Alkohol. Um den noch beim Glykogen verbleibenden Farbstoff ganz zu entfernen, wird einmal zu je 150 ccm Glykogenlösung ein Zusatz von 2 ccm rauchender Salzsäure gemacht und nach mehrfacher Filtration durch Neutralisation eine Lösung von schneeweißem Glykogen erhalten.

Zum chemischen Nachweis des Glykogens bedient man sich der Färbung, welche es mit Jodlösung erfährt. Bei chemisch reinem Glykogen ist das Verschwinden dieser Braunfärbung beim Anwärmen und die Wiederkehr der Farbe beim Abkühlen allein schon genügend charakteristisch. Handelt es sich dagegen um neutrale Extrakte von Organen, welche Jod chemisch binden, so reinigt man das Glykogen durch Ausfällung mit einer Jodkalium-Kalilauge-Alkoholmischung²¹⁷⁾. Die quantitative Bestimmung des Glykogens beruht wiederum auf der von Pflüger festgestellten Tatsache, daß es mit Kalilauge beliebiger Konzentration beliebig lange gekocht werden kann, ohne daß es eine Spur von Zersetzung erleidet. Das zu untersuchende fein zerkleinerte Organ wird durch die Behandlung mit 60proz. Kalilauge in der Hitze von noch vorhandenen glykogenzersetzenden Fermenten befreit und die verdünnte Kalilauge mit Alkohol gefällt. Die weitere Reinigung besteht dann in der Entfernung der dem Glykogen noch anhaftenden Flocken und Farbstoffe

²¹⁶⁾ Grebe, W.: Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 121, S. 609. 1908.

²¹⁷⁾ Genauere Angaben bei Carl Grube, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden. Bd. II, S. 157. Berlin-Wien: Urban & Schwarzenberg 1910.

durch Ausfällung mit etwas Salzsäure unter Zusatz einiger Kubikzentimeter konzentrierter Kochsalzlösung. Man erhält dann bei geschickter Handhabung der Methode sofort eine für die polarimetrische Bestimmung des Glykogens ausreichend farblose Flüssigkeit. Da man ihren Gehalt an Glykogen schon kennt, kann man zur Kontrolle den aus ihr bei der Hydrolyse entstehenden Zucker noch durch die Reduktionsbestimmung gegenüber Fehlingscher Lösung feststellen.

VI. Stärke und Glykogen: Fermentativer und bakterieller Abbau.

Stärke.

Im Gegensatz zu dem rein fermentativen Abbau der Cellulose ist der der Stärke eine der Menschheit seit langem wenigstens unbewußt bekannte und nützliche Erscheinung, die zur Bereitung alkoholischer Getränke wie des Bieres schon seit Jahrhunderten Anwendung gefunden hat. Experimentell ist man ihr erst später nachgegangen: im Jahre 1785 hat Irvine die Verzuckerung der Stärke durch Malz beobachtet, um 1833 haben Payen und Persoz dem hierbei wirksamen Prinzip den Namen „Diastase“ gegeben, nachdem Leuchs 2 Jahre vorher die stärkelösende Wirkung des Speichels entdeckt hatte. Seit dieser Zeit ist diesem Vorgange von einer großen Reihe von Forschern eine Menge Arbeit gewidmet worden, die zum Teil sehr widersprechende und verwirrende Ergebnisse gezeitigt hat. So mußte die Zahl des in der ersten Auflage angeführten Tatsachenmaterials eine recht beschränkte sein, und selbst diese wenigen Angaben haben sich inzwischen als falsch oder zum mindesten als ungenau erwiesen. Wenn man bedenkt, daß wir hier einen Vorgang behandeln, der tagtäglich in Hunderten von technischen Betrieben ausgenutzt wird, der in unserer Verdauung und in der der pflanzenfressenden Tiere eine so große Rolle spielt und auch im Leben der Nutzpflanzen bedeutungsvoll ist, so erkennen wir, wie weit wir auf dem wichtigen Gebiete der Fermentspaltung noch zurück sind. Wir müssen jedoch bedenken, daß schon das Substrat, die Stärke,

für uns noch große Geheimnisse in sich birgt. Der neue Ausbau der Encymologie, gestützt auf die Anwendung grundlegender physiko-chemischer Methoden, hat uns inzwischen einen Fortschritt gebracht, auf den wir immerhin stolz sein können, wenn wir auch erst am Anfang dieser neuen Forschungsperiode stehen.

Das Stärke spaltende Ferment, im allgemeinen jetzt mit dem Sammelnamen „Amylase“ bezeichnet, ist außerordentlich verbreitet. Es findet sich im Pflanzenreiche überall da, wo die als Reservematerial abgelagerte Stärke zum Zwecke weiterer Verwendung mobilisiert werden soll, so wird es z. B. gebildet, wenn ein Keimling sich mit Hilfe der Stärkeabbauprodukte ernähren muß, ehe die junge Pflanze in der Lage ist, vermittels ihrer ersten Blätter Kohlensäure zu assimilieren und sich so ihr Kohlenstoffenergiematerial, wiederum in Gestalt von Stärke, selbst zu erzeugen. Besonders aktiv ist das Ferment im Gerstenmalz, und daher kommt es, daß dieses Material als stärkeverzuckerndes Mittel Verwendung findet, wenn der gebildete Zucker, wie z. B. im Brennereigewerbe, durch Hefe zu Alkohol vergoren werden soll. Die Malz amy lase war auch am häufigsten Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung²¹⁸). Für die höheren Tiere, mit Ausnahme der Wiederkäuer und den Menschen, ist die Stärke die wichtigste Kohlenhydratquelle, nimmt der Mensch doch im Brot und in den Kartoffeln viel mehr davon als andere Zuckerarten, wie etwa den Rohrzucker, zu sich. Ehe er jedoch imstande ist, die Stärke zu resorbieren, muß er sie, ebenso wie die Tiere mit ähnlich geartetem Verdauungstraktus, verzuckern. Hierzu stehen ihm die Stärke abbauenden Fermente im Speichel, im Pankreassaft und im Darm zur Verfügung.

Der Stärkeabbau führt über gewisse Zwischenstufen, welche wir Dextrine zu nennen pflegen, zu einem Disaccharid, der Maltose, für deren weitere Spaltung in zwei Moleküle Traubenzucker ein anderes Ferment, die Maltase, zur Verfügung steht; die letztere findet sich bekanntlich in der Hefe wie auch im Darmkanal der höheren Tiere und des Menschen. Die Zwischenprodukte des Stärkeabbaus

²¹⁸) Literatur bei v. Euler und Svanberg: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 112, S. 193. 1920.

haben besonders verwirrende Eigenschaften; wir werden auf sie im nächsten Kapitel eingehen. Deshalb genüge es hier, hervorzuheben, daß die der Stärke nahestehenden Dextrine sich mit Jod noch zu färben vermögen und daß den niederen Abbaustufen reduzierende Eigenschaften zukommen. Man hat das Verschwinden der Jodreaktion am Anfang, die wachsende Reduktionskraft am Ende der Fermentspaltung als messendes Kriterium angewandt, und die Wirkung des Fermentes gemessen nach der zu besprechenden Wohlgemuthschen Jodmethode als „amylolytische“ und die nach der Reduktionsmethode innerhalb derselben Zeit gemessene Kraft als „zuckerbildende“ bezeichnet²¹⁹⁾, ohne jedoch auf die Reduktionskraft der Zwischendextrine genügend Rücksicht zu nehmen.

Läßt man Amylase auf Stärkekleister einwirken, so beobachtet man bei geeigneter Temperatur sehr schnell eine Verflüssigung des Kleisters, während die Verzuckerung der gelösten Stärke weit langsamer einsetzt und ganz allmählich einem Endwert zustrebt. Die Verflüssigung geht nun keineswegs Hand in Hand mit dem Verschwinden der für die Stärke charakteristischen Blaufärbung durch Jod: auch die sog. lösliche Stärke, welchen Ursprungs sie auch sein möge, zeigt ja noch die charakteristische Jodfärbung. Da wir nun wissen, daß die Fähigkeit, einen Kleister zu bilden, nur der Hüllsubstanz der Stärke zukommt und daß sie diese Eigenschaft verliert, sobald man sie ihres Elektrolytgehaltes beraubt, müssen wir in der Amylase einen dephosphorylierenden oder andere Elektrolyten abspaltenden Anteil annehmen, der getrennt vom sonstigen Ferment oder Fermentgemisch wirksam ist. In dieser Beziehung kann man also schon heute von einer Zweienzymtheorie der Amylase sprechen. Mit Hilfe einer verbesserten Fallmethode hat Olsson²²⁰⁾ durch die Viskositätsbestimmung erneut den Beweis erbracht, daß die Verflüssigung viel schneller verläuft als die Verzuckerung.

Die neueren Arbeiten über Amylase machen sich von der Ver-

²¹⁹⁾ Sherman und Schlesinger: J. Am. Chem. Soc. Bd. 35, S. 1784. 1914.

²²⁰⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 119, S. 1. 1922.

flüssigung frei, indem sie von vornherein von löslicher Stärke ausgehen. Aber auch dieses Substrat stellt noch ein Gemisch aus zwei wahrscheinlich konstitutionell verschieden aufgebauten Stoffen, der Hüllsubstanz und der Inhaltssubstanz, der Erythro- und der Amylo-amylose nach der Bezeichnung von Samec dar. Nehmen wir dazu die später zu begründende Auffassung, daß beim Stärkeabbau zwei Reaktionen ineinander laufen, die Depolymerisation, welche einem niedrig molekularen Elementarkörper zustrebt, und die Spaltung in Bestandteile mit reduzierenden Eigenschaften, so gewinnen wir einen anfänglichen Begriff von der Verknäuelung der ineinanderlaufenden Prozesse. Aus diesen Gründen scheint es am Platze, sich zuerst für weitere Untersuchungen auf ein Substrat zu beschränken, und dem Vorschlage Eulers²¹⁸⁾ folgend die nach Lintner²²¹⁾ durch Digerieren mit Salzsäure oder die nach Zulkowski bereitete lösliche Stärke zu verwenden.

In der Anreicherung von Amylase-Präparaten²²²⁾ ist man im Vergleich zu den Erfolgen mit anderen Saccharasen, wie Invertase, Maltase und Lactase noch nicht über die ersten Anfänge hinausgekommen. Für Versuche hat man sowohl Malz- und Pankreasamylase, wie Speichel, daneben auch Pilzamylose²²³⁾ aus *Aspergillus oryzae* verwandt. Euler²¹⁸⁾ hat für seine Studien den in Kollodiummembranen gegen Wasser dialysierten Extrakt von Darmmalz benutzt: durch die Dialyse, die nach eigenen Erfahrungen bequem auch in Fischblasen erfolgen kann, werden in 2 Tagen mehr als 98% der Trockensubstanz und damit alle reduzierenden Bestandteile, vornehmlich die Maltose entfernt; allerdings wird das Enzym bis zu 30% des Ausgangswertes geschwächt, so daß die Verbesserung der enzymatischen Aktivität der Trockensubstanz eine 19—20fache wird.

Die Angaben über die „Optimaltemperaturen“ für das Ferment schwanken bedeutend zwischen 35 und 50°²²⁴⁾, sie

²²¹⁾ J. pr. Chem. Bd. 34, S. 378. 1886.

²²²⁾ Vgl. Sherman und Schlesinger: J. Am. Chem. Soc. Bd. 34, S. 1104. 1912; Bd. 35, S. 1617. 1913.

²²³⁾ Sherman und Baker: J. Am. Chem. Soc. Bd. 38, S. 1885. 1916. Sherman und Tanberg: J. Am. Chem. Soc. Bd. 38, S. 1638. 1916.

²²⁴⁾ Ernström: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 119, S. 190. 1922.

lassen sich nach v. Euler²²⁵) auch nicht allgemein angeben. Der Begriff der „Tötungstemperatur“ ist erst kürzlich klar fixiert worden; man bezeichnet nach v. Euler als Tötungstemperatur diejenige, bei welcher das Enzym in wässriger Lösung (ohne Substrat) bei festgelegtem, optimalem p_H nach 60 Minuten langer Erhitzung auf die Hälfte seiner Aktivität sinkt; oberhalb von 70° ist jedenfalls nur noch eine sehr schwache Amylasewirkung wahrzunehmen und das Ferment wird bald vernichtet. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß sein Substrat, die Stärke, wie auch deren Abbauprodukte, die Dextrine und die Maltose, der Hitzezerstörung gegenüber schützend wirken. Andererseits hemmen Stärkeabbauprodukte die diastatische Spaltung; so hört z. B. die verzuckernde Wirkung der Diastase bei gleichzeitiger Gegenwart von 15% Maltose und 10% Glucose auf, wohingegen Rohrzucker und Fructose überhaupt nicht hemmend wirken. Dextrine hemmen um so stärker, je näher sie dem Zucker in bezug auf reduzierende Eigenschaften stehen, dagegen bleiben die Verflüssigungseigenschaften der Diastase durch die Gegenwart von Zuckern unbeeinflusst. Durch Zucker wird also nur die Zuckerbildung gehemmt und auch nur dann, wenn die beim Stärkeabbau gebildeten Aldosen gegenwärtig sind²²⁶).

Sehr eingehend sind in neuerer Zeit die Aciditätsbedingungen der Amylasen untersucht worden. Hier stoßen wir zum erstenmal auf einen Einfluß, durch den sich beweisen läßt, daß die Stärke spaltenden Enzyme verschiedenen Ursprungs nicht identisch sind. So machen z. B. Sherman und Schlesinger²²⁷) die Angabe, daß die Malzamyase ihr Optimum gemessen an ihrer zuckerbildenden Kraft in schwach saurer Lösung, $p_H = +4,4$ entfaltet, während die Pankreasamyase am energischsten in schwach alkalischer Lösung bei $p_H = 8-8,5$ wirkt. Sherman, Thomas und Baldwin²²⁸) geben folgende Zusammenstellung:

²²⁵) Chemie der Enzyme. München und Wiesbaden 1921.

²²⁶) Wohl und Glimm: Biochem. Z. Bd. 27, S. 349. 1910.

²²⁷) J. Am. Chem. Soc. Bd. 37, S. 1305. 1915.

²²⁸) J. Am. Chem. Soc. Bd. 41, S. 231. 1919.

	Wirksamkeit p_H	Optimum bei p_H
Pankreasamylase	5—10	ca. 7
Malzamylyase	2,5—9	4,4—4,5
Pilzamylyase	2,6—8	ca. 4,8

Von Einfluß auf die optimale Wasserstoffionenkonzentration ist auch die Art der angewandten Puffer²²⁹); für Speichelamylase wurde z. B. das Optimum bei Phosphatpuffer zu $p_H = 6,4—6,5$, bei Acetatpuffer = 5,6 gefunden²³⁰).

Besonders ausgeprägt ist der Unterschied zwischen tierischen und pflanzlichen Amylasen gegenüber Kochsalz: während das Salz die Wirkung pflanzlicher Amylasen unberührt läßt, steigert es die der tierischen, und zwar erstreckt sich das Optimum für Ptyalin, das ohne Kochsalz unwirksam ist, von 1—1,6⁰/₀₀ des Salzes, was sehr gut mit dem physiologischen Gehalt des Speichels übereinstimmt²³¹). Über den Einfluß anderer Anionen machen Michaelis und Pechstein²³²) Angaben. Sie fanden das Wirkungsoptimum bei Ptyalin nach Phosphat-Acetat- und Sulfatzusatz zu $p_H = 6,1—6,2$, nach Bromid- und Chloridzusatz zu $p_H = 6,7$ und nach Nitratzusatz zu $p_H = 6,9$ und stellten folgende Regel auf: je kleiner die Affinität eines Anions zur Diastase ist, bei um so saurerer Reaktion liegt das Wirkungsoptimum des Diastasekomplexes. Die Anionen verschiedener Salze gehen also mit den Enzymen komplexe Verbindungen ein, die allein wirksam sind, wobei die Verbindung Enzym-Substrat als amphoterer Elektrolyt die Aciditätsbedingungen bestimmt²³³).

Auch die Stabilität der Enzyme des Malzes und des Speichels steht unter dem Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und der Gegenwart von Kochsalz: im Phosphatgemisch ist die Malzamylyase am stabilsten bei $p_H = 5,9$, also in ein wenig alkalischerer Lösung als der maximalen Wirkung entspricht, während die

²²⁹) Ringer: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 82, S. 484. 1912.

²³⁰) Hahn und Michalik: Z. f. Biol. Bd. 73, S. 10. 1921.

²³¹) Ernström: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 119, S. 190. 1922; hier die ältere Literatur.

²³²) Biochem. Z. Bd. 59, S. 77. 1914.

²³³) Michaelis und Rothstein: Biochem. Z. Bd. 110, S. 217. 1920. Vgl. dazu auch v. Euler und Svanberg: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 112, S. 213. 1920.

Stabilität des Ptyalins etwas mehr nach der sauren Richtung, zu $p_H = 6,0-6,1$ verschoben ist. Der Kochsalzgehalt der Lösung hat einen außerordentlich starken Einfluß auf die Stabilität des Ptyalins und keinen auf die Malzamyrase²³¹⁾. Angaben über die Vergiftung der Amylase durch Schwermetalle und organische Stoffe verdanken wir Olsson²³⁴⁾ aus dem Stockholmer Laboratorium.

Was die Kinetik der Stärkeverzuckerung angeht, so fanden verschiedene Autoren²³⁵⁾ in eingehenden Messungen Abweichungen vom monomolekularen Verlauf, während H. van Laer²³⁶⁾ zu dem Ergebnis kommt, daß bis zu einer Stärkekonzentration von 4,5% die Verzuckerung sich der Formel für monomolekulare Reaktionen anschließt, wobei eine geeignete Enzymkonzentration vorausgesetzt wird.

Zu dem gleichen Ergebnis sind auch v. Euler und Svanberg gekommen, welche ferner die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Enzymkonzentration annähernd proportional fanden; sie schlagen eine neue Einheit der Verzuckerungsfähigkeit von Amylasepräparaten vor, nachdem sie zu den älteren Stellung genommen haben²³⁷⁾.

$$Sf = \frac{k \cdot g \cdot \text{Maltose}}{g \cdot \text{Präparat}}$$

wobei k den Mittelwert des Reaktionskoeffizienten der monomolekularen Reaktion, nach welcher sich der erste, größere Teil der Verzuckerung vollzieht, $g \cdot \text{Maltose}$ die Anzahl $g \cdot \text{Maltose}$, welche durch diese Reaktion in maximo gebildet wird, bedeutet. Es wird vorgeschlagen, den Reaktionskoeffizienten bei 37° und beim Optimum der Acidität zu messen, mit löslicher, vorher gekochter, nach Lintner bereiteter Stärke von Konzentrationen 0,72 bis 2,8%, und mit Enzymkonzentrationen, welche unter diesen Bedingungen Reaktionskoeffizienten zwischen 0,004—0,08 ergeben.

²³⁴⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 114, S. 51. 1921.

²³⁵⁾ Brown und Glendinning: J. chem. Soc. London Bd. 81, S. 388. 1902. Henri: Lois générales de l'action des diastases Thèse. Paris 1903. Philoche: Journ. de chim. et de phys. Bd. 6, S. 212, 355. 1908.

²³⁶⁾ Bull. Acad. roy. de Belgique 1910, 1911, 1913.

²³⁷⁾ Genaue Literaturangaben bei v. Euler und Svanberg²¹⁸⁾.

Das Optimum der Acidität wurde von diesen Forschern durch eine Kurve festgelegt und lag bei $p_H = 5$.

Nach diesen Vorschlägen wären die rationellen Grundlagen für die physiko-chemische Erforschung der Dynamik der fermentativen Stärkespaltung gegeben. Ein düsterer Punkt beherrscht jedoch das ganze Gebiet: wir wissen bisher im Grunde genommen nicht, welche wahre Bedeutung die beiden Kriterien, die wir für die Messung des Stärkeabbaus heranziehen, für den Zerfall des Stärkemoleküls eigentlich haben. Das Verschwinden der Jodreaktion beweist zwar, daß keine unveränderte Stärke mehr vorhanden ist, aber was aus ihr in diesem Momente gebildet worden ist, und ob die entstandenen Abbauprodukte unter wechselnden Versuchsbedingungen immer die gleichen sind, ist noch keineswegs klar. Genauere Erläuterungen über unsere Anschauungen vom Aufbau des Stärkemoleküls geben wir im Schlußkapitel; bei ihrer Lektüre wird sich der aufmerksame Leser selbst ein Urteil darüber bilden können, was wir mit unsern Zweifeln gemeint haben. Er wird da auch den Beleg dafür finden, warum wir das zweite Messungs-Kriterium, die Bestimmung der „zuckerbildenden Kraft“ ebenso kritisch beurteilen, warum das, was hier als das Endprodukt des Verzuckerungsprozesses bestimmt wird, keineswegs allein Maltose zu sein braucht^{237a}).

Wir gelangen hier zur Besprechung eines Punktes, der für die ganze Stärkechemie von größter Bedeutung ist, nämlich die Beantwortung der Frage, ob sich das Molekül der Stärke überhaupt in seiner Gesamtheit aus Maltosekomplexen zusammensetzt. Vor 3 Jahren waren wir der Meinung, daß diese grundlegende Frage im bejahenden Sinne beantwortet werden müsse; wir stützten uns auf die für klassisch gehaltenen Angaben von Maquenne und Roux²³⁸), daß durch Neutralisation des Malzauszuges nicht nur eine Beschleunigung der diastatischen Verzuckerung eintritt, sondern daß man den Abbau der Stärke bis nahezu 100% Maltose treiben kann, wenn man einen neutralen Stärkekleister mit einem Malzauszug versetzt, welcher zu $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$

^{237a}) Vgl. Philoche Journ. Chim. Phys. Rd. 6, S. 212, 355. 1908.

²³⁸) Comptes Rendus Bd. 142, S. 124. 1906.

seiner Alkalität mit Schwefel- oder Salzsäure neutralisiert wurde; für diese Versuche fand ein Malzauszug Anwendung, der durch einstündige Extraktion von Malz mit der zehnfachen Menge Wasser gewonnen worden war; die Fermentspaltung wurde bei 50° vorgenommen. Diese Säureaktivierung des Malzextraktes wurde durch die spätere Beobachtung²³⁹⁾ erweitert, daß bei längerer Einwirkung von gewöhnlichem Malzextrakt auf Stärke eine Selbstaktivierung stattfindet, und so ebenfalls ein völliger Abbau bis zu 100% Maltose erfolgen kann. Schon nach 2 Stunden soll der Malzauszug weit aktiver sein als sofort nach der Filtration; läßt man den Malzauszug eine Woche oder einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur, durch die Gegenwart von Toluol gegen Infektion geschützt, stehen, so bildet er schon in 24 Stunden bei 50° 100—103% Maltose, während er am Anfang nur 90% gab. Diese Erscheinung führt Maquenne darauf zurück, daß das Amylopektin vom frischen Malz nicht angegriffen wird, während die „Amylose“ sofort der Verzuckerung unterliegt. Alle diese Angaben bedürfen jedoch nach dem heutigen Stande der Forschung einer Erweiterung und Nachprüfung. Zuerst sei darauf hingewiesen, daß auch in den Maquenneschen Arbeiten kein Beweis dafür enthalten ist, daß die von ihm bestimmte Substanz tatsächlich Maltose war, denn er hat sich ebenfalls auf die Bestimmung der Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung nach der heute veralteten, aber gewiß zuverlässigen Methode von Lehmann²⁴⁰⁾ verlassen²⁴¹⁾.

Dieser Mangel in den Angaben der französischen Forscher ist für uns jedoch nicht der Hauptgrund, um die Sicherheit der 100proz. Maltosebildung bei der diastatischen Hydrolyse anzuzweifeln. Was uns vor allem schwankend macht, ist die Angabe von v. Euler und Svanberg²⁴²⁾, daß die Spaltung selbst bei Einstellung auf die optimale Wasserstoffionenkonzentration, und etwas anderes kann doch die Aktivierung des Malzauszuges durch

²³⁹⁾ Maquenne: Bull. Soc. chim. France [3], Bd. 35, S. I—XV. 1906.

²⁴⁰⁾ Chem. Centralbl. Jg. 1897, II, S. 233.

²⁴¹⁾ Maquenne: Bull. Soc. chim. France [3], Bd. 19, S. 926. 1898.

²⁴²⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 112, S. 194. 1920.

Säuren nicht bedeutet haben, bei 75 proz. Maltosebildung stehen blieb und in der Nachverzuckerungsperiode von 3 Tagen nur mit einer Reaktionskonstante von 1 : 1000 derjenigen verlief, womit die ersten 71% verzuckert werden²⁴³), trotzdem bei den verdünnten in Anwendung gebrachten Stärkekonzentrationen von 2—3% an eine Umkehrbarkeit der Reaktion im Sinne Stärke \rightleftharpoons Maltose nicht zu denken ist, wie aus den Versuchen von Wohl und Glimm hervorgeht. Unsere abwartende Haltung wird ferner durch die neuesten auf rein chemischer Grundlage gewonnenen Resultate von Pictet und von Irvine²⁴⁴) gestützt, auf die wir im Schlußkapitel eingehen werden: nach ihnen spricht viel dafür, daß dem Stärkemolekül ein Trisaccharid mit nur zwei Maltosebindungen zugrunde liegt. Hier haben wir also einen Fall, in dem die physikalisch-chemische Messung auf eine sichere organisch-chemische Grundlage gestellt werden muß.

Die Selbstaktivierung der Amylase könnte sehr wohl als eine aus ihrem Substrat heraus erfolgende Säurebildung gedeutet werden, wie sie Willstätter, Oppenheimer und Steibelt²⁴⁵) nach der Abtötung der Hefe durch Chloroform oder Toluol beobachteten, nur daß in unserm Fall eine Förderung der diastatischen Kraft die Folge wäre, wohingegen die Maltase durch die enzymatisch gebildete Säure zerstört wird. Die Aktivierung der Amylase spielt auch eine Rolle bei der tierischen Verdauung, wenn der saure Magensaft mit dem aus der Bauchspeicheldrüse entleerten alkalischen Pankreassaft zusammentrifft.

Sehr schwierig gestaltet sich bei dem heutigen Stande der Forschung die Beantwortung der Frage, ob sich der Vorgang der Stärkespaltung abgesehen von der Löslichmachung der Stärke, in zwei Prozesse zerlegen läßt, ob wir, um nach der neuen Auffassung zu sprechen, ein depolymerisierendes und ein verzuckern-des Ferment anzunehmen Berechtigung haben. Da wir, wie schon erwähnt, noch im unklaren darüber sind, was der durch

²⁴³) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 115 S. 179. 1921.

²⁴⁴) Address to the Chemical Section of the British Association in Hull 1922. 9.

²⁴⁵) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 110, S. 232. 1920.

das Verschwinden der Jodreaktion angezeigte Punkt für den Chemismus des Stärkeabbaus bedeutet, können wir den Vergleich zwischen der amyloklastischen und zuckerbildenden Kraft des Fermentes nicht ohne weiteres im Sinne einer derartigen Teilreaktion verwerten. Die Angabe von Sherman²⁴⁶), daß die gebildete Zuckermenge nicht immer der angewandten Stärke proportional ist, steht überdies in einem gewissen Gegensatz zu den Beobachtungen von v. Euler und Svanberg. Nach ihnen tritt das Verschwinden der Stärkereaktion erst ein, nachdem 75% der schließlich entstehenden Maltose gebildet sind; sie ziehen daraus den Schluß, daß die ersten Teilreaktionen des Stärkeabbaus mit Geschwindigkeiten verlaufen, die sich wenig von denen der folgenden Reaktionen unterscheiden²⁴⁷).

Einen gewissen Anhalt für das Zusammenwirken einer depolymerisierenden und einer zuckerbildenden Kraft in der Amylase erblicken wir in den Angaben von W. Biltz²⁴⁸); nach der zusammen mit W. Truthe²⁴⁹) aufgefundenen Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Zähigkeit der Dextrine, maß er die Viscosität dieser durch verschiedene Jodreaktion charakterisierten Stärkeabbauprodukte. Er fand, daß die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achroodextrine²⁵⁰) kleiner ist als die der Erythroextrine²⁵⁰) und diese wieder kleiner als die der Amylodextrine²⁵⁰), wodurch also zwei Teilreaktionen wahrscheinlich gemacht werden.

Größere Beweiskraft für die Verschiedenheit der depolymerisierenden von der zuckerbildenden Fermentwirkung kommt den Versuchen von Pottevin²⁵¹) zu: durch Erhitzen von Malzauszug auf 86° kann man ihm die verzuckernde Kraft nehmen, während die Fähigkeit zur Bildung eines sich nicht mehr mit Jod

²⁴⁶) Sherman und Schlesinger: J. Am. Chem. Soc. Bd. 35, S. 1784. 1914; hier weitere Literatur. Sherman und Thomas: J. Am. Chem. Soc. Bd. 37, S. 623. 1915.

²⁴⁷) Vgl. auch Adler: Biochem. Z. Bd. 77, S. 146. 1916.

²⁴⁸) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 1532. 1913.

²⁴⁹) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 1377. 1913.

²⁵⁰) Vgl. Kap. VIII.

²⁵¹) Ann. Inst. Pasteur Bd. 13, S. 665. 1899.

färbenden in 70 proz. Alkohol löslichen Achroodextrins in meßbaren Grenzen erhalten bleibt. In Anbetracht der Wichtigkeit der Versuche geben wir eine Potttevinsche Versuchsserie. 50 ccm Malzextrakt wurden zuerst eine gewisse Zeit in Minuten (1 Spalte) auf 80° erhitzt, dann zu 100 ccm 3 proz. Stärkekleister gebracht und die Temperatur bei 60° gehalten.

Zeit bei 80° in Min.	% gebildeter Zucker	Menge des in 70 proz. Alkohol lösli. Dextrins
5	80	20
10	53	40
20	21	50
25	12	24
30	2	14
35	0	10
40	0	6
45	0	Verflüssigung unvollkommen

Wenn diese Angaben, was kaum zu bezweifeln ist, sich als richtig erweisen, so kann aus ihnen die Zerlegung des fermentativen Stärkeabbaus in zwei Teilreaktionen abgelesen werden, denn durch das Erhitzen wird die zuckerbildende Fermentreaktion sukzessive geschwächt, die Dextrin bildende, d. h. also die depolymerisierende jedoch zuerst gefördert und erst nachher zum Abfall gebracht. Wir machen im nächsten Kapitel geeignete Vorschläge für die Nomenklatur derartiger Fermentgemische. Der Gedanke, von einer „Amylase“ und einer „Dextrinase“ zu sprechen, ist naheliegend²⁵²⁾.

Die Bestimmung der Wirkungskraft des diastatischen Fermentes kann, sofern sie auf die Reduktionsmethode zurückgeführt wird, durch die verschiedenen Abarten der Zuckerbestimmung durch Fehlingsche Lösung erfolgen; am häufigsten wird wohl die ausgezeichnete Methode von Bertrand²⁵³⁾ benutzt; in erfolgreiche Konkurrenz zu den Kupfermethoden ist in neuerer

²⁵²⁾ Samoc: Kolloidchem. Beihefte Bd. 10, S. 289. 1919.

²⁵³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 35, S. 1285. 1906. Vgl. Abderhalden, Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden Bd. II, S. 166. 1910; bearbeitet von K. Grube; hier auch die anderen Methoden.

Zeit die Jodtitrationmethode von Willstätter und Schudel²⁵⁴⁾ getreten, die nur die Aldosen erfaßt und die Ketosen unberührt läßt.

Wird das Verschwinden der Jodreaktion gemessen, so versetzt man eine verdünnte z. B. 1proz. Stärkelösung mit absteigenden Mengen der zu untersuchenden Fermentlösung und prüft nach einer bestimmten Zeit, bei welcher Fermentmenge die Blaufärbung durch Jod grade noch vorhanden ist. Am eingehendsten ist diese Methode durch Wohlgemut²⁵⁵⁾ ausgebildet worden.

Schon im vorigen Kapitel sprachen wir von der sog. Retrogradation oder Rückbildung des Stärkekleisters, die beim Stehen in der Kälte eintritt und sich durch die Ausflockung der „Amylose“ kenntlich macht. Französische Forscher²⁵⁶⁾ glauben, daß dieser Vorgang durch ein im Malzauszug immer vorhandenes, mit der Diastase vergemeinschaftetes Enzym, die sog. Amylokoagulase wesentlich beschleunigt werden kann. Es soll sich hier um ein gegen Hitze sehr wenig beständiges Ferment handeln, das bereits durch 5 Minuten langes Erwärmen auf 65° abgetötet werden soll, und welches seine Wirkung nur unterhalb 26° entfaltet. Jedoch sind diese Angaben nicht ohne Widerspruch geblieben: es handelt sich hier um einen reversiblen Vorgang der Stärkeverflüssigung, welcher auf nicht leicht zu durchschauenden Zustandsänderungen der kolloidalen Lösung beruht, welche durch die Gegenwart von Elektrolyten stark beeinflußt werden können. Beim Altern verdünnter Stärkelösung findet eine Dispersionsverringerung statt und gleichzeitig eine Dehydratisierung der dispersen Phase; die kolloiden Teilchen geben spontan das in ihnen enthaltene Wasser teilweise ab, und vereinigen sich gleichzeitig zu größeren Komplexen, wie aus ultramikroskopischen Befunden hervorgeht²⁵⁷⁾. Ob diese Erscheinungen durch ein Ferment

²⁵⁴⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 51, S. 780. 1918.

²⁵⁵⁾ Biochem. Z. Bd. 9, S. 1. 1908. Grundriß der Fermentmethoden. S. 30. Berlin 1913.

²⁵⁶⁾ Fernbach und Wolff: Ann. Inst. Pasteur Bd. 18, S. 165. 1904.

²⁵⁷⁾ Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Dresden und Leipzig 1921. S. 73.

beschleunigt werden können, ist noch ungewiß: die Frage verdient eine weitere Klärung, denn die Ausflockung könnte eine Vorbereitung für die Verzuckerung sein, in ähnlicher Weise, wie bekanntlich die Labwirkung immer gemeinschaftlich mit der peptolytischen gefunden wird und durch die Koagulation die Peptolyse z. B. des Caseins vorbereitet.

Wir haben schon erwähnt, daß das amylolytische Ferment erst dann wirksam wird, wenn z. B. ein Keimling zur Mobilisierung der in ihm vorhandenen Stärke schreitet. Demzufolge enthält auch der Gerstenauszug im Gegensatz zum Malzauszug kein stärkeverzuckerndes Ferment; doch sind die hierüber vorhandenen Angaben widerspruchsvoll, bisweilen wird in der Literatur angegeben, daß im Extrakt ungekeimter Gerste zwar ein verflüssigendes aber kein verzuckerndes Ferment vorhanden ist. Am wirksamsten ist die Diastase im Grünmalz, welches nach der Quellung der Gerste und mehrtägigem Wachstum auf der Malztenne gewonnen wird; es findet Verwendung, wo es sich um einen möglichst energischen Abbau der Stärke handelt, wie z. B. in der Kartoffelbrennerei. Durch höhere Temperaturen wird der verzuckernde Anteil der Diastase geschädigt, der verflüssigende jedoch weniger stark berührt, weshalb man das Darmalz immer da verwendet, wo es sich weniger um die Bildung von hohen Alkoholausbeuten als um die Herstellung von Flüssigkeiten mit geschmacksliefernden Extraktstoffen handelt, wie beispielsweise bei der Bierbereitung.

Auch unter den Mikroorganismen gibt es zahlreiche Arten, die im Besitze eines stärke-spaltenden Fermentes sind²⁵⁸). Verschiedene Bakterienarten sind dazu befähigt, die Stärke nach ihrer Aufspaltung in eine Buttersäuregärung zu versetzen, bei welcher der gebildete Zucker unter Abgabe von Gasen, wie Kohlensäure und Wasserstoff, in ein Gemisch niederer Fettsäuren abgebaut wird. Man hat derartige Bakterien mit dem Namen „Amylobacter“ bezeichnet und festgestellt, daß ihnen gleichzeitig die Fähigkeit zukommt, den atmosphärischen Stickstoff zu assim-

²⁵⁸) Vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen Bd. 1. S. 366, Jena 1913, und Biochemisches Handlexikon II, 127. Berlin 1911.

lieren²⁵⁹). Auch unter den Mycelpilzen befinden sich verschiedene Arten im Besitze amylolytischer Fermente; sehr energische Stärkeverzuckerer sind einzelne Mucorineenarten. Von dieser Eigenschaft hat die Gärungstechnik Gebrauch gemacht: sie verwendet derartige Pilze an Stelle von grünem Malz und beimpft die im Henze gedämpften und zerkleinerten Kartoffeln nach der Sterilisation, worauf die zum Wachstum gelangenden Pilze die Verzuckerung der Stärke vornehmen, ehe man die Gärung durch den Zusatz von Hefe einleitet. Diese Art der Spiritusdarstellung ist zuerst in Frankreich eingeführt worden und hat auch in Deutschland Verbreitung gefunden²⁶⁰). Man bedient sich hierzu vornehmlich des nach dem französischen Forscher Roux benannten Schimmelpilzes, des *Mucor Rouxii*, den man auch als *Amylomyces Rouxii* bezeichnet. Auch unter den Aspergillusarten finden sich starke Stärkeverzuckerer. Dem *Aspergillus Orycae* sind wir schon begegnet; die Technik stellt aus ihm ein stärkeverzuckerndes Trockenpräparat her, das unter dem Namen „Taka-Diastase“ als pharmazeutisches Mittel in den Handel kommt und auch für die quantitative Stärkebestimmung Verwendung findet.

Ein neuartiger Stärkeabbau ist im Jahre 1903 von Schar- dinger entdeckt worden; er wird durch den *Bacillus macerans* veranlaßt und liefert Stärkeabbauprodukte, die zuerst als „kry- stallisierte Dextrine“ bezeichnet wurden. Wir wollen die Gewinnung dieser wichtigen Körperklasse zusammen mit ihren Eigenschaften des Zusammenhangs wegen im nächsten den Dextrinen gewidmeten Kapitel beschreiben.

Glykogen.

Auch bezüglich des fermentativen Abbaus verhält sich das Glykogen der Stärke sehr ähnlich. Es wird durch amylolytische Fermente ganz analog wie die Stärke über die dextrinartigen Zwischenstufen zur Maltose abgebaut; jedoch soll es nach älteren

²⁵⁹) Pringsheim, H.: Centralbl. f. Bakt., II. Abt., Bd. 16. S. 795. 1906; Bd. 20, S. 247. 1908. Bredemann: ebenda Bd. 23, S. 385. 1909.

²⁶⁰) Vgl. Galle: Z. angew. Chem. Bd. 36, S. 17. 1923.

Angaben²⁶¹⁾ durch Speichel wie auch durch Malzdiastase sehr viel langsamer gespalten werden, während das Pankreasferment auf das Glykogen fast ebenso schnell wie auf Stärke einwirken soll. Das glykogenspaltende Ferment, die Glykogenase, ist in tierischen Organen und Sekreten z. B. in der Leber reichlich vorhanden²⁶²⁾. Von der Hefe wird Glykogen nicht vergoren; dies rührt offenbar daher, daß das kolloidal gelöste Glykogen nicht in das Innere der Hefezelle einzudringen imstande ist: denn die Hefe, welche ja, wie wir gesehen haben, selbst ein Glykogenbildner ist, bildet auch eine Glykogenase, die in Berührung mit dem Polysaccharid, wenn sie aus der aufgesprengten Zelle, wie z. B. im Hefepreßsaft austritt²⁶³⁾, Glykogen zu spalten imstande ist.

Neuere Arbeiten geben schon etwas genauere Angaben. So fand Norris²⁶⁴⁾, daß für den Fermentauszug aus Schweinepankreas das Optimum der Glykogenspaltung bei 37°, das der Stärkespaltung bei 46° lag. Wenn man die Spaltung von Hundeleberglykogen bei optimaler Wasserstoffionenkonzentration, die nahe beim Neutralpunkt $p_H = 10^{-6}$ lag, gegenüber dem Schweinepankreas-Enzym gleich 100 setzt, so war die relative Schnelligkeit der Hydrolyse von Kaninchenleberglykogen²⁶⁵⁾ 94, die von Austernglykogen²⁶⁵⁾ gleich 88 und von Hefeglykogen wie 84. Nach Norris soll bei der Glykogenspaltung die Bildung von Dextrinen und Maltose am Anfang sehr schnell, der weitere Abbau der Dextrine aber mit außerordentlicher Langsamkeit und in der Regel unvollkommen verlaufen. Auch beim Glykogen hat das salzfreie Ferment praktisch keinen Einfluß auf die Hydrolyse²⁶⁶⁾. Von Salzen aktivieren am meisten die Halogensalze in der Reihenfolge Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate haben geringen Einfluß, Sulfate gar keinen.

²⁶¹⁾ Cremer: Münch. med. Wochenschr. Bd. 41, S. 525. 1894.

²⁶²⁾ Pick: Hofmeisters Beiträge Bd. 3, S. 163. 1902. Macleod und Pearce: Am. Journ. of Physiol. Bd. 25, S. 255. 1910.

²⁶³⁾ Buchner und Rapp: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 31, S. 214. 1898.

²⁶⁴⁾ Biochem. Journ. Bd. 7, S. 26. 1913.

²⁶⁵⁾ Nach Harden und Young: J. chem. Soc. London Bd. 81, S. 1225. 1902 dargestellt.

²⁶⁶⁾ Norris: Biochem. Journ. Bd. 7, S. 622. 1913.

Der fermentative Abbau des Glykogens, die Glykogenolyse, tritt nach dem Tode von Tieren verhältnismäßig rasch ein; so ist sie in der Leber bereits nach 20 Minuten deutlich wahrnehmbar, worauf sie mehrere Stunden gleichmäßig, und zwar in der intakten Leber viel rascher als in der abgeschnittenen fortschreitet²⁶⁷⁾. Auch in mit Äther anästhetisch gemachten Tieren verschwindet das Glykogen aus der Leber sehr rasch. Naturgemäß führt auch der Hunger zum Verschwinden des Glykogens, wenn auch ein gewisser Teil sehr hartnäckig festgehalten wird; ebenso muß natürlich die Bewegung auf einen Verbrauch dieses Energiematerials hinwirken.

Dem umgekehrten Vorgang der Fermentsynthese sind wir zwar bei einfachen Polysacchariden, aber noch nicht bei solchen zweiter Ordnung begegnet. Beim Glykogen kennen wir wenigstens eine derartige Andeutung: so fand Cremer²⁶⁸⁾, daß glykogenfreier Hefepreßsaft auf Zusatz von Glucose oder Fructose nach 12 Stunden deutliche Glykogenreaktion erkennen läßt. Im Sinne einer Glykogenese ist auch der Befund Rubners²⁶⁹⁾ zu deuten, daß Hefe aus Traubenzucker unter negativer Wärmetönung eine Synthese zu Glykogen bewirken kann, deren Resultat der ermittelten Wärmezufuhr entspricht.

Die nahe Beziehung zwischen Stärke und Glykogen geht daraus hervor, daß auch das letztere Polysaccharid durch die Vergärung mit dem *Bacillus macerans* in dieselben krystallisierten Dextrine wie die Stärke abgebaut werden kann²⁷⁰⁾

VII. Dextrine: Gewinnung und Eigenschaften.

Als Dextrine werden die beim Stärkeabbau entstehenden Zwischenprodukte bezeichnet; man hat diesen Namen auch auf die intermediär beim Zerfall des Glykogen- oder Cellulosemoleküls

²⁶⁷⁾ Cremer: Zeitschr. f. Biologie Bd. 31, S. 49. 1895; Bd. 32, S. 49. 1895; Ergebnisse der Physiol. Bd. 1, S. 907. 1902.

²⁶⁸⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 32, S. 2062. 1899.

²⁶⁹⁾ Die Ernährungsphysiologie der Hefezelle bei alkoholischer Gärung, S. 251. Leipzig: Veit & Co. 1913.

²⁷⁰⁾ Pringsheim, H. und Stephanie Lichtenstein: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 49, S. 364. 1916.

gebildeten Stoffe übertragen und ihn angewandt, gleichgültig ob die dextrinartigen Körper auf rein chemischem oder fermentativem Wege entstehen. Es handelt sich in allen Fällen um nicht krystallisierende, und deshalb auch um nicht scharf definierte Körper, die meistens, wenn nicht immer, Gemische darstellen. So ist es kein Wunder, daß eine Unzahl derartiger Produkte beschrieben wurden, deren Eigenschaften nicht genau festzulegen waren, so daß sie in etwas abweichender Form immer neu entdeckt worden sind. Das Gebiet ist demzufolge ein äußerst verworrenes: erst durch neuere besonders kolloidchemische Arbeiten kommt etwas mehr System in die ganze Auffassung vom Wesen der Dextrine, deren frühere Kennzeichnung zum guten Teil als falsch erwiesen werden konnte. Denn die Grundlage für die Einteilung der Stärkedextrine war stets ihr Verhalten gegen Jod, während wir jetzt, wie aus dem V. Kapitel hervorgeht, wissen, daß wir nach der Jodfarbe nicht einmal die Größenordnung des Molekulargewichts beurteilen und gar keine Schlüsse auf die Einheitlichkeit oder gar die Konstitution ziehen können. Deshalb sprechen wir den meist durch Umfällen mit Alkohol gereinigten Produkten die Einheitlichkeit ab, auch dann wenn sie gelegentlich als End- oder Grenzdextrine bezeichnet wurden.

Man hat die Dextrine folgendermaßen eingeteilt:

1. Amylodextrine färben sich mit Jod blau, in kaltem Wasser schwer löslich.

2. Erythrodextrine färben sich mit Jod rötlichbraun, werden schon durch Alkohol in geringen Konzentrationen gefällt.

3. Achrodextrine, färben sich mit Jod nicht mehr, werden aber durch Alkohol noch leicht gefällt.

4. Maltosedextrine, in Alkohol löslich.

Eine schärfere Umgrenzung dieser Eigenschaften gibt die folgende Einteilung²⁷¹⁾:

Amylodextrine mit Jod blau, löslich in 25 proz., gefällt durch 40 proz. Alkohol.

Erythrodextrine mit Jod rotbraun, löslich in 55 proz., gefällt durch 65 proz. Alkohol.

²⁷¹⁾ Pottevin: Ann. Inst. Pasteur Bd. 13, S. 665. 1899.

Achroodextrine mit Jod farblos, löslich in 70 proz. Alkohol.

Die Existenz der Erythroextrine ist gelegentlich geleugnet worden, da man eine intensive Rotfärbung schon durch Zusatz von $\frac{1}{2}\%$ Amylodextrin zu Achroodextrin erzielen konnte; doch geht aus den Zähigkeitsmessungen von W. Biltz²⁷²⁾ hervor, daß die Sonderstellung der Erythroextrine doch eine Berechtigung hat; er fand die mittleren Molatgrößen für Amylodextrine über 10 000, für Erythroextrine zwischen 6200 und 7000 und für Achroodextrine bei 3700. Doch wurden für Achroodextrine und Erythroextrine auch ganz abweichende zum Teil niedrigere, zum Teil höhere Werte festgestellt.

Da es sich nicht verlohnt, die verschiedenen Dextrine nach den älteren Angaben alle aufzuzählen und die Art ihrer Darstellung und ihre Eigenschaften genau zu beschreiben, wurden die hauptsächlichsten mit der wichtigsten Literatur in nachstehender Tabelle zusammengefaßt²⁷³⁾.

In neuerer Zeit hat sich Samec²⁷⁴⁾ eingehend vom kolloidchemischen Standpunkt aus mit dem diastatischen Abbau beschäftigt und dabei bemerkenswerte Resultate erzielt, die allerdings in Kürze nur schwer wiederzugeben sind. Da das Bild der Amylyolyse um so vollständiger sein wird, je mehr Eigenschaften gleichzeitig im Reaktionsgemisch Stärke-Diastase ermittelt werden, kombiniert Samec die folgenden an den Abbauprodukten ausgeführten Beobachtungen zu einem einheitlichen Bilde der Stärkehydrolyse. 1. Bestimmung des jeweiligen Dispersionsgrades bzw. des mittleren Molekular-(Molat = Molekülaggreat-)Gewichtes nach der osmotischen Methode unter Benutzung von Kolloidmembranen. 2. Da letztere bei der von Samec benutzten Herstellungsweise für Dextrine mit dem Molekulargewicht etwa um 2000 permeabel sind, so ermöglichte ihm diese Art der Druckmessung gleichzeitig eine Trennung der gelösten Stoffe in einen durch die Kolloidmembran dialysablen und nicht dialysablen

²⁷²⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 1532. 1913.

²⁷³⁾ Eine gute Zusammenstellung findet sich bei Zemplén in Abderhaldens Biochemischen Handlexikon, Bd. 2, S. 161; eine kritische Sichtung des Materials bei Czapek: Biochemie der Pflanzen, Bd. 1, S. 441.

²⁷⁴⁾ Kolloidchem. Beihefte Bd. 10, S. 289. 1919.

Tabelle X.

	Darstellung	Eigenschaften	Färbung mit Jod	$[\alpha]_D$	Reduktions- vermögen
α -Amylo- dextrin ¹⁾ .	Durch Diastase aus ungekeimter Gerste bei 50° und Umfällen mit Alkohol.	Wenig löslich i. kalt., leichter lös. in heißem Wasser. Schneeweißes Pulver.	Rein blau.	+ 190—195	R=0,56—2% R-Maltose.
Erythro- dextrin I ²⁾ .	Durch Diastase bis zur rotbraunen Jodreaktion und Umfällen mit Alkohol. Beim Erhitzen mit 5proz. Oxalsäurelösung und Fraktionieren mit Alkohol.	Aus heißem Alkohol in Sphärokrystallen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in 60proz. Alkohol.	Rein rotbraun.	+ 196	R=1—3% R-Maltose.
Erythro- dextrin II ³⁾ .	Nach Abscheidung des Erythro-dextrin I aus der Mutterlauge mit Alkohol.	Aus heißem Wasser leichte Bildung von Sphärokrystallen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.	In verdünnter Lösung rotbraun, m. konz. Jodlösung, besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure, rein blau.	+ 194	R=ca. 8% R-Maltose.
Achroo- dextrin I ²⁾ (Grenz- dextrin I) ⁴⁾ .	Mit Diastase bis zum Verschwinden der Jodreaktion und Fraktionieren mit Alkohol. Durch Hydrolyse mit 1proz. Oxalsäure, Ausfrieren des Amylodextrins und Fraktionieren mit Alkohol.	Aus heißen alkoholischen Lösungen in Sphärokrystallen. Sehr zerfließlich, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.	Keine Färbung.	+ 192	R=ca. 10% R-Maltose.
Malto- dextrin ⁵⁾ 6)	Durch Einwirken eines auf 78° erhitzten Malzauszuges auf Stärkelösung, die d. Erhitzen eines Kleisters auf 140° erhalten wurde, bis z. Verschwinden der Jodreaktion und Fraktionieren mit Alkohol.	Amorphes, schwach gelbliches Pulver, leicht löslich in heißem Alkohol von 80% Tr.	Keine Färbung.	+ 181—183	R=26-43% R-Maltose.
Beständiges Dextrin ⁶⁾ 7)	12—15proz. Kleister wird mit Grünmalz verzuckert, bis $[\alpha]_D = 150^\circ$ und R-Maltose = 80 ist. Dann mit Alkohol fraktioniert u. zwischendurch m. Hefe vergoren.	Weiß, amorphe, gummiartige Masse, in Wasser löslich, durch 80proz. Alkohol gefällt.	Keine Färbung.	+195—195,7°	R=5,7 bis 5,9% R-Mal- tose.

¹⁾ Baker: J. chem. Soc. London Bd. 81, S. 1177, 1902. ²⁾ Lintner und Düll: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 26, S. 2533, 1893. ³⁾ Lintner und Düll: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 28, S. 1527, 1895. ⁴⁾ Szwietewski: Liebigs Ann. Chem. H. 309, S. 301, 1899. ⁵⁾ Brown und Morris: J. chem. Soc. London Bd. 47, S. 527, 1887. ⁶⁾ Brown u. Milllar: J. chem. Soc. London Bd. 76, S. 286, 1899. ⁷⁾ Brown u. Heron: J. chem. Soc. London Bd. 36, S. 596, 1879.

Anteil. 3. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und 4. der bei der Gärung entwickelten Kohlensäure im dialysablen Anteil. 5. Jodfarbe. 6. Optisches Drehungsvermögen. 7. Spez. Leitfähigkeit. 8. Reduktionsvermögen. Alle diese Ergebnisse werden in Tabellen zusammengestellt und schließlich in folgendem Schema (Tabelle XI) vereinigt.

Dazu macht Samec die folgenden Bemerkungen:

Unter dem Einflusse des Fermentes zerfällt das Stärkemolekül in mindestens zwei ungleich große Bruchstücke, von denen das eine der Stärke sehr nahe steht, daß andere (dialysable) aber noch derart aufgebaut ist, daß es eine rein blaue Jodfarbe liefert. In der Konstitution der Stärke und dieser Dextrine besteht anscheinend kein sehr großer Unterschied, da beide Stoffe in der optischen Drehung voneinander nicht wesentlich abweichen.

Das gebildete dialysable Abbauprodukt zeigt bereits ein deutliches Reduktionsvermögen. In der Folge werden vom kolloidalen Stärkerest immer wieder hochmolekulare Bruchstücke abgespalten, welche dialysabel sind und eine blaue Jodfarbe liefern. Nachdem das Molatgewicht des kolloiden Restes unter 20 000 gesunken ist, geben die abgespaltenen Dextrine nunmehr eine rote und bei weiterem Abbau des kolloiden Restes keine Jodfarbe mehr.

Die anfangs auftretenden dialysablen Dextrine werden gleichfalls weiter zerlegt, und zwar unter Bildung von Erythro-dextrinen und Zucker; die Erythro-dextrine gehen schließlich in Achroodextrine über.

Das Samecsche Abbauschema bildet eine weitgehende Ergänzung der von Moreau²⁷⁵⁾ aufgestellten Theorie, derzufolge die Stärke in Amylodextrin und Zucker, das Amylodextrin in Erythro-dextrin und Zucker und dieser wieder in Achroodextrin und Zucker zerfällt; doch erstreckt es sich bis in den kolloidalen Rest.

Wir geben diese Untersuchungen ausführlich wieder, um zu zeigen, was die kolloidchemische Forschung auf diesem Gebiete heutzutage leisten kann. Eine Kontrastierung mit unseren

²⁷⁵⁾ Wochenschr. f. Brauerei Bd. 22, S. 37, 49, 72. 1905.

Tabelle XI.
Stärke 117,000.

3 Min.	<p>Kolloider Rest M = 106,000 blaue Jodfarbe keine Asymmetrieänderung</p> <p>↓</p>	+	<p>Amylodextrin M < 2000 blaue Jodfarbe Reduktionsvermögen keine Asymmetrieänderung</p>	+	<p>Amylodextrin M < 2000 blaue Jodfarbe Reduktionsvermögen keine Asymmetrieänderung</p>	→	<p>Erythrodeextrin + Zucker rote Jodfarbe Reduktionsvermögen Symmetrieänderung</p>
10 Min.	<p>Kolloider Rest M = 72,000 blaue Jodfarbe keine Asymmetrieänderung</p> <p>↓</p>	+	<p>Amylodextrin M < 2000 blaue Jodfarbe Reduktionsvermögen keine Asymmetrieänderung</p>	+	<p>Amylodextrin M < 2000 blaue Jodfarbe Reduktionsvermögen keine Asymmetrieänderung</p>	→	<p>Erythrodeextrin + Zucker rote Jodfarbe Reduktionsvermögen Symmetrieänderung</p>
30 Min.	<p>Kolloider Rest M = 26,000 blaue Jodfarbe</p> <p>↓</p>	+	<p>Amylodextrin M < 2000 blaue Jodfarbe Reduktionsvermögen keine Asymmetrieänderung</p>	+	<p>Erythrodeextrin + Zucker rote Jodfarbe Reduktionsvermögen Symmetrieänderung</p>	→	<p>Achroodeextrin + ? keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd. Reduktionsvermögen</p>
1 Std.	<p>Koll. Rest M = 19,000 + Amylodextrin? blaue Jodfarbe + Erythrodeextrin</p> <p>↓</p>	+	<p>Erythrodeextrin + Zucker rote Jodfarbe Reduktionsvermögen Symmetrieänderung</p>	+	<p>Achroodeextrin + ? keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd. Reduktionsvermögen</p>	→	<p>Achroodeextrin keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd.</p>
2 Std.	<p>Koll. Rest M = 11,400 + Erythrodeextrin blaue Jodfarbe + Achroodeextrin</p> <p>↓</p>	+	<p>Achroodeextrin + ? keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd. Reduktionsvermögen</p>	+	<p>Achroodeextrin keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd.</p>	→	<p>Achroodeextrin keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd.</p>
4 Std.	<p>Koll. Rest M = 9,160 + Achroodeextrin blaue Jodfarbe</p>	+	<p>Achroodeextrin keine Jodfarbe ger. Symmetrieänd.</p>	+	<p>Achroodeextrin keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd.</p>	→	<p>Achroodeextrin keine Jodfarbe geringe Symmetrieänd.</p>

auf ganz anderer Grundlage gewonnenen Anschauungen ist unnötig: die von Moreau begonnene und von Samec fortgesetzte Schematisierung des Stärkeabbaus läßt sich sehr wohl auch auf unsere Hypothese vom Bau des Stärkemoleküls und seinen Zerfall übertragen.

Was uns an den Samecschen Feststellungen wohl das Wichtigste erscheint, ist die Konstatierung der Tatsache, daß noch Dextrine von einem Molatgewicht unter 2000 blaue Jodfarbe geben können und daß für die Änderung der Jodfarbe neben der Verschiedenheit des Dispersionsgrades auch eine Aufspaltung von Sauerstoffringen verantwortlich zu machen ist. Samec trägt dem dadurch Rechnung, daß er die elektrolytfreien Stärke-desintegrationsprodukte in folgendes Schema einordnet:

	blaue Jodreaktion	rote Jodreaktion	keine Jodreaktion
Nicht reduz. . . .	Amyloamylosen	Erythroamylosen	Achrooamylosen
Reduzierend . . .	Amylodextrine	Erythrodextrine	Achroodextrine
Sauer	Amylodextrin- säuren	Erythrodextrin- säuren	Achroodextrin- säuren

Schon dadurch wird angedeutet, daß jede dieser Gruppen Individuen verschiedener Molekulargröße umfaßt. Der Übergang aus der Reihe der Amylosen in die Dextrinreihe würde durch die Öffnung von Aldehydgruppen erfolgen; eine Oxydation der Dextrine bzw. eine oxydative Hydrolyse der Stärke würde zu den Dextrinsäuren führen. Ein solches Schema hat viel für sich, zumal es sich von der Erythrostufe an, wie wir sehen werden, auf das Glykogen übertragen läßt und sich selbst im Abbau der Cellulose, natürlich ohne Einbeziehung der Jodreaktion, widerspiegelt.

Die Cellulosedextrine sind noch verhältnismäßig wenig erforscht; sie sind auch weit schwieriger darzustellen als die Stärkedextrine, da das Cellulosemolekül, wie wir gesehen haben, dem ersten Eingriff eine besondere Widerstandskraft entgegensetzt, so daß die nachherigen Zwischenstufen, wenigstens die in Wasser löslichen, nur schwer festzuhalten sind. Auch sind die Cellulose-

dextrine im Gegensatz zu Stärkedextrinen praktisch z. B. für technische Zwecke bisher ziemlich wertlos.

Am geeignetsten zur Darstellung der Cellulosedextrine scheint die Methode von Schiemann²⁷⁶⁾ in der von Madsen²⁷⁷⁾ ausgearbeiteten Form. Man acetyliert Cellulose in der Kälte mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure und läßt zur Krystallisation des Cellobioseoctoacetats mehrere Tage stehen. Das in Wasser gegossene Filtrat gibt den Dextrinester, den man zu einem von Cellobiose freien, in Wasser löslichen Dextringemisch verseift. Aus diesem kann durch Fraktionieren mit Alkohol eine Zerlegung in verschiedene Abbaustufen erfolgen. Derartige Cellulosedextrine werden, wie das wohl zu erwarten war, durch Diastase im Gegensatz zu Stärkedextrinen nicht abgebaut²⁷⁸⁾, dagegen ähnliche aus Cellulose mit 70 proz. Schwefelsäure gewonnene²⁷⁹⁾ durch den Preßsaft von *Merulius lacrimans*, den Hausschwamm, gespalten²⁸⁰⁾.

Krystallisierte Dextrine.

Im Jahre 1904 hat Schardinger in Wien einen neuartigen Stärkeabbau entdeckt, der zu Stärkeabbauprodukten von besonderen Eigenschaften führte, mit denen wir uns eingehend zu beschäftigen haben, da wir von ihnen ausgehend zu unserer neuen Auffassung vom Aufbau der Stärke gelangt sind, der dann auch auf andere Polysaccharide übertragen wurde.

Schardinger verwandte zur Gewinnung der von ihm krystallisierten Dextrine genannten Produkte ein von ihm neu aufgefundenes Bacterium²⁸¹⁾; er fand die neue Art zuerst in einer Rottegrube, glaubte daß es sich um einen *Rottebacillus* handle

²⁷⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. Bd. 378, S. 366. 1911.

²⁷⁷⁾ Diss. Hannover 1917.

²⁷⁸⁾ Pringsheim, H. und Adelheid Magnus: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 105, S. 173. 1919.

²⁷⁹⁾ Hönig und Schubert: Monatsh. Chem. Bd. 7, S. 455. 1886.

²⁸⁰⁾ Euler: Z. angew. Chem. Bd. 25, S. 250. 1912.

²⁸¹⁾ Wiener klin. Wochenschr. Jg. 1904, Nr. 8; Centralbl. f. Bakt., II. Abt. Bd. 14, S. 772. 1905; Bd. 19, S. 161. 1907; Bd. 22, S. 98. 1909; Bd. 29, S. 188. 1911.

und nannte ihn infolgedessen *Bacillus macerans*. An dieser Mikroorganismenart entdeckte Schardinger zum ersten Male die Fähigkeit zur Acetonbildung; man hat die Acetongärung technisch auszunutzen gesucht und während des Krieges auch in Deutschland so Aceton aus Kartoffeln gewonnen. Doch ist der Betrieb inzwischen nicht zum wenigsten in Folge der großen Empfindlichkeit des *Bacillus macerans* eingestellt worden. Denn diese Bakterienart ist recht anspruchsvoll: sie verlangt ein gut sterilisiertes Medium für sich, da sie leicht von andern resistenteren Arten überwuchert wird, sie gedeiht nur auf einem ihr wohlbekömmlichen Nährsubstrat und ist gegen Zersetzungsprodukte, die beim zu scharfen Hitzesterilisieren gebildet werden, wie auch gegen geringe Mengen von Metallen z. B. Kupfer sehr empfindlich.

Beimpft man einen 5 proz. Stärkekleister am besten mit Kartoffelkeil-Kulturen des *Bacillus macerans*, so beobachtet man bei geeigneten Temperaturen zwischen 37 und 48° schon innerhalb von 24 Stunden Verflüssigung; gleichzeitig setzt Gärung unter starker Gasabgabe ein; anfangs tritt ein angenehmer obstartiger Geruch auf, der nach ein paar Tagen einem Säuregeruch Platz macht; innerhalb von 6 Tagen bis einer Woche ist der Hauptgärprozeß vollendet, er schreitet dann nur mit größter Langsamkeit und ohne lohnende Steigerung der Ausbeute an den zu gewinnenden Produkten fort. Die Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration durch die Wirksamkeit des *Bacillus* ist sehr gering²⁸²), in der unbeimpften Stärkelösung wurde $p_H = 5,75$ nach 6tägiger Gärung $p_H = 6,00$ gemessen. Das Optimum des Wachstums lag für den *Bacillus macerans* bei $p_H = 6,8$, bei der Aciditätsverschiebung in saurer Richtung wurde zwischen p_H 5—6 ein steiler Abfall der Wachstumsgeschwindigkeit beobachtet. Bei Kartoffelstärke tritt fast vollkommene Lösung ein, während bei Weizen- und in stärkerem Maße bei Reis- und Marantha-Stärke eine ziemlich starke Ausflockung erfolgt; die hierbei entstehende nicht krystallinische Substanz wurde noch nicht näher untersucht.

²⁸²) v. Euler und Svanberg: Biochem. Z. Bd. 128, S. 323. 1922.

Schardinger gewann aus der so vergorenen Stärke zwei Hauptprodukte, die er näher untersuchte und ein Nebenprodukt, dem er weniger Aufmerksamkeit schenkte. Er verdankte die Isolierung dieser Körper der Beobachtung, daß sie aus der etwa auf den fünften Teil eingedampften Gärflüssigkeit durch den Zusatz organischer Lösungsmittel wie Chloroform und Äther ausgefällt werden können. Später²⁸³) wurde die Beobachtung gemacht, daß diese Ausfällung auch mit Benzol, Toluol, Xylol, Brom- und Nitrobenzol und besonders reichlich mit Petroläther gelingt. Man gewinnt so einen krystallinen Brei, den man in nicht zu wenig Wasser auflöst und durch Kochen vom organischen Fällungsmittel befreit. Dann fällt zuerst ein feinpulveriger, schwer filtrierbarer Niederschlag, der am besten durch Zentrifugieren abgetrennt wird, und den Schardinger als „Schlamm“ bezeichnete, und dann bei weiterem Einengen ein schön krystallisches Produkt, das Schardinger Dextrin β nannte, während das von ihm Dextrin α genannte Hauptprodukt der Stärkespaltung aus dem Filtrat mit Alkohol gefällt werden kann. Es nimmt gleichfalls bald krystallinische Struktur an. Auch der „Schlamm“ verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in sechsseitige, schön und charakteristisch krystallisierende Tafeln. Wenn es auch richtig ist²⁸²), daß die Gärungsreaktion gegenüber der Hydrolyse bzw. Depolymerisation der Stärke nur verschwindend klein sind, so schreitet doch der Abbau nur zu einem Bruchteil soweit fort, daß krystallisable Substanzen gewonnen werden. Das Maximum der Ausbeute an krystallisierten Dextrinen war wohl 25% der angewandten Stärke; jetzt wird im allgemeinen eine weit geringere Ausbeute von etwa 10% erhalten, was auf eine Degeneration des *Bacillus macerans* zurückzuführen ist.

Vor 10 Jahren wurden aus den beiden Hauptdextrinen durch acetylierenden Abbau mit Chlorzink als Katalysator zwei neue Körper gewonnen²⁸⁴) und festgestellt, daß dem Dextrin α die Molekulargröße $(C_6H_{10}O_4)_4$ und dem aus ihm hervorgegangenen

²⁸³) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46. S. 2959. 1913.

²⁸⁴) Pringsheim, H. und Langhans: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 45. S. 2533. 1912.

Produkt die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2$ zukommt. Aus der Molekulargewichtsbestimmung des Acetylierungsproduktes des Dextrin β wurde ermittelt, daß dem daraus durch Verseifung gewinnbaren Individuum die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3$ zukommt. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß es aus einem Körper von doppeltem Molekulargewicht hervorgegangen ist. In der Tat konnte bald darauf durch osmometrische Messung an dem in Wasser nur wenig löslichen Dextrin β der Beweis geliefert werden²⁸⁵, daß sein Molekulargewicht richtig als $(C_6H_{10}O_5)_6$ angenommen worden war. Bald darauf wurde gezeigt²⁸⁶, daß auch das dritte bei der Vergärung der Stärke direkt gewonnene Produkt, der sog. Schlamm, bei derselben Art der Acetylierung in den Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2$ übergeht. Für den „Schlamm“ wurde damals jedoch ohne experimentellen Beweis die Molekulargröße von achtmal $C_6H_{10}O_5$ angenommen.

Die ganze Körperklasse bezeichneten wir vor einem Dutzend Jahren als Amylosen und nannten dementsprechend die einzelnen Vertreter Di-, Tri-, Tetra- und Hexaamylose. So ist der Schlamm unter der Benennung „Octamylose“ in die Literatur übergegangen.

Inzwischen konnte gezeigt werden, daß die Tetraamylose beim Acetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid ihre Molekulargröße ebenso wie z. B. das Inulin²⁸⁷) nicht ändert²⁸⁸). Auf dieser Grundlage ließ sich aus dem acetylierten Schlamm sein Molekulargewicht ableiten: es wurde ebenfalls zu $(C_6H_{10}O_5)_6$ gefunden²⁸⁹) und der Schlamm dementsprechend α -Hexaamylose genannt. Wenn Karrer²⁹⁰) weiter an dem von mir hypothetisch aufge-

²⁸⁵) Biltz, W. und Truthe: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 1377. 1913.

²⁸⁶) Pringsheim, H. und Eissler: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2959. 1913.

²⁸⁷) Pringsheim, H. und Aronowsky: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1281. 1921. Vgl. auch Kap. VIII.

²⁸⁸) Pringsheim, H. und Dernikos: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1433. 1922.

²⁸⁹) Pringsheim, H. und Persch: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1428. 1922.

²⁹⁰) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 2854. 1922.

stellten achtfachen Molekulargewicht festhält, so geschieht das ohne jeden experimentellen Beweis.

Schon Schardinger hatte festgestellt, daß das Dextrin α bei Jodzusatz aus konzentrierter Lösung in metallglänzenden grünen Nadeln, das Dextrin β in rotbraunen Prismen krystallisiert. Entsprechende Jodprodukte und analoge Bromadditionsprodukte kommen, wie in nachstehender Tabelle zusammengefaßt ist, auch den Abbauprodukten der beiden Dextrine zu, während sich der Schlamm durch die Art seines Jodproduktes als zur α -Reihe zugehörig erweist.

Aus dem Verhalten der krystallisierten Dextrine beim acetylierenden Abbau wurde im Jahre 1913 der Schluß gezogen²⁸⁶), daß die Hexaamylose zur Triamylose und die Tetraamylose wie der „Schlamm“ zur Diamylose im Verhältnis von Polymeren zu Monomeren stehen, daß es sich also um Stoffe mit durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Grundkörpern handele, die ihrerseits durch Nebervalenzen aneinander gebunden sind. Diese Anschauung findet eine weitere Begründung in der noch zu beschreibenden leichten Polymerisierbarkeit der niedrig molekularen Vertreter dieser Körperklasse. Es kann hier nicht in die Diskussion der Frage eingetreten werden, ob die Annahme von Nebervalenzen im gegebenen Falle von starren Anhängern der Strukturchemie durch irgendwelche ja doch unbeweisbare strukturchemische Ausflüchte vermieden werden kann. Die Bezeichnung Polymerie ist bei den von uns behandelten Stoffen sicher ebenso begründet wie in irgend einem andern Gebiete der organischen oder anorganischen Chemie. Besser als in einen Streit um diese Begriffe einzutreten wird es sein, die neu entdeckten und in der organischen Chemie einzigartigen Polymerisationsreihen, zur Klärung des Begriffes der Polymerie auf experimenteller Grundlage und durch eine möglichst umfassende Feststellung der Eigenschaften dieser Körper und ihrer gegenseitigen Umwandlung zu benutzen.

Um den Verwechslungen mit der Maquenneschen „Amylose“ der Inhaltssubstanz des Stärkekorns vorzubeugen, wurden unsere Körper neuerdings in Polyamylosen umbe-

nannt²⁹¹⁾. Der Grundkörper wird mit runden, der Polymerisationsgrad mit eckigen Klammern bezeichnet.

Polyamylosen.

α -Reihe.

	Spez. Drehung	Bromprodukt	Jodprodukt
α -Hexaamylose [(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂] ³	+139°		
α -Tetraamylose [(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂] ²	+138,6°	[(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂] ² , 1 ¹ / ₂ Br	[(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂] ² , 1 ¹ / ₂ J, 4 H ₂ O
Diamylose (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂	+136,6°	(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂ , ⁷ / ₈ Br	(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₂ , ⁷ / ₈ J
β -Reihe:			
β -Hexaamylose [(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃] ²	+157,9°	[(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃] ² , 2 Br	[(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃] ² , 3 J, 9 H ₂ O
Triamylose (C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃	+151,8°	(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃ , Br	(C ₆ H ₁₀ O ₅) ₃ , 1 ¹ / ₂ J, 4 ¹ / ₂ H ₂ O

In dieser Aufstellung wurde ein aus Reisstärke isoliertes Produkt²⁹²⁾ von geringerer spezifischer Drehung etwa +123°, das vom Dextrin α vermöge seiner geringeren Löslichkeit in verdünntem Alkohol abgetrennt wurde und das ebenfalls zur α -Reihe gehört, nicht aufgenommen, da es bisher ungenügend untersucht und schwer zu klassifizieren ist.

Die Existenz der Triamylose ist in neuerer Zeit angezweifelt worden. Karrer und Bürklin²⁹³⁾ wollen den durch Acetylierung aus dem Dextrin β gewonnenen Körper mit dem Ausgangsmaterial identisch erklären und sie behaupten, was weit bedeutungsvoller ist, daß die β -Hexaamylose nicht aus 2 Molekülen eines Zuckers aus 3 Glucoseresten, sondern aus 3 Maltose-anhydrid-Molekülen aufgebaut ist. Die Entscheidung dieser Frage ist aus Gründen, auf die wir noch eingehend zurückkommen, für unsere ganze Auffassung vom Molekül der Stärke grundlegend. Wenn auch manche Eigenschaften der β -Hexa- und Triamylose auffallende Überein-

²⁹¹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 3162, 1921.

²⁹²⁾ Pringsheim, H. und Eissler: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 47, S. 2565. 1914.

²⁹³⁾ Helvetica chim. acta Bd. 5, S. 181. 1922.

stimmung zeigen, so halten wir die Karrersche Behauptung doch für unhaltbar, wie wir das eingehend begründet²⁸⁸⁾²⁹⁴⁾ haben.

Die Neuartigkeit der Erscheinung, die bisher auf keinem Gebiete der organischen Chemie beobachtet wurde und die gewissermaßen als erster Beitrag zur „Lehre von der Polymerie“ zu betrachten wäre, veranlaßt uns, die an der β -Hexaamylose und ihrem Depolymerisationsprodukt gemachten Beobachtungen gegenüber zu stellen. Für die Identität sprechen erstens die von Niggli in Zürich und Johnsen und Kalb in Berlin ausgeführte identische Krystallmessung²⁹³⁾²⁸⁸⁾, die bisher niemals an verschiedenen Stoffen festgestellt werden konnte, ferner die gleiche Verbrennungswärme, die an den Polymeren der α -Reihe nicht zu beobachten war, wie auch die übereinstimmende Zusammensetzung der Jod- und Bromadditionsprodukte, welche ebenfalls gegensätzlich zu den analogen Produkten der α -Reihe ist. Dagegen eine geringe Abweichung in der spezifischen Drehung, die direkte Molekulargewichtsbestimmung an der β -Hexaamylose und die indirekte am Acetat der Triamylose. Nach unsern Befunden ist die Hexaamylose in Wasser etwa doppelt so leicht löslich wie die Triamylose; einen sicheren Beweis für die Verschiedenheit sehen wir in der neuen Beobachtung²⁹⁵⁾, daß die Hexaamylose in Pyridin etwa 200 mal so leicht löslich ist wie die Triamylose. Dazu kommt, daß die α -Polyamylosen beim Acetylieren mit Schwefelsäure, offenbar unter Verschiebung einer Sauerstoffbrücke, unter Freilegung der Aldehydgruppe jedoch ohne Ringsprengung zwischen den Glucoseresten in ein Disaccharid übergeführt werden konnten, welches den Namen Isodiamylose erhielt²⁸⁶⁾; ganz analog verhielten sich die β -Polyamylosen: für die auf diese Weise gewonnene Isotriamylose konnte das Molekulargewicht in Wasser bestimmt werden; es gab auf ein Trisaccharid stimmende Werte²⁸⁶⁾. Der so gewonnene Körper stimmte in seinen Haupteigenschaften mit einem durch direkte Acetylierung von löslich gemachter Stärke gewonnenem überein²⁸⁶⁾, worauf im Schlußkapitel noch einzugehen wäre.

²⁸⁴⁾ Pringsheim, H.: Z. angew. Chem. Bd. 35, S. 345. 1922.

²⁹⁵⁾ Pringsheim, H. und Goldstein: unveröffentlicht.

Durch energische Methylierung ließen sich in die Tetra- und Diamylose Methylgruppen einführen²⁹⁶⁾ und kristallinische Dimethyl-derivate gewinnen; die Aufnahme des dritten Methyls in das in jedem Zuckerrest noch frei gelassene Hydroxyl konnte bisher nicht erzwungen werden, ebensowenig wie das Karrer und Nägeli²⁹⁷⁾ bei der Stärke gelungen ist. Auf die darüber hinausgehenden Ergebnisse von Irvine gehen wir später ein.

Für die Verbrennungswärmen der Polyamylosen hat Karrer²⁹⁸⁾ die folgenden Werte angegeben:

1 g Diamylose	4285 cal
1 g α -Tetraamylose	4196 „
1 g α -Hexaamylose	4620 „
1 g β -Hexaamylose	4166 „
1 g „Triamylose“	4165,2 „

Die Polymerisation erfolgt also von der Diamylose zur α -Tetraamylose exotherm, zur α -Hexaamylose stark endotherm. Aus diesem Grunde kann man aus der Höhe der Calorienzahl auch keine Schlüsse auf den Polymerisationsgrad ziehen, wenn sich ein solcher auch, wie Karrer²⁹⁸⁾ ausgeführt hat, auf Grund der Verbrennungszahl bei andern Polysacchariden ohne polymeren Grundkörper, wie der Maltose, dem Rohrzucker, der Raffinose und Stachyose, vorausberechnen läßt. Daher erscheint es nicht angängig, die Verbrennungswärmen als Grundlage für die Ermittlung der Molekulargröße polymerer Anhydrozucker und somit der Polysaccharide zweiter Ordnung zu benutzen, besonders nachdem bewiesen ist, daß nicht einmal die isomeren Anhydrozucker dieselbe Verbrennungswärme haben: denn nach den Angaben von Percy Bridl²⁹⁹⁾ liegt die für 1 g des Acetates des Glucose-1,2-Anhydrids ermittelte Calorienzahl von 4595 deutlich höher als die für die Acetate anderer Glucoseanhydride ermittelten.

²⁹⁶⁾ Pringsheim, H. und Persch: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 3162. 1921; Bd. 55, S. 1428. 1922.

²⁹⁷⁾ Helvetica chem. acta Bd. 4, S. 185. 1921.

²⁹⁸⁾ Karrer, Nägeli, Hurwitz und Wälti: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 678. 1921.

²⁹⁹⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 122, S. 251. 1922.

Einer der dunklen Punkte in der Beziehung der Polyamylosen zur Stärke ist die schon vor Jahren gemachte Beobachtung²⁸⁶), daß sie durch amylytische Fermente nicht gespalten werden. Karrer²⁸⁸) hat für Diamylose und α -Tetraamylose gegenteilige Befunde angegeben, die jedoch nach eingehenden Studien bei optimaler Wasserstoffionenkonzentration³⁰⁰) unbegründet sind. Daß Takadiastase die Polyamylosen spaltet, ist weniger bedeutungsvoll, da es sich bei dem Mycelpilz sicher um ein Fermentgemisch handelt, und als Spaltungsprodukt nicht Maltose, sondern Glucose festgestellt wurde.

Sehr merkwürdig ist, die gegenseitige Umwandlung der verschiedenen Polyamylosen ineinander. Schon Schardinger hat angegeben, daß der Schlamm, die α -Hexaamylose, bei monatelangem Stehen in Wasser die Krystallform von Dextrin β , der β -Hexaamylose, annimmt. Andererseits ist die teilweise Umwandlung der β -Hexaamylose in α -Hexaamylose bei langdauerndem Erhitzen in wässriger Lösung gelungen²⁸⁶); ferner konnte gezeigt werden, daß die α -Tetraamylose eine halbe Stunde, in Glycerin gelöst, auf 200° erhitzt, zum geringen Teil in α -Hexaamylose und etwa zu $\frac{1}{5}$ in einen Zucker der β -Reihe übergang²⁸⁶), der ein Jahr später als „Triamylose“ erkannt wurde²⁹²). Besonders bemerkenswert ist die folgende von Kalb gelegentlich der Krystallmessung gemachte Beobachtung³⁰¹): „Feuchtet man lufttrockene Diamylosekrystalle auf dem Objektträger mit destilliertem Wasser an, so runden sie sich durch die Auflösung an Kanten und Ecken ab, und gleichzeitig erscheint in ihrem Lösungshofe ein Gewimmel von kleinen, dünnen sechsseitigen Täfelchen der α -Hexaamylose. Dieser Vorgang dauert bis zur vollständigen Auflösung der Diamylosekrystalle an, so daß zum Schluß nur noch ein feines Krystallpulver von α -Hexaamylose in der Lösung zu sehen ist.“ Auf Grund dieser Umwandlungen dürfte die Beobachtung²⁹⁸) zu erklären sein, daß die α -Hexaamylose bei der Vergärung der Stärke bei höherer Temperatur (47°) in etwas größerer Menge als bei niederen Temperaturgraden (32°) entsteht.

³⁰⁰) Pringsheim, H. und Lassmann: unveröffentlicht.

³⁰¹) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1445. 1922.

Was die Konstitution der Polyamylosen angeht, so hat Karrer verschiedene Versuche zu ihrer Klärung angegeben. Sehr erfolgreich war er im Nachweis der Maltosebindung in diesen Körpern³⁰²); durch die Einwirkung von Acetylbromid in Gegenwart von wenig Eisessig gelang die Umwandlung in Heptacetylbrommaltose, die ihrerseits durch Schütteln mit Silbercarbonat in Heptacetylmaltose und nachher in Maltose übergeführt werden konnte. Daß also Maltosebindung in der Diamylose, der α -Tetraamylose und der β -Hexaamylose vorhanden ist, daß sie so auch im Stärkemolekül nachgewiesen werden kann, ist unzweifelhaft. Doch läßt sich diese Reaktion, wie eingehend ausgeführt wurde²⁸⁸)²⁹⁴), nicht quantitativ auswerten und auf diese Weise nicht 100% Maltose in den Polyamylosen und speziell in der β -Hexaamylose bestimmen.

An denselben Stellen haben wir auch ausgeführt, warum wir die von Karrer³⁰³) eingeführte Bestimmung der Grundkörper polymerer Anhydrozucker mit Hilfe der Alkali-Additionsverbindungen nicht für einwandfrei halten.

In der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf acetylierte Anhydrozucker glauben Karrer und Smirnoff³⁰⁴) eine neue Methode für die Konstitutionsbestimmung dieser Körperklasse gefunden zu haben; sie besteht darin, daß die Sauerstoffbrücke geöffnet wird, wobei an die Kohlenstoffatome, die vorher Ausgangs- und Endprodukt der Sauerstoffkette gewesen waren, an Stelle des Sauerstoffs Bromatome treten. So gab Triacetyl-lävoglucosan mit Phosphorpentabromid Aceto-1,6-dibromglucose. Die Übertragung dieser Methode auf die Konstitutionsbestimmung der Diamylose wurde durch die Einwirkung desselben Reagens auf acetylierte Cellobiose und Maltose vorbereitet³⁰⁵) und der im Original einzusehenden Theorie entsprechend in ersterem Falle nur Aceto-1-bromglucose und im zweiten ein Gemisch der einfach und zweifach durch Brom substituierten Glucose

³⁰²) Karrer und Nägeli: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 169. 1921, vgl. auch Anm. 298.

³⁰³) *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 811. 1921. Karrer, Staub und Wälti: *Helvetica chim. acta* Bd. 5, S. 129. 1921.

³⁰⁴) *Helvetica chim. acta* Bd. 5, S. 181. 1922.

³⁰⁵) *Helvetica chim. acta* Bd. 5, S. 187. 1922.

uns an ihrer Beweiskraft für andere Fälle zweifeln. Andere Vorschläge für die Konstitution der Polyamylosen wären zur Zeit verfrüht; eins steht jedoch mit Sicherheit fest, daß die Diamylose ein Ringsystem aus zwei Glucoseresten und keine Glucosidoanhydroglucose darstellt: denn in letzterem Falle hätte aus dem Hydrolysat der methylierten α -Polyamylosen unschwer Tetramethylglucose erhalten werden müssen, was nicht der Fall³⁰⁷⁾.

Bei der Vergärung von Stärke durch den *Bacillus macerans* werden im allgemeinen auf 6 Teile α -Tetraamylose nur 1 Teil β -Hexaamylose gewonnen²⁸⁶⁾. Wird die Stärke nach der damals geeignetsten Methode³⁰⁸⁾ in Amylopektin und „Amylose“ aufgeteilt, so verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der β -Polyamylosen für das Amylopektin und zugunsten der α -Polyamylosen für die Inhaltssubstanz der Stärke²⁸⁸⁾³⁰⁹⁾; zieht man in Berücksichtigung, daß die Gatin - Gruzewskasche Trennungsmethode bei der eine Aufteilung in 50% Amylopektin und 50% Amylose erreicht wurde, nur eine sehr unbefriedigende ist, da nach den Samecschen Befunden in der Kartoffelstärke 83% Hüllsubstanz vorhanden ist, so springt einem die engere Beziehung der β -Reihe zum Amylopektin und die der α -Reihe zur „Amylose“ ins Auge. Das Glykogen steht in dieser Beziehung der Hüllsubstanz der Stärke näher: in seinem Falle wurden auf 1 Teil α -Tetraamylose 3 Teile β -Hexaamylose erhalten³¹⁰⁾. Wir müssen auch dieser wichtigen Beziehungen am Schlusse noch entsprechend gedenken.

³⁰⁷⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1426. 1922.

³⁰⁸⁾ Gatin - Gruzewska: Comptes Rendus Bd. 146, S. 540. 1908; Journ. de Physiol. et de Pathol. générale Bd. 14, S. 7. 1912.

³⁰⁹⁾ Pringsheim, H. und Goldstein: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1446. 1922.

³¹⁰⁾ Pringsheim, H. und Lichtenstein: Ber. Dt. chem. Ges. Bd. 49, S. 364. 1916.

VIII. Inulin. Hemicellulosen. Stickstoffhaltige Polysaccharide.

Inulin.

Das im Jahre 1804 von Rose entdeckte Inulin kann die Stärke in zahlreichen Pflanzen als Reservematerial ersetzen. Es findet sich bisweilen vergemeinschaftet mit anderen Vertretern der Inulingruppe in unterirdischen Speicherorganen, fehlt da wo es reichlich vorhanden ist, auch in oberirdischen Organen nicht und soll manchmal selbst in Samen³¹¹⁾, z. B. der Zichorie, in kleinen Mengen zugegen sein.

Am verbreitetsten ist das Inulin bei den Compositen und diesen nahe verwandten Pflanzengruppen, wo es die Stärke völlig vertritt und in Rhizomen und Knollen während der winterlichen Ruheperiode bisweilen mehr als 50% der Trockensubstanz ausmacht. Doch findet es sich auch bei anderen Pflanzengattungen und ist selbst bei Algen beobachtet worden³¹²⁾. Für chemische Zwecke hat man sich das Inulin meist aus Dahlien- oder Topinamburknollen, gelegentlich auch aus Zichorienwurzeln herstellt.

Das Inulin scheidet sich in sphäritartigen Gebilden von charakteristisch radialstrahligem Bau aus und kann an dieser Eigenschaft in Pflanzenteilen durch Einlegen in Alkohol erkannt werden. Die krystallinische Struktur des Inulins wurde von Herzog durch röntgenspektroskopische Aufnahme erwiesen³¹³⁾. Von der Stärke unterscheidet es sich durch seine Wasserlöslichkeit, durch die Linksdrehung und dadurch, daß es bei der Hydrolyse ausschließlich in Fructose aufgespalten wird; die Behauptung von Tanret³¹⁴⁾, daß neben 12 Teilen d-Fructose etwa 1 Teil d-Glucose entsteht, dürfte nicht aufrechtzuerhalten sein. Auch Bourquelot³¹⁵⁾ ist ihr neuestens entgegengetreten, da er aus dem Inu-

³¹¹⁾ Grafe und Vouk: Biochem. Z. Bd. 43, S. 424. 1912.

³¹²⁾ Vgl. die Tabelle bei Czapek: Biochemie der Pflanzen, Bd. 1, S. 458. 1913.

³¹³⁾ Vgl. Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1283. 1921.

³¹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 9, S. 200, 227, 625. 1893; Comptes Rendus Bd. 116, S. 514; Bd. 117, S. 50. 1893.

³¹⁵⁾ Bourquelot und Briedel: Comptes Rendus Bd. 172, S. 946. 1921.

linhydrolysat durch Fermentsynthese keine der Bildung von β -Methylglucosid entsprechende Drehungsänderung beobachten konnte.

Die spez. Drehung des Inulins wird im allgemeinen zu -36° angegeben, doch glaubt Tanret³¹⁴) durch die Abtrennung niedriger drehender Begleitstoffe zu einem stärker nach links drehenden Präparate, bis zu -40° gekommen zu sein, Ergebnisse, welche jedoch von Dean³¹⁶) nicht unbeschränkt bestätigt werden konnten.

Das Inulin ist sehr hygroskopisch, es enthält lufttrocken 10% Wasser, welches ohne Zersetzung sehr schwer auszutreiben ist; es wird deshalb am besten in lufttrockener Form zur Analyse gebracht. In kaltem Wasser löst es sich bei 15° erst in 10 000 Teilen, dagegen ist es beträchtlich löslich in heißem Wasser, scheidet sich aber aus seiner klaren, nicht opaleszierenden kolloidalen Lösung selbst bei starker Kühlung nur ganz allmählich wieder aus; die Schnelligkeit dieser Abscheidung wird von noch undurchsichtigen Zuständen beherrscht: das Einimpfen von Inulinsphäriten bedingt nicht ohne weiteres, wie bei einer Krystallimpfung, die Gelbildung aus der hydrophilen Phase.

Das Inulin wird durch Jod nicht gefärbt und reduziert nicht die Fehlingsche Lösung. Bemerkenswert ist seine leichte Hydrolysierbarkeit, auf die wir noch zurückkommen.

Bequem läßt sich das Inulin nach der Methode von Dragendorff³¹⁷) darstellen: Die zerriebenen Knollen werden in Gegenwart von etwas kohlen saurem Kalk mit dem gleichen Volumen Wasser gekocht, die abgetrennte Flüssigkeit, solange ein Niederschlag fällt, mit Bleiacetatlösung versetzt und das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat nach der Konzentration durch Zusatz von Alkohol auf 60 Vol.-Prozente gebracht, woraufhin sich das Inulin beim Stehen in der Kälte ausscheidet. Die von Tanret angegebene Methode zur Auftrennung in die verschiedenen Inulinbegleitstoffe wurde von Zemplén beschrieben³¹⁸). Dieser

³¹⁶) J. Am. Chem. Soc. Bd. 32, S. 69. 1904.

³¹⁷) Material zu einer Monographie des Inulius, 1870. Vgl. auch Kiliiani: Liebigs Ann. Chem. Bd. 205, S. 147. 1880.

³¹⁸) Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. VI, S. 24, 1912.

gibt auch eine Tabelle mit den Eigenschaften der verschiedenen Vertreter der Inulingruppe.

Das Inulinnatrium hat eine gewisse Rolle in der Inulinchemie gespielt; es wird ebenso wie die Kaliumverbindung durch Fällung einer Lösung von Inulin in Ätzalkalilauge mit Alkohol gewonnen. Pfeiffer und Tollens³¹⁹⁾ gaben ihm die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$, Karrer, Staub und Wält³²⁰⁾ analysierten als Inulinnatrium einen Körper von der Formel $[C_6H_{10}O_5, NaOH]_x$, während Pringsheim und Aronowsky³²¹⁾ zu einem Stoff von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot NaOH$ gelangten, als sie das Inulin mit Alkohol aus einer so verdünnten Natronlauge ausfällten, daß sie es noch gerade in Lösung zu halten imstande war. Der Natriumgehalt der Additionsverbindung hängt offenbar ganz von der Konzentration der Natronlauge ab, aus der der Körper gefällt wird. Dasselbe ist bei der Kaliumverbindung der Fall. Anders liegen die Verhältnisse bei dem in Wasser sehr schwer löslichen Inulinbarium, welches aus wässriger Lösung mit Barythydrat gefällt werden kann. Ihm kommt nach Tanret³¹⁴⁾ die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot Ba(OH)_2$ zu.

Von anderen Derivaten hat hauptsächlich das Triacetat³²²⁾ des Inulins Interesse: es wird beim Acetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid gewonnen und dadurch gereinigt, daß es aus einem Lösungsgemisch von einem Teil Eisessig und drei Teilen Methylalkohol, in dem es in der Kälte leicht löslich ist, beim Stehen in glänzenden, krystallinisch aussehenden Aggregaten herauskommt. Die Gewinnung dieses Acetates wurde durch die bemerkenswerte Löslichkeit des Inulin in Pyridin ermöglicht.

Dem Inulinacetat kommt für die Inulinchemie, im weiteren Sinne überhaupt für die Polysaccharidchemie, eine besondere Bedeutung zu. Seine Molekulargröße ließ sich in drei verschiedenen Lösungsmitteln, in Naphthalin, Phenol und Eisessig, wovon

³¹⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. Bd. 210, S. 285. 1882.

³²⁰⁾ Helvetica chim. acta Bd. 5, S. 130. 1922.

³²¹⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1414. 1922.

³²²⁾ Pringsheim, H. und Aronowsky: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1281. 1921.

die zwei ersteren hohe kryoskopische Konstanten besitzen, bestimmen³²³), die gefundenen Werte konnten nach der Barger-³²³) Rastchen³²⁴) Molekulargewichtsbestimmungsmethode, welche auf dem anders gearteten Prinzip der isothermen Destillation beruht, verifiziert werden³²⁵). Das Resultat dieser Bestimmungen entsprach einem aus neun Fructoseresten aufgebautem Molekül. Die entsprechende Molekulargröße wurde auch für das Dimethylo- und Trimethyloinulin bestimmt³²⁶).

Bei der Verseifung des Inulinacetats wurde ein Stoff zurück gewonnen, der sich aus wässriger Lösung wiederum sphärokrystallinisch ausschied, dem die gleiche Drehung, die gleiche Löslichkeit und die gleiche Indifferenz gegenüber Fehlingscher Lösung wie dem ursprünglichen Inulin zukam. Die Identität des verseiften Inulinacetates mit dem Inulin wurde von Herzog³¹³) durch die röntgenspektroskopische Aufnahme erwiesen. Da wir ferner von dem Beispiele der Polyamylosen wissen, daß der ursprüngliche Polymerisationsgrad beim Acetylieren mit Pyridin erhalten bleibt³²⁷), so ist aus der Kombination der gebotenen Tatsachen der Schluß zu ziehen, daß das Inulinmolekül selbst aus neun Fructoseresten besteht.

Wir werden in den beiden letzten Kapiteln erläutern, daß wir die Polysaccharide zweiter Ordnung als polymere Komplexe von niedrig molekularen Elementarkörpern auffassen; die Neunzahl der beim Inulin beteiligten Fructosemoleküle setzt der Möglichkeit von vornherein eine enge Grenze: es kann sich nur um 9 durch Nebervalenzen verknüpfte Anhydrofructose- oder um 3 Anhydrotrifruktosemoleküle handeln. Die erste Anschauung ist von Karrer³²⁰) vertreten worden, während wir die zweite begründen wollen.

Schon beim Erhitzen von Inulin mit Phenylhydrazin und

³²³) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 37, S. 1754. 1904; J. chem. Soc. London Bd. 85 S. 286. 1904.

³²⁴) Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1979. 1921.

³²⁵) Pringsheim, H. und Lassmann: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1409. 1922.

³²⁶) Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 249. 1921.

³²⁷) Vgl. Kap. B, VII, S. 165.

Essigsäure läßt sich ein aus mehreren Fructoseresten bestehendes Zwischenprodukt in Gestalt seines Osazons abfangen, das jedoch immer nur in geringen, für die Analyse nicht ausreichenden Mengen entsteht, da es aus noch zu erläuternden Gründen selbst weiter in Glucosazon und Fructose zerfällt, die durch das Phenylhydrazin wieder in Glucosazon umgewandelt wird. Der Versuch zeigt, daß im Inulinmolekül mehrere Fructosereste glucosidisch verkettet sind.

Eine genaue Beantwortung der Frage nach der Größe des Elementarkörpers war jedoch erst von einem Acetat ausgehend möglich, das beim Acetylieren von Inulin mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid gewonnen wurde. Dieses Acetat gab, mit Natriumalkoholat verseift, das Natriumsalz einer Trifuctose von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot NaOH$. In diesem Körper, der aus dem Inulin unter gleichzeitiger Depolymerisation und Aufspaltung einer glucosidischen Bindung hervorgegangen sein muß, sind offenbar drei Fructosereste durch Hauptvalenzen vereinigt; dem entspricht auch die Reduktionskraft dieser Verbindung gegenüber Fehlingscher Lösung: die in ihr enthaltene Trifuctose reduziert den dritten Teil so stark wie die Fructose selbst³²¹).

Aus diesen Ergebnissen kann der Schluß gezogen werden, daß der Grundkörper des Inulinmoleküls eine Anhydrotrifuctose ist. Das Inulin selbst stellt sich in fester Form, wie auch in seiner kolloidalen Lösung, als das Assoziationsprodukt einer dreifach polymerisierten Anhydrotrifuctose dar.

Die auffallend leichte Hydrolysierbarkeit des Inulins, welche die Auffindung reduzierender Zwischenprodukte bisher verhindert hatte, läßt sich unter Einbeziehung der Angaben von Irvine und in Analogie zu der gleichartigen Unbeständigkeit des Rohrzuckers gegenüber hydrolysierenden Agenzien folgendermaßen erklären: auch in der Anhydrotrifuctose sind die Fructosereste nicht in Form der in Lösung beständigen Fructose mit furoidem Sauerstoffring, sondern wie im Rohrzucker³²⁸) und höchstwahrscheinlich in der gleichfalls leicht spaltbaren Raffinose, Gentia-

³²⁸) Vgl. Kap. A.

nose und Stachyose, in Gestalt der sog. γ -Fructose vorhanden, der ein anderer unbeständiger, nach der bisherigen Annahme äthylenoxydartiger Sauerstoffring zukommt. Denn Irvine³²⁹⁾ konnte bei der Spaltung des methylierten Inulins auf dem Umwege über das Tetramethyl-methylfructosid fast quantitativ dieselbe Tetramethyl-fructose wie aus Rohrzucker gewinnen und neuerdings³³⁰⁾ den Beweis führen, daß nur eine Form der Trimethylfructose aus Inulin gebildet wird. Die genaue Struktur dieser methylierten γ -Trifuctose ist noch nicht bekannt, so daß eine genaue Strukturformel des Inulins noch nicht aufgestellt werden kann. Doch hat sich auch Irvine der Meinung angeschlossen, daß sein Molekül auf einer „Tri-anhydro- γ -fructose“ basiert. Wir können also wohl mit Befriedigung behaupten, daß die Struktur des Inulins besser als die irgend eines anderen Polysaccharides zweiter Ordnung aufgeklärt ist; den Schlußstein werden gewiß die englischen Forscher durch die allerdings im gegebenen Falle durch die flüssige Form der methylierten γ -Fructose äußerst erschwerte Festlegung ihrer Konstitution legen.

Die Begleitstoffe des Inulin.

Während in stärkeführenden Pflanzen außer der Stärke keine mit ihr verwandten, nichtreduzierenden Polysaccharide vorhanden sind und als Stärkeabbauprodukt allein Maltose in Erscheinung tritt, wird das Inulin je nach der Jahreszeit von einer größeren oder geringeren Menge von Stoffen ähnlicher chemischer Eigenschaften begleitet. Wir glauben im folgenden den hier dargelegten Unterschied zwischen dem Verhalten von Inulin und Stärke im Lebensprozeß auf die chemischen Eigenarten dieser Polysaccharide zurückführen zu können.

Auf die schwierige Auseinanderlegung der Inulinbegleitstoffe ist eine Menge Arbeit verwandt worden; infolge der verschwimmenden Eigenschaften dieser Körper hat man unter den Namen

³²⁹⁾ Irvine und Steele: J. chem. Soc. London Bd. 117, S. 1474. 1920.
Irvine, Steele und Shannon: J. chem. Soc. London Bd. 121, S. 1060. 1922.

³³⁰⁾ Hull Address S. 23. 1922.

Inuloid, Pseudoinulin, Helianthenin, Inulenin, Synanthrin, Lävulin, Lävotin eine Menge Produkte beschrieben³³¹⁾, von denen sich nicht ohne weiteres sagen läßt, ob sie nicht zum Teil miteinander übereinstimmen. Bei weitem die zuverlässigsten Angaben sind in den ausführlichen Arbeiten von Tanret³¹⁴⁾ enthalten, der die Trennung von Helianthenin, Inulenin und Synanthrin eingehend beschrieben hat. Es handelt sich hier um Körper mit einer im Vergleich zum Inulin zunehmenden Löslichkeit und abfallenden spez. Drehung, wie aus der folgenden Tabelle XII hervorgeht:

Namen	Krystallform	$[\alpha]_D$	Lösl. in Wasser von 15°
Inulin	Sphäroide	— 39,5	1 : 10 000
Pseudoinulin	„	— 32,2	1 : 350—400
Inulenin	Nadelbüschel	— 29,6	1 : 8
Helianthenin	„	— 23,5	1 : 1
Synanthrin	amorph	ca. — 17,0	in allen Grad.

Bemerkenswert ist vor allem, daß diese Begleitstoffe sich in den Knollen von Dahlien, Topinambur usw. zu gewissen Jahreszeiten anhäufen und besonders in den ersten Monaten des neuen Jahres nach der Ernte in Erscheinung treten. Wir werden diesen Stoffen noch beim fermentativen Abbau des Inulins begegnen, auf den wir jetzt eingehen.

Der fermentative Abbau des Inulin.

Das Inulin entsteht aus den Assimilaten der inulinführenden Pflanzen durch Kondensation in der Wurzel oder in der Knolle, denn im Blatt ist noch kein Inulin, sondern nur reduzierende Zucker anzutreffen³³²⁾. Der Weg seiner Entstehung ist noch ungeklärt; man kann auch hier mit der Annahme einer reversiblen Fermentwirkung auskommen, bei der die mit dem Inulin immer vergemeinschaftete „Inulase“ Fructose in Inulin umwandelt, so daß immer neue Fructose nachdringt, bis die Pflanze ihre Reserve-

³³¹⁾ Vgl. Zemplén: Biochem. Handlexikon Bd. II, S. 189. 1911.

³³²⁾ Colin: Comptes Rendus Bd. 166, S. 224. 1918.

Kohlenhydratstoffe in genügender Menge gespeichert hat. Dasselbe Ferment dient dann dazu, um das Inulin beim Wachstum der Knolle oder Wurzel zu mobilisieren.

Die Inulase wurde von Green³³³) entdeckt, der die Beobachtung machte, daß Glycerinextrakte von Helianthusknollen die Fähigkeit besitzen, Inulin in reduzierende Zucker aufzuspalten; Green hebt besonders hervor, daß immer nur so viel Ferment vorhanden sei, wie im gegebenen Moment für das Wachstumsbedürfnis der Pflanze gerade nötig ist. Die Nachprüfung hat ergeben, daß die mit Hilfe des in den Dahlienknollen enthaltenen Fermentes zu realisierende Fermentspaltung in der Tat eine nur außerordentlich geringe ist. Wir nehmen nicht an, daß sie tatsächlich auf die geringe Menge des reagierenden Agens zurückgeführt werden kann, sondern wir glauben, daß der fermentative Abbau des Inulin komplexer Natur ist, wobei vielleicht ein Proferment durch ein Koferment aktiviert werden muß. Andererseits könnte aber auch die große Säureempfindlichkeit der Inulase für die Schwierigkeit ihrer Isolierung verantwortlich sein.

Eine besondere Deutung geben Wolff und Geslin³³⁴) diesem Vorgang: der fermentative Abbau des Inulins in der Zichorienwurzel soll so verlaufen, daß sich zuerst Inulide, d. h. Inulinbegleitstoffe nichtreduzierender Eigenschaften bilden, die nur mit großer Langsamkeit entstehen; diese Inulide seien im Gegensatz zu Inulin von Hefe leicht vergärbar.

Was wir bei der Stärke nur als wahrscheinlich theoretisch erschließen konnten, das Nebeneinanderlaufen zweier fermentativer Vorgänge, die sich ergänzende Wirkung zweier Fermentgruppen, einer depolymerisierenden und einer hydrolysisierenden, scheint also beim Inulin beweisbar zu sein³³⁵), denn die von Wolff und Geslin beobachteten Inulide stellen offenbar Inulin-Depolymerisate fermentativen Ursprungs dar.

³³³) *Annales of Botany* Bd. 1, S. 223. 1887.

³³⁴) *Comptes Rendus* Bd. 165, S. 651; Bd. 166, S. 428. 1918; *Ann. de l'Institut Pasteur* Bd. 32, S. 71. 1918.

³³⁵) Pringsheim, H.: *Festschrift für M. Hönig*. Dresden und Leipzig: Verlag Th. Steinkopf 1923.

Auf diese Weise ist es möglich, überhaupt eine Erklärung für das Vorkommen der Inulinbegleitstoffe zu geben: sie entstehen offenbar aus dem Inulin durch die depolymerisierende Fermentgruppe und stellen verschiedene Polymerisationsgrade des Inulin-Elementarkörpers mit bei abfallender Assoziationsgröße zunehmender Wasserlöslichkeit und fallender Drehung dar. Beim Inulin sind derartige nichtreduzierende „Dextrine“ offenbar deshalb aufzufinden, weil der Eingriff der hydrolysierenden Fermentgruppe in das Molekül infolge der vorher erläuterten Eigenschaften einen sofortigen Zerfall in Fructose nach sich zieht, während das mit beständigen Sauerstoffoxydringen ausgestattete Molekül der Stärke das Auftreten reduzierender Dextrine ermöglicht.

Sehr viel energischer hat sich der fermentative Abbau des Inulins durch die in Dauerpräparate verwandelten Mycelien einiger Schimmelpilze realisieren lassen³³⁶), deren Optimum nach Boselli³³⁷) bei 55° liegt und die durch $\frac{n}{5000}$ -Schwefelsäure und schon durch $\frac{n}{1000}$ -Alkali geschädigt werden. Dean³³⁸) beobachtete, daß Penicillium- und Aspergillusarten nur dann Inulase ausbilden, wenn sie auf einem inulinhaltigen Nährboden herangezogen werden, ganz ähnlich, wie diese Pilze die Tannase, das tanninspaltende Ferment, nur absondern, wenn sie auf Tannin oder Gallussäure zum Wachstum gelangen³³⁹). Die Hervorrufung einer latenten Enzymwirkung durch ein Nährsubstrat³⁴⁰) ist keine Sondererscheinung; im Gegensatz dazu fand Boselli keinen Unterschied in der Sekretion der Inulase, gleichgültig, ob mit Inulin, Rohrzucker, Glucose, Fructose oder Milchzucker ernährt wurde³³⁷). Doch beobachteten auch H. Pringsheim und Aronowsky³²¹), daß nur der auf dem verseiften Inulinacetat herangezogene Mycelpilz ein dieses Substrat spaltendes Ferment ab-

³³⁶) Bourquelot: Comptes Rendus Bd. 116, S. 826, 1143. 1893.

³³⁷) Boselli: Annales de l'Institut Pasteur Bd. 25, S. 695. 1911.

³³⁸) J. Am. Chem. Soc. Bd. 32, S. 69. 1904.

³³⁹) Fernbach: Comptes Rendus Bd. 131, S. 1241. 1900; Pottevin: Comptes Rendus Bd. 131, S. 1215. 1900; Pringsheim, H.: Die Variabilität niederer Organismen. S. 82, 180. Berlin 1910.

³⁴⁰) Vgl. H. Euler: Chemie der Enzyme. 1. Teil, S. 293. München-Wiesbaden 1920.

sonderte, während der auf gewöhnlichem Inulin gewonnene unwirksam war.

Wird die Dynamik der enzymatischen Inulinspaltung durch die Bildung reduzierender Produkte gemessen, so kommt hier gegensätzlich zum Stärkeabbau nur ein reduzierendes Spaltungsprodukt, nämlich die Fructose, zur Auswirkung und so ist es kein Wunder, daß die Kinetik der Inulinspaltung als monomolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeit von der Temperatur und der Säurekonzentration wechselseitig beeinflußt wird, gedeutet werden konnte³³⁷⁾.

Auch bezüglich der mit der Fermentspaltung in engem Zusammenhang stehenden Verdauung des Inulins sind wir noch nicht in der genügenden Weise vertraut. Bisher hat sich die Inulase im Magendarmkanal des Menschen noch nicht nachweisen lassen und man ist deshalb auf den Einfall gekommen, die Spaltung des Inulins bei der Verdauung der Magensäure allein zur Last zu legen³⁴¹⁾; doch ist demgegenüber die geringe Acidität des Magensaftes betont worden³⁴²⁾. Die Ergründung dieser Erscheinungen ist deshalb von einer gewissen Bedeutung, weil der Organismus des Diabetikers Fructose besser verbrennt als Glucose und daher Inulin als Ersatz für Stärke verwandt werden könnte. Würde es industriell in genügenden Massen dargestellt, so könnte es in eine gewisse Konkurrenz auch mit dem Rohrzucker treten, denn es eignet sich vermöge seiner nicht kleisternen und nur schwach süß schmeckenden Eigenschaft als Zusatz für manche Nahrungsmittel.

Hemicellulosen.

Unter dem Namen Hemicellulosen faßt man eine große Klasse von Polysacchariden zusammen, welche in der Natur eine bedeutende Rolle spielen. Es handelt sich hier um eine Gruppe von Substanzen, die gewissermaßen die breite Lücke zwischen der Cellulose einerseits und der Stärke, dem Glykogen und dem Inulin andererseits ausfüllen, und die in einigen ihrer Vertreter

³⁴¹⁾ Weinland: Zeitschr. f. Biologie Bd. 47, S. 279. 1906.

³⁴²⁾ Ruth Oskey: Journ. Biol. Chem. Bd. 39, S. 149. 1919.

die mechanische Funktion der Cellulose und in anderen die physiologische der Reservekohlenhydratverbindungen übernehmen; zwischen diese beiden Pole schiebt sich ein Heer von schwer zu trennenden, schwer zu unterscheidenden und nur in einigen wenigen Vertretern rein dargestellten Zwischengliedern ein. Schon aus diesen Worten geht hervor, daß die Hemicellulosen sowohl Gerüst- wie Reservesubstanzen sein und daß sich auch diese Eigenschaften verwischen können. Nahe verwandt mit ihnen sind die Gummisubstanzen, die Pflanzenschleime und die Pektinstoffe, alles Zuckerkondensationsprodukte, welche, wie schon ihr Name ausdrückt, Eigenschaften besitzen, die ihre Reindarstellung ohne eine ausreichende Gewähr lassen muß. Ein jeder, der sich der Lektüre der einschlägigen Sammelwerke in Czapeks Biochemie der Pflanzen oder im Biochemischen Handlexikon befleißigt, wird verzweifelt vor einer Masse ungenauer, sich zum Teil widersprechender, chemischer und physiologischer Angaben stehen und bei einiger Einsicht zugeben, daß die Sichtung des Materials nach den Angaben der Literatur eine Unmöglichkeit ist. Kein Wunder, daß die Nomenklatur sehr im argen liegt und daß z. B. sicher als Reservestoffe gekennzeichnete Verbindungen als Hemicellulosen klassifiziert werden. Doch scheinen Vorschläge für irgendwelche Neuerungen zur Zeit verfrüht. Es wird vieler Mühe, auch von seiten der Botaniker auf verlässlicher, chemischer Grundlage bedürfen, um in diesem Gebiet wichtiger, verbreiteter, für die Ernährung und die Technik bedeutungsvoller Naturstoffe einige Ordnung zu schaffen. Unter den obwaltenden Umständen empfiehlt es sich, nur bei einigen, leidlich untersuchten Vertretern auf Einzelheiten einzugehen.

Man nennt Hexosane die aus Hexosen aufgebauten und Pentosane die sich aus Pentosen zusammensetzenden Hemicellulosen, man spricht im ersteren Falle von Mannanen, Dextranen und Galaktanen und deutet durch die Bezeichnung Mannogalaktane, Galaktomannane usw. an, daß sich an ihrem Aufbau zwei verschiedene Hexosen beteiligen, man nennt Xylane und Arabane Pentosane, in denen die Xylose und die Arabinose vorherrscht, aber man ist sich nur in wenigen Fällen

klar, daß das charakterisierte Produkt einen einheitlichen Namen verdient, man weiß z. B. nicht, ob ein Mannogalaktan ein Polysaccharid mit Mannose- und Galaktoseresten oder ein Gemisch aus Mannan und Galaktan darstellt; so findet sich auch in den Hexosanen gelegentlich ein Pentoseanteil, während in den Pentosanen meistens auch Hexosen und bisweilen Methylpentosen, wie Rhamnose und Fucose, vertreten sind. Allgemein läßt sich vielleicht nur die eine Regel aufstellen, daß reichlicher Hexosengehalt mehr der physiologischen und ein Vorherrschen der Pentosen mehr der mechanischen Funktion entspricht.

Als Gerüstsubstanzen dienen die Hemicellulosen nicht auf dieselbe Weise wie die Cellulose, sie sind vornehmlich als Verdickungs- und Verkittungssubstanzen anzusprechen; vergleicht man die Cellulose mit den Balken eines Fachwerkbauens im Körper der Pflanzen, so müßte man die Gerüst-Hemicellulosen mit dem Lehm in Vergleich setzen, welcher die Fugen zwischen den Balken auszufüllen bestimmt ist. Die Funktion der Hemicellulosen als Gerüstsubstanzen ist also eine weniger vollkommene als die der Cellulose. Das gleiche läßt sich bezüglich ihrer Verwendung als Reservematerial im Vergleich zur Stärke, zum Inulin usw. sagen: sie werden nicht wie Stärke direkt als Kohlen säureassimilationsprodukt gebildet, in den wenigsten Fällen bauen sie sich ausschließlich aus Traubenzuckerresten auf, die in ihnen enthaltene Mannose und Galaktose muß erst durch Umwandlung entstehen; sind Pentosen am Aufbau beteiligt, so müssen sie durch Verkürzung der Kohlenstoffkette gebildet werden. Da nun der tierische sowohl wie der pflanzliche Organismus im allgemeinen besser auf die Verwertung der Hexosen eingestellt ist, so ergibt sich schon aus dieser Betrachtung die Minderwertigkeit der Pentosane als Reservematerial.

Bei dieser Gelegenheit verlohnt es sich, die Bemerkung einzuschleppen, daß das Vorkommen der Polysaccharide in der Natur überhaupt weit weniger an starre Glieder der großen Kette dieser Körperklasse gebunden ist, als man von der Ferne beurteilen sollte. Wir haben gesehen, daß neben der reinen Cellulose, die Orthocellulose genannt wurde, immer in größerer oder geringerer

Menge leichter hydrolysierbare Hexosane vorkommen, wir haben angeführt, daß neben dem Inulin leichter lösliche Begleitstoffe zu finden sind und wir glauben mit Recht sagen zu können, daß sich diese Erscheinung auch in die Hemicellulosegruppe hineinzieht. Da nun die vornehmlichste Eigenschaft dieser Körperklasse ihre im Vergleich zu Cellulose geringere Widerstandskraft gegenüber chemischen Agentien, z. B. Säuren, ist, da die Hemicellulosen sich ferner nie in geformten Körnern absetzen, da sie eigentlich immer nur da vorkommen, wo nebenbei noch andere Polysaccharide vorhanden sind, so erklärt es sich, daß sie außerordentlich schwer abzuscheiden sind. Die meisten sind in Wasser unlöslich, und die in Wasser löslichen verharren in ihrem Kolloidzustand; einige lösen sich in kalten Ätzalkalien, und das ist ein Weg, den man zu ihrer Reinigung beschritten hat, gelegentlich wird auch die Bildung von kupferhaltigen, schwer löslichen Komplexverbindungen beim Fällen mit Fehlingscher Lösung angewandt.

Auch die örtliche Trennung der Gerüst- und Reservehemicellulosen ist eine sehr bedingte; in Samen finden sich die letzteren als Reservematerialien, die bei der Keimung gelöst werden, während die Samenschalen im Gegensatz dazu zu den Gerüstsubstanzen gehören, die für die Ernährung des Embryo vollkommen unverwendbar sind. Die Pentosen werden im allgemeinen da, wo sie sich gemeinsam mit der Cellulose, wie im Holze und im Stroh der Getreidearten finden, erst in späteren Wachstumsstadien eingelagert, so daß die jungen Pflanzen weniger Pentosane als die ausgewachsenen enthalten. Dagegen nimmt der Gehalt der Samen z. B. von Haferkörnern an Pentosanen mit der Reife ab, so daß in unreifen Körnern bis 27%, in reifen nur 4 bis 10% enthalten zu sein pflegen.

Die Pentosane sind überhaupt verhältnismäßig widerstandsfähig: in den oberen Schichten des Torfes finden sie sich noch zu 2,5—13%, in den unteren zu 3—5%; im Humus des Ackerbodens sind 0,5—1,4% Pentosane enthalten, so daß der Boden nie ganz frei von Pentosanen ist; ja selbst die Braunkohlen enthalten noch 0,3—0,4%, das fossile Holz bis 2%, während erst die Steinkohle frei von Pentosanen ist.

Zu den Hemicellulosen sind einige gleichfalls kleisternde Polysaccharide gerechnet worden, welche man Amylane genannt hat und die neben Stärke in den unreifen Körnern von Weizen, Roggen und Gerste vorkommen; vielleicht handelt es sich bei dieser Körperklasse um Stärkebegleitstoffe, welche bei der Reifung in sie übergehen.

Hexosane.

Von den Hexosanen sind die Mannane am eingehendsten erforscht worden; hierher gehören die wichtigsten Reservematerialien der Palmen³⁴³), die zum Teil auch Mannogalaktane enthalten. Auch in den Samen des Johannisbrotes ist ein Mannan, das sog. Caruban, enthalten, ein anderes Mannan, das Secalan, ist aus Mehl und Kleie von Gerste und Weizen durch Alkohol extrahierbar. Eingehend ist das Mannan der Hefe untersucht worden: zu seiner Darstellung wird Hefe mit etwas Kalkmilch ausgekocht, der Kalk entfernt und aus dem konzentrierten Filtrat mit Alkohol eine gummiartige Masse gefällt, die sich bei längerem Stehen unter absolutem Alkohol in ein weißes, zerreibbares Pulver verwandelt³⁴⁴).

In dem sog. „vegetabilischen Elfenbein“, dem Samenendosperm der amerikanischen Steinnußpalme, sind zwei mannosehaltige Polysaccharide enthalten, eine alkaliunlösliche Mannocellulose, welche neben Mannose- auch Glucosereste enthält und ein in Natronlauge lösliches Mannan, das von Baker und Pope³⁴⁵) als Fructomannan angesprochen wurde. Nach neueren Untersuchungen³⁴⁶) ist dieses Mannan von der spez. Drehung — 44,4° jedoch ausschließlich aus Mannoseresten aufgebaut; es verhält sich bei der Acetylierung ähnlich wie die Cellulose und

³⁴³) Ausführliche Literatur im Biochemischen Handlexikon, Bd. I, S. 48; Ergänzungsband II, S. 6.

³⁴⁴) Hessenland: Zeitschr. d. Vereins d. dtsh. Zuckerindustrie Bd. 42, S. 671. 1892.

³⁴⁵) J. chem. Soc. London Bd. 16, S. 72. 1900.

³⁴⁶) Pringsheim, H. und Seifert: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 123, S. 205. 1922.

wird mit einem bromwasserstoffhaltigen Acetylierungsgemisch³⁴⁷⁾ in ein Acetat umgewandelt, aus dem durch Verseifung das Mannan wieder zurückgewonnen werden kann. Das Molekulargewicht dieser Verbindung ergab je nach dem Lösungsmittel Werte, die auf das Derivat eines Dimannoseanhydrids oder einer sich aus vier Mannoseresten aufbauenden Substanz entsprachen. Nach den noch zu erläuternden Anschauungen ist das Mannan also als ein polymeres Anhydrid einer Dimannose aufzufassen.

Andererseits konnte vor Jahren³⁴⁸⁾ gezeigt werden, daß beim fermentativen Abbau von Steinnußspänen durch Bakterienenzyme ein sich aus drei Molekülen Mannose zusammensetzendes Trisaccharid, eine Trimannose, entsteht, die offenbar aus der Mannocellulose hervorgegangen ist.

Die Mannocellulosen sind durch Säuren schwerer angreifbar als die Mannane; so konnte aus entfetteten Kaffeebohnen ein mannanhaltiger Rückstand von Hemicellulosecharakter isoliert werden.

Unter den Galaktanen ist von besonderer Bedeutung die sog. Lupeose aus Lupinensamen, weil sie den Kohlenhydratbestandteil dieses in entbittertem Zustande vielverwandten Futtermittels ausmacht. Sie wird aus dem Extrakte der zerkleinerten Samen mit 80 proz. Alkohol, nach der Fällung der Eiweißstoffe, durch Niederschlagen mit starkem Alkohol gewonnen und stellt ein weißes, amorphes, zerfließliches Pulver von einer spez. Drehung von $+149^\circ$ dar; sie besteht zur Hälfte aus Galaktose und zu 50% aus dem Gemisch von Fructose und einer anderen, noch nicht ermittelten Hexose³⁴⁹⁾. Nach anderen Angaben soll die Lupeose mit dem krystallinisch erhaltenen Tetrasaccharid, der Stachyose, übereinstimmen³⁵⁰⁾. Andere Galak-

³⁴⁷⁾ Vgl. Bergmann und Beck: Ber. D. Chem. Ges. Bd. 54, S. 1576. 1921.

³⁴⁸⁾ Pringsheim, H.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 80, S. 376. 1912.

³⁴⁹⁾ Schulze und Steiger: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 19, S. 827. 1886; Bd. 20, S. 290. 1887. Schulze und Winterstein: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 25, S. 2213. 1892. Weitere Literatur Biochem. Handlexikon Bd. II, S. 54.

³⁵⁰⁾ Tanret: Bull. Soc. chim. France (4) Bd. 13, S. 181. 1913.

tane sind enthalten in den Samen der Luzerne, der Bohne, überhaupt in den Verdickungsschichten der Kotyledonen wie der Samen, zum Teil als Galaktoarabane.

An dieser Stelle erwähnen wir auch das für die Bakteriologie so wichtige Agar-Agar, den Gallertstoff gewisser ostasiatischer Florideen, welcher bekanntlich beim Kochen mit Wasser einen besonders starren Kleister ergibt. Diese Substanz kann in mancher Beziehung schon zu den Pflanzenschleimen gerechnet werden, ja sie steht den Pektinstoffen nahe, welche nach den Angaben von Felix Ehrlich³⁵¹⁾ als Anhydride der Galakturonsäure aufzufassen sind. Bei ihrer Hydrolyse entsteht neben einer Reihe anderer Zucker vornehmlich Galaktose. Von besonderem Interesse ist nun, daß das Gelose genannte Polysaccharid des Agars Schwefel in organischer Bindung enthält, der erst beim Kochen mit Säuren als SO_4 -Ion fällbar wird; ein wesentlicher Teil ist sicherlich als Ätherschwefelsäure, wohl gebunden an den Kohlenhydratkomplex, des Agars vorhanden³⁵²⁾. Die Elektrolyten des Agar-Agar, neben Schwefelsäure, Calcium und Kieselsäure, sind mit der organischen Substanz so fest verknüpft, daß sie weder durch Dialyse noch durch Elektrodialyse entfernt werden können. Erst beim Kochen der Agarlösung unter Druck geht die Schwefelsäure unter der Änderung der physikalischen Eigenschaften, vor allem der Viscosität, in dialysable Form über; die Elektrolyten spielen hier offenbar dieselbe Rolle wie beim Amylopektin, wobei hier die Schwefelsäure die dort genannte Funktion der Phosphorsäure übernimmt. Als typischer Bestandteil des Agar-Agar wurde die Geloseschwefelsäure, eine einbasische Säure von einer mittleren Molatgröße von 9000, mit einem Atom Schwefel im Mol erkannt³⁵³⁾.

Pentosane.

Das wichtigste Vorkommen der Pentosane ist ihre Vergemeinschaftung mit der echten Cellulose im Holz und Stroh, wofür wir

³⁵¹⁾ Chem.-Ztg. Bd. 41, S. 197. 1917.

³⁵²⁾ Neuberg und Ohle: Biochem. Z. Bd. 125, S. 311. 1921.

³⁵³⁾ Samec und Isajewiç: Comptes Rendus Bd. 173, S. 1474. 1921; Kolloidchem. Beihefte Bd. 16, S. 285. 1922.

im Kapitel B, III schon einige analytische Belege erbracht haben³⁵⁴). Beim Kochen verschiedener Holzarten mit verdünnter Schwefelsäure wurden von König und Becker³⁵⁵) reduzierende Zucker erhalten, deren verschiedene Bestandteile wie folgt ermittelt wurden. Bezogen auf den gesamten reduzierenden Zucker waren enthalten:

Zuckerart	Nadelholz		Laubholz	
	Tanne %	Kiefer %	Birke %	Buche %
Pentose (Xylose)	26,0	24,8	61,1	73,9
Glucose	23,4	21,4	14,4	20,1
Galaktose	3,4	4,2	3,5	0,1
Mannose	24,6	43,4	7,1	3,3

Man ersieht hieraus, daß die vergärbaren Zucker bei der Hydrolyse des Holzes mit verdünnten Säuren zum großen Teil nicht aus der Cellulose, sondern wie die Galaktose und die Mannose aus den Hemicellulosen stammen. Ja selbst bei der gebildeten Glucose ist der Ursprung aus der Cellulose noch unerwiesen, auch sie kann ja von der Stärke oder einem Hexosan, einer Vorstufe der Cellulose herkommen. Auf diese Weise erklärt sich auch die verschiedene Alkoholausbeute, welche man aus Nadel- und Laubhölzern gewinnt, ja selbst die sonstigen wechselvollen Ausbeuten der Holzspiritustechnik dürften z. B. auf die zufällige Zusammensetzung der Sägespäne an verschiedenen Holzarten oder Hölzern verschiedener Jahreszeitenperioden zurückzuführen sein. Die Pentosane gehen bei der Einwirkung verdünnter Säuren in Furfurol über, das bei der Holzspiritusfabrikation als Nebenprodukt gewonnen wird und dadurch ein technischer Artikel geworden ist³⁵⁶). Die reine Cellulose selbst dürfte, jedenfalls der Hauptmenge nach, erst durch konzentrierte Säuren aufgespalten werden.

³⁵⁴) Für sonstiges Vorkommen vgl. die Zusammenstellung bei Zemplén: Biochem. Handlexikon Bd. VIII, S. 10. 1914.

³⁵⁵) Veröffentlichungen der Landwirtschaftskammer für die Provinz Westfalen, Heft 26. Münster 1918.

³⁵⁶) E. Heuser: Cellulosechemie Bd. 1, S. 41. 1920.

Zur Darstellung eines Xylans hat Salkowski³⁵⁷⁾ folgende Methode angegeben: Das Xylan wird durch Kochen mit 6proz. Natronlauge aus dem Stroh herausgelöst und aus der Lösung bei 50° mit Fehlingscher Lösung in Gestalt eines schleimigen Niederschlages gefällt, der nach dem Waschen mit Salzsäure zerlegt wird, bis ein deutlicher Farbenschlag von Grün in Schmutzgelb eintritt. Die Salzsäure-Xylansuspension wird mit dem dreifachen Volumen 96proz. Alkohols ausgefällt, wobei sich eine weiße, leicht filtrierende Masse bildet, die schließlich mit Äther angerieben und nach einiger Zeit trocken abfiltriert wird. Neuerdings hat Salkowski³⁵⁸⁾ noch eine Verbesserung seiner Methode angegeben.

Das reinste, 96proz. Xylan dürfte von Heuser³⁵⁹⁾ dargestellt worden sein; er stützte sich dabei auf die Beobachtung³⁶⁰⁾, daß gebleichter Strohstoff bis zu 26% Xylan enthält und modifizierte die Salkowskische Methode so, daß zur Zerlegung des Kupferxylans Chlorwasserstoff in die alkoholische Aufschwemmung eingeleitet wurde, wodurch ein körniges, leicht filtrier- und auswaschbares Xylan von geringerem Aschegehalt gewonnen werden konnte.

Im Gegensatz „zur echten Cellulase“ sind die Hemicellulosen hydrolysierenden Fermente schon seit längerer Zeit bekannt; man tut am besten, sie als Cytasen zu bezeichnen, diesen Namen aber auf die Hemicellulose abbauenden Fermente zu beschränken und ihn nicht auch, wie das früher geschehen ist, auf das die reine Cellulose spaltende Ferment, die Cellulase, anzuwenden. Ebenso wie die Hemicellulosen sehr viel leichter durch Säuren hydrolysiert werden, sind sie auch durch Fermente leichter aufspaltbar. Von vornherein ist klar, daß überall da, wo in der Pflanze Reservehemicellulosen vorhanden sind, für ihre Mobilisierung auch durch Fermente gesorgt sein muß. So fanden Brown und Morris³⁶¹⁾ ein derartiges Ferment in kei-

³⁵⁷⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 34, S.166; Bd. 35, S. 240. 1902.

³⁵⁸⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 117, S. 48. 1921.

³⁵⁹⁾ J. prakt. Chem. Bd. 103, S. 69. 1921.

³⁶⁰⁾ Heuser und Haug: Z. angew. Chem. Bd. 31, S. 99. 1918.

³⁶¹⁾ J. chem. Soc. London Bd. 57, S. 497. 1890.

menden Gerstenkörnern, welches beim Keimungsprozeß die Zellwände früher auflöst, als die Stärke von der Diastase verzuckert wird. Es ist im Extrakte der Gerstenkörner vorhanden und verliert seine cytohydrolytische Fähigkeit schon bei 60°, während die gleichzeitig vorhandene Diastase erst bei 70° unwirksam wird; auch dieses Ferment wirkt ebenso wie die Diastase am besten in schwachsaurer Lösung. Die Mannane der Dattelkerne werden durch einige im Dattelendosperm vorhandene Cytasen gespalten, wobei die Zellwände zuerst durchscheinend werden und schließlich einschmelzen³⁶²). In dem keimenden Samen des Johannisbrotbaumes ist ein Ferment vorhanden, welches das Carubin dieser Samen spaltet und dem deshalb der Name Carubinase zukommt³⁶³). Von der die Gelose des Agar-Agar spaltenden Gelase, welche sich in dem *Bacillus gelaticus* vorfindet, haben wir schon im Kapitel B. III. gesprochen.

Auch bei wirbellosen Tieren kommen derartige hemicellulose-spaltende Fermente vor; besonders häufig hat man sich mit dem Sekrete der Mitteldarmdrüse der Weinbergschnecke beschäftigt und von ihr häufig behauptet, daß sie eine Cellulase enthält³⁶⁴). Hier liegt jedoch ein Irrtum vor. Auch dieses Ferment spaltet keine echte Cellulose, sondern nur Hemicellulosen wie die Dattel-Mannane oder die Pentosane aus den Fruchtschalen der Pappel. Die Spaltung der echten Cellulose bleibt also, wie wir früher schon erwähnt haben, den celluloselösenden Mikroorganismen vorbehalten.

Wille³⁶⁵) hat hemicellulosespaltende Fermente auch bei höheren Tieren aufgefunden und ihnen eine Mitwirkung bei der Verdauung der „Rohfaser“ zuerteilt, die jedoch nur für die leichter hydrolysierbaren Hemicellulosen, z. B. die der Samen, in Frage kommen dürfte. Die Hemicellulosen im Holz und Stroh werden offenbar ebenso wie die echte Cellulose durch Bakterienmitwirkung verdaut.

³⁶²) Newcombe: *Annals of Botany*, Bd. 13, S. 49. 1889.

³⁶³) Efferont: *Comptes Rendus* Bd. 125, S. 116. 1897.

³⁶⁴) Biedermann und Moritz: *Arch. f. d. ges. Physiol.* Bd. 73, S. 291. 1898.

³⁶⁵) Landw. Jahrbücher Bd. 102, S. 411. 1918.

Stickstoffhaltige Polysaccharide.

Die stickstoffhaltigen Polysaccharide sind in der Natur, soweit bisher bekannt, eigentlich nur in Gestalt des weit verbreiteten Chitin vertreten, welches im Jahre 1823 von Odier entdeckt wurde. Es handelt sich hier um eine Gerüstsubstanz, die im Tier- und Pflanzenreich vorkommt und welche überall wenigstens ebenso einheitlich aufgebaut zu sein scheint, wie die Cellulose, die Stärke, das Glykogen und das Inulin. Besonders verbreitet ist das Chitin bei den Arthropoden und besonders auffallend ist sein Vorkommen in den Schalen der Hummern und Krebse. Mit diesem tierischen Chitin scheint das pflanzliche, welches die Zellmembran verschiedener Pilze darstellt und das früher häufig für eine andere Substanz gehalten und als Pilzcellulose bezeichnet wurde, identisch zu sein. Auch die Zellwände verschiedener Bakterien, wie der Essigbakterien, der Heubacillen und wahrscheinlich auch der Tuberkelbacillen bestehen aus Chitin.

Seine chemische Zusammensetzung wurde zu $C_{30}H_{50}O_{19}N_4$ angegeben³⁶⁶); die Grundsubstanz des Chitins soll aus einem Molekül Glucosamin und drei Molekülen Acetyl-Glucosamin, die durch Austritt von 4 Molekülen Wasser verbunden sind, bestehen. Nach anderen wohl verlässlicheren Angaben enthält das Chitin jedoch auf jedes Stickstoffatom eine Acetylgruppe, so daß es demnach ganz aus Acetyl-Glucosaminmolekülen zusammengesetzt wäre³⁶⁷). Dem entspricht die Zusammensetzung $C_{32}H_{54}O_{21}N_4$, mit der auch die analytischen Befunde von Kotake und Sera³⁶⁸) übereinstimmen. Eine chitinähnliche Substanz aus einer Lykoperdonart soll bei der Aufspaltung 90% Glucosamin und 14% Ameisensäure geben.

Ebenso wie die Cellulose ist das Chitin unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; es unterscheidet sich von ihr durch seine Nichtlöslichkeit in Kupferoxydammoniak, ähnelt ihr wie der Stärke durch seine Resistenz gegenüber konzentrierten Alkalien, es wird durch verdünnte Säuren verhältnismäßig schwer

³⁶⁶) Irvine, J. chem. Soc. London Bd. 95/96, S. 564. 1909.

³⁶⁷) Brach: Biochem. Z. Bd. 38, S. 468. 1911.

³⁶⁸) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 88, S. 56. 1913.

angegriffen und durch konzentrierte Salzsäure in der Hitze gleichzeitig verseift und aufgespalten, wobei sich das Glucosamin bildet. Die fein gepulverte Substanz zeigt in konzentrierter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,16 gelöst, sofort nach dem Auflösen die spezifische Drehung von $-14,1^\circ$; schon bei Zimmertemperatur nimmt die Drehung langsam ab, sie schlägt dann in Rechtsdrehung um und erreicht schließlich einen Endwert von $+56^\circ$

Zur Darstellung des Chitins aus Crustaceenpanzern werden z. B. Hummerschalen nach der mechanischen Reinigung mehrere Tage in verdünnte Salzsäure, unter mehrfacher Erneuerung dieser, eingelegt, dann wird nach dem Waschen mit Wasser öfter mit 10 proz. Kalilauge ausgekocht und die fast farblosen eiweißfreien Schalen, nach dem nochmaligen Behandeln mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung der letzten Reste des Farbstoffes mit Permanganatlösung stehen gelassen. Schließlich wird das Mangan durch Natriumbisulfidlösung entfernt und nach dem Waschen ein blendend weißes, keine Eiweißreaktion mehr gebendes Pulver erhalten. — Auf ganz ähnliche Weise gewinnt man das Chitin von Pilzen.

Durch Schmelzen des Chitins mit der vierfachen Menge Ätzkali während einer halben Stunde bei $170-180^\circ$ gewinnt man das sogenannte Chitosan, welches nach dem Entfernen des Kali mit Alkohol noch vollkommen die Struktur des Chitins zeigt. Es unterscheidet sich von dem Chitin durch seine Löslichkeit in verdünnten Säuren; deshalb wird es zur Reinigung in verdünnter Essigsäure gelöst und mit verdünnter Kalilauge wieder ausgefällt, wobei man es in Gestalt eines gallertartigen Niederschlages gewinnt, welcher nach dem Trocknen die Zusammensetzung $(C_{28}H_{50}O_{19}N_4)_x$ zeigt. Dieses Chitosan bildet mit Salzsäure ein Chlorhydrat³⁶⁹⁾, das in charakteristischen eigentümlichen Biskuitformen krystallisiert. Es hat die spezifische Drehung von $-17,9^\circ$; auch ein krystallinisches Bromhydrat wurde gewonnen. Löwy³⁷⁰⁾ konnte ferner das Sulfat und Phosphat in krystallisierter Form erhalten.

³⁶⁹⁾ O. v. Fürth und M. Russo: Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. Bd. 8, S. 163. 1906.

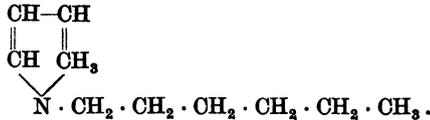
³⁷⁰⁾ Biochem. Ztg. Bd. 23, S. 47. 1909.

Bei der Einwirkung der berechneten Menge salpetriger Säure auf Chitosan wird der ganze Stickstoff abgespalten und aus dem Chitosan quantitativ die Chitose gebildet³⁷¹⁾³⁷¹⁾, derselbe reduzierende Zucker, der auch durch salpetrige Säure aus Glucosamin entsteht.

Für die Konstitutionsaufklärung des Chitins liegen z. Z. ferner folgende Daten vor: bei der Hydrolyse entsteht neben dem zu besprechenden Glucosamin ausschließlich Essigsäure. Durch vorsichtige Verseifung gelang es Fränkel und Kelly³⁷²⁾ N-Acetylglucosamin zu fassen, wodurch bewiesen ist, daß ein Teil der Essigsäure am Stickstoff der Glucosaminreste haftet.

Offer³⁷³⁾ hat die Annahme gemacht, daß die Aldehydgruppe eines Glucosaminmoleküls mit der Aminogruppe des nächsten verbunden sei. In einer soeben erschienenen Arbeit haben Karrer und Smirnoff³⁷⁴⁾ einen Beweis geliefert, daß die Verknüpfung der einzelnen Glucosamingruppen im Chitin in der Tat durch die Stickstoffatome vor sich geht.

Bei der Zinkstaubdestillation von Chitin gewannen Karrer und Smirnoff ein Öl, das zur Hauptsache aus Pyrrolkörpern bestand. Die Hauptfraktion, der der Name Chitopyrrol gegeben wurde, hatte die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N$; sie wurde mit dem synthetisch gewonnenen 2-Methyl-1-n-hexylpyrrol



identifiziert; beide Stoffe gaben bei der Oxydation Maleinsäure und n-Hexylamin.

Die normale Hexylgruppe, die im Chitopyrrol am Stickstoff haftet, kann sich bei der Zinkdestillation nur aus einer Glucosaminmolekel gebildet haben, der übrige Teil der Chitopyrrolmolekel stammt aus einem zweiten Glucosaminrest. Die Atom-

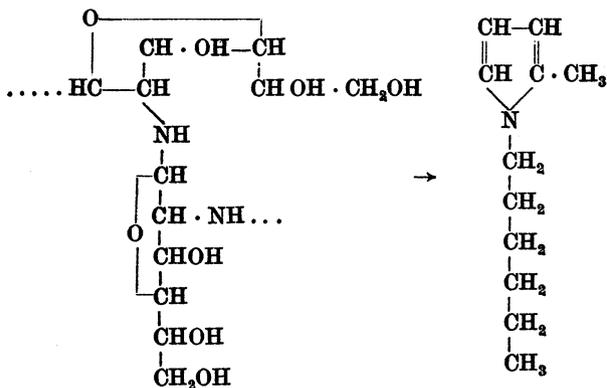
³⁷¹⁾ Ambrecht, Biochem. Z. Bd. 95, S. 108. 1919.

³⁷²⁾ Monatsh. Chem. Bd. 23, S. 123. 1902.

³⁷³⁾ Offer, Biochem. Z. Bd. 7, S. 117. 1907.

³⁷⁴⁾ Helvetica chim. acta Bd. 5, S. 832. 1922.

gruppierung im Chitin, die bei der Destillation zum Chitopyrrol führt, kann daher folgendermaßen geschrieben werden:

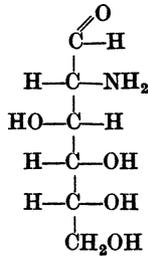


Karrer und Smirnoff lassen die Acetylreste absichtlich weg, da nicht erwiesen ist, ob alle oder nur die Hälfte der Aminogruppen im Chitin acetyliert sind; sie weisen ferner auf die Unsicherheit der γ -oxydischen Formulierung des Glucosamins hin. Ihre Formel soll endlich nichts darüber aussagen, ob nicht einzelne Hydroxylgruppen unter sich anhydriert sind, d. h. also Äthergruppen im Chitin auftreten.

Wichtig für die Beweisführung ist, daß die Zinkstaubdestillation des Glucosamins nur spurenweise Pyrrol gibt. Grade der von Brach erbrachte Nachweis der Aufspaltung des ganzen Chitinmoleküls in reduzierende Chitose erscheint Karrer als ein Beweis gegen die sauerstoffglucosidische und ein solcher für Stickstoff-Verkettung der Glucosamingruppen im Chitin. Während man die eigentlichen polymeren Kohlenhydrate zur Klasse der Acetale zu zählen hat, reiht Karrer das Chitin in die Gruppe der Aldehydammoniakverbindungen ein, für welche Analogie er noch besondere Parallelen vorbringt.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure wird Chitin zu dem Chlorhydrat des Glucosamins abgebaut, welchem die folgende Formel zukommt³⁷⁵⁾:

³⁷⁵⁾ Fischer, E. und H. Leuchs: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 36, S. 24. 1903.



aus dem man die Base am besten durch Schütteln mit Diäthylamin in Freiheit setzt. Charakteristisch für das Glucosamin ist seine Überführbarkeit durch Oxydation mit Salpetersäure in Norisozuckersäure, welche mit verschiedenen Alkaloiden, wie z. B. Cinchonin, charakteristische Salze bildet. Auf diesem Umwege kann auch das Chitin in der Natur nachgewiesen werden³⁷⁶), nachdem man es mit Bromwasserstoffsäure hydrolysiert hat.

Wie alle Gerüstsubstanzen, so ist auch das Chitin von großer Resistenz; bisher ist im Körper der höheren Pflanzen und Tiere kein chitinspaltendes Ferment entdeckt worden: so wurde es auch von verschiedenen Tieren, z. B. Hühnern und Schweinen, unverdaut gelassen. Wie stets in solchen Fällen fällt die Vorbeugung gegen seine Anhäufung in der Natur den Mikroorganismen zu: im Plankton des Kieler Hafens wurde eine chitinlösende Bakterienart, *Bacillus chitinovorus* genannt, entdeckt, die auch Glucosamin, jedoch nicht Chitosan, zu verarbeiten imstande ist³⁷⁷).

Man hat des öfteren darauf hingewiesen, daß das Chitin gewissermaßen eine Zwischenstufe zwischen den Polysacchariden und den Eiweißsubstanzen darstellt, und zum mindesten die aus dem Glucosamin durch Oxydation leicht gewinnbare Glucosaminsäure steht den in den Eiweißkörpern enthaltenen Oxy- α -amino-säuren schon recht nahe. Es ist ferner der Beweis erbracht worden, daß man durch Methylieren der Glucosaminsäure zu dem gewöhnlichen Betain gelangen kann³⁷⁸), wodurch gewissermaßen die

³⁷⁶) Neuberg und Heymann: Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. Bd. 2, S. 201. 1902.

³⁷⁷) Benecke: Botan.-Ztg. Bd. 63, S. 207. 1905.

³⁷⁸) Pringsheim, H. und Ruchmann: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 48, S. 680. 1915. Pringsheim, H.: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 48, S. 1158. 1915.

Brücke von den Zuckern zu den Betainen geschlagen wurde; zieht man jedoch in Berücksichtigung, daß es sich bei dem Chitin um eine für den Körper der höheren Pflanzen und Tiere unverwertbare Substanz handelt, so dürften diese Analogien für den Stoffwechsel als nicht sehr wesentlich eingeschätzt werden.

IX. Konstitution: Stärke, Glykogen, Dextrine.

Wir haben uns die Besprechung der Konstitutionsfrage bis zum Schluß aufgespart und nur gelegentlich, wie beim Inulin und Mannan, unsere Grundanschauung vorausgesetzt, um alle Fäden für die Erörterung in der Hand zu haben. Daß unsere Darstellung nur von heuristischem Wert sein kann, versteht sich von selbst; kaum ein anderes Gebiet der organischen Chemie ist zur Zeit so im Fluß, wie das der Polysaccharide. Und doch bedarf unser Versuch keiner Rechtfertigung, wir glauben im Gegenteil weitere Forschung durch die Kontrastierung der heutigen Anschauungen zu befruchten.

Die althergebrachte Auffassung sah in den Polysacchariden zweiter Ordnung Strukturgebilde mit sehr zahlreichen kettenförmig aneinandergelagerten Monosaccharidresten; man schrieb den aus Hexoseresten bestehenden die Bruttoformel $(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2O$ zu, indem man sich vorstellte, daß die zweite Hexose mit der ersten, die dritte mit der zweiten usw. unter Wasseraustritt verbunden seien, wobei natürlich in dem ersten und letzten Reste zusammen ein Molekül Wasser mehr als in zwei mittelständigen hätte vorhanden sein müssen. Die Länge dieser Ketten schien ziemlich unbegrenzt und jedenfalls für verschiedene Repräsentanten dieser Körperklasse sehr verschieden; man nahm an, daß sie sich beim Abbau durch Sprengung verkürze und deutete auf diese Weise z. B. den Abfall in der Jodfarbe, welchen man beim Zerfall der Stärke über die Dextrine in Maltose beobachtet. Doch das, was wir in der Natur auch mit unbewaffnetem Auge erblicken, eine gewisse Symmetrie der Erscheinungen, verbunden mit einer den Raum ausnutzenden Gedrängtheit der Gebilde, scheint auch im Molekularbau obzuwalten; so dürften selbst die

kompliziert zusammengesetzten Produkte des pflanzlichen und tierischen Organismus nicht in linearer, sondern in einer mehr der dreidimensionalen Ausdehnung entsprechenden Form angeordnet sein³⁷⁹). Vorschläge, die dieser Forderung gerecht werden, sind in neuerer Zeit auch für die Eiweißstoffe gemacht worden³⁸⁰) und Zwickler³⁸¹) hat einigen Polysacchariden, wie der Cellulose und Stärke, sterische Strukturformeln erteilt, die der homogenen Ausfüllung des Raumes Rechnung tragen. Doch sind die Einzelheiten zu spekulativer Natur, um hier auf sie einzugehen.

Die Anregung, sich von der Kettenstruktur der Polysaccharide abzuwenden, ging von den Eigenschaften der aus der Stärke durch die Vergärung mit dem *Bacillus macerans* gewinnbaren kristallisierten Abbauprodukten aus³⁸²). Die Eigentümlichkeit dieser Körperklasse, polymere Reihen zweier Ringzuckergrundkomplexe zu bilden, wurde auf die Stärke übertragen und im folgenden³⁸³) noch eingehender begründet, daß die Stärke selbst ein durch Nebenvalenzen zusammengehaltener Komplex aus derartigen Elementarkörpern darstelle. Diese Anschauung ist inzwischen auch auf die anderen, früher für äußerst hochmolekular gehaltenen, Polysaccharide übertragen worden. Wir beginnen deshalb mit der Beziehung der Polyamylosen zur Stärke.

Stärke und Polyamylosen.

Die Stärke und die Polyamylosen verbinden verschiedene gemeinsame Eigenschaften; am augenfälligsten ist die der Jodfärbung. Von allen bekannten Polysacchariden färbt sich allein

³⁷⁹) Vgl. die Einleitung meines Beitrages zur Festschrift für M. Hö nig. Verlag Steinkopf: Dresden und Leipzig 1923.

³⁸⁰) Vgl. K. Felix, Neuere Ergebnisse der Eiweißforschung. Z. Ang. Bd. 35, S. 273. 1922.

³⁸¹) Rec. Trav. chim. Pays-Bas, Bd. 41, S. 49. 1922; Chemisch Weekblad Bd. 19, S. 158. 1922.

³⁸²) Pringsheim, H. und Eissler: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2959. 1913.

³⁸³) Pringsheim, H.: Landw. Versuchsstationen Jg. 1914, S. 267; Die Naturwissenschaften Bd. 3, S. 95. 1915; Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. Bd. 27, S. 4. 1917.

die Stärke mit Jod blau*); diese Eigenschaft teilen mit ihr einzig und allein die α -Polyamylosen, aber erst dann, wenn die Konzentration so hoch ist, daß sie bereits auszukristallisieren beginnen, wenn sich also, wie sich Karrer treffend ausdrückt³⁸⁴), Molekülaggregate bilden. Die braunrote Jodfarbe der β -Polyamylosen finden wir bei den Stärkedextrinen und beim Glykogen wieder. Auf die näheren Zusammenhänge gehen wir noch ein.

Man mußte sich ursprünglich die Frage vorlegen, ob die Polyamylosen überhaupt Stärkeabbauprodukte sind; die Beobachtung jedoch, daß sie beim Wachstum des *Bacillus macerans* auf Maltose und Glucose nicht gebildet werden, spricht gegen die Annahme einer nebenherlaufenden synthetischen Bildung bei der Stärkegärung. Dazu ist das Verhalten des *Bacillus macerans* gegenüber der Stärke auch zu spezifisch; kein anderes Polysaccharid hat er trotz der vielen darauf verwandten Versuche bisher in wahrnehmbare Gärung versetzt, während die Erscheinung bei der Stärke stürmisch und beim Glykogen jedenfalls deutlich ist.

Besonders überzeugend war für uns seinerzeit das analoge Verhalten der Polyamylosen und der Stärke beim acetolytischen Abbau mit Schwefelsäure als Katalysator; sie verwandelten sich dabei in depolymerisierte Zucker, in denen einerseits schon reduzierende Gruppen in Freiheit gesetzt sind, die aber im Gegensatz zur Maltose ihre Ringstruktur noch beibehalten haben. Derartigen Derivaten einfacher Polysaccharide ist man sonst nirgends begegnet; sie sind, wie wir sehen werden, den reduzierenden Dextrinen verwandt und stellen somit eine besondere Beziehung zu Stärkederivaten her. Daß aus den Polyamylosen bei der trockenen Destillation im Vakuum in gleicher Ausbeute wie aus Stärke Lävoglucosan erhalten werden konnte³⁸⁵), das aus Maltose nur in ganz geringer Menge entsteht, verdient hier angeführt zu werden, wenn es im Grunde genommen auch nur die

*) Eine schwache Blaufärbung gibt noch das Isolichenin, ein im isländischen Moos neben dem sich nicht bläuenden Lichenin enthaltenes Polysaccharid; es ist auffallend, daß das Isolichenin nach unveröffentlichten Feststellungen energisch durch den *Bacillus macerans* vergoren wird.

³⁸⁴) Die Naturwissenschaften Jg. 1921, S. 267.

³⁸⁵) Karrer: Z. angew. Chem. Bd. 35, S. 85. 1922.

Beziehung der Polyamylosen zur Stärke.

β -glucosidische Form eines Teils des Polyamylosenmoleküls dartut.

Schlagender beweist den Zusammenhang von Stärke und α -Polyamylosen die analoge Methylierbarkeit bis zur Dimethylstufe³⁸⁶), während im Gegensatz dazu Tetraglucosan und Tetralävoglucosan unschwer in ihre Trimethyloderivate übergehen und im Gegensatz zu den Polyamylosen durch Acetylieren mit Chlorzink nicht depolymerisiert werden³⁸⁷).

Hier wäre auch der Beobachtung zu gedenken, daß ein Vertreter der Polyamylosen, nämlich die Triamylose, eine Eigenschaft zeigt, die in eigentümlicher Weise dem kolloidalen Zustand angenähert ist, den wir von der Stärke her kennen: in siedendem Wasser sind die Moleküle der Triamylose nämlich so stark assoziiert, daß eine Siedepunktserhöhung nicht mehr zu beobachten ist³⁸⁸), wohingegen der Zucker aus der erkaltenden Lösung in den schönsten Krystallen herauskommt. Wir begegnen hier einer auffälligen Zustandsänderung: mit den Füßen steht die Triamylose gewissermaßen zwischen den Krystalloiden, mit dem Kopf ragt sie, um das Gleichnis zu vollenden, ins kolloidale Gebiet hinein.

Eine Tatsache verdirbt uns das schöne Bild, das wir von der Beziehung der Polyamylosen zur Stärke malen können: sie werden durch das spezifische, stärke-spaltende Ferment nicht abgebaut. Man kann diesen Unterschied beschönigen, indem man darauf hinweist, daß gerade die Spezifität der Fermente für diesen Ausfall verantwortlich sei, daß die Einstellung der Amylasen auf den kolloidalen Zustand, in dem sich die gelöste Stärke befindet, eine allzu einseitige sei und daß sie deshalb gegenüber den in echter Lösung vorhandenen Polyamylosen versage. Da wir jedoch für dieses an sich sehr wohl mögliche Verhalten kein Analogon kennen, ist diese Beschönigung immerhin nur eine Aus-

³⁸⁶) Karrer und Nägeli: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 185. 1921. Pringsheim, H. und Persch: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 54, S. 3162. 1921; Bd. 55, S. 1428. 1922.

³⁸⁷) Pringsheim, H. und Schmalz: *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 55, S. 3001. 1922.

³⁸⁸) Pringsheim, H. und Dernikos: *Ber. Dt. chem. Ges.* Bd. 55, S. 1440. 1922.

flucht. Vergessen wir nicht, daß sich die proteolytischen Fermente gerade umgekehrt verhalten, daß sie nicht nur kolloidale Eiweißkörper, sondern auch deren niedere Abbaustufen, ja die synthetischen Polypeptide, in spezifischer Weise zu zerlegen imstande sind. Dazu kommt, daß die Polyamylosen keine geeignete Quelle für die Stärkebildung sind, wenn sie dem durch Verdunkeln stärkefrei gemachten Chloroplasten dargereicht werden, während sich gerade die Maltose und die Glucose im Gegensatz zu anderen; dem Stärkemolekül fremden Zuckern, wie Lactose und Cellobiose, im Dunkeln für Spirogyrafäden als kräftige Stärkebildner erwiesen³⁸⁹); auf ähnliche negative Ergebnisse werden wir beim Glykogen stoßen.

Konstitution der Stärke.

Bei alledem ist man wohl berechtigt, an der Hypothese festzuhalten, daß die Stärke als ein polymeres Molekül aus Ringzuckergrundkomplexen aufzufassen ist. Karrer³⁹⁰) hat diesen Gedankengang zu erweitern gesucht: er faßt das Stärkekorn, wie übrigens auch die Cellulosefaser, als solche „Krystalloide“ auf, die in Wasser ihrer chemischen Natur nach unlöslich sind. Er vergleicht sie mit einem beliebigen Schwermetall, z. B. dem Silber; ein Silberkrystall wird vom Wasser nicht aufgenommen, zertrümmern wir ihn in feinste Partikelchen, so werden sich diese zwar kolloidal in Wasser lösen können, aber nicht echt, d. h. molekular, weil wir die Zerstäubung mit unseren mechanischen Hilfsmitteln so weit nicht treiben können. Ebenso kann wohl ein Stärkekrystralloid kolloidal von Lösungsmitteln gelöst werden, wenn man es durch Pulverisieren, Quellen usw. darin möglichst fein verteilt, aber die gelösten Partikelchen werden auch hier immer noch aus sehr vielen Molekülen bestehen, so daß eine Molekulargewichtsbestimmung versagt. Karrer glaubt, daß die Kräfte, welche die Stärkepartikel zusammenhalten, ganz analoge sind, wie jene, die auch die Silberatome im

³⁸⁹) Pringsheim, H. und K. O. Müller: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 118, S. 236. 1922.

³⁹⁰) Helvetica chim. acta Bd. 3, S. 620. 1920.

Silberkrystall vereinigen, und die wir nur deshalb praktisch nicht vollkommen sprengen können, weil von Natur unlösliche Körper vorliegen.

Zu echten molaren Lösungen müßte man gelangen, wenn man aus der Stärke solche Derivate herstellt, die von Natur aus in Wasser oder anderen Solventien löslich sind, ähnlich wie das in Silbernitrat übergeführte Silber. Nach dieser Auffassung wäre die Löslichkeit dieser Derivate die Ursache der in Lösung erfolgenden „Depolymerisation“ — besser gesagt, der Krystallzertrümmerung.

Einen experimentellen Beweis für seine Auffassung sieht Karrer in der Tatsache, daß die Stärke bei der Einführung von Methylgruppen bei absinkender Jodfärbung in einen Lösungszustand mit verhältnismäßig kleinem Molekulargewicht, zwischen 1000 und 2000, übergeht³⁹¹), daß dabei wäßrige Lösungen erhalten werden, die sich glatt ultrafiltrieren lassen, im Ultramikroskop optisch leer sind und im Lichtkegel keinen Tyndalleffekt geben. Man kann die ultrafiltrierten Methylostärke-lösungen im Vakuum zur Trockne bringen, ohne daß sie die Fähigkeit verlieren, echte Lösungen zu geben, wenn man sie aber ausfriert oder einige Zeit erwärmt, so trüben sie sich wieder, der Tyndalleffekt wird positiv und im Ultramikroskop sind kolloidale Teilchen wahrzunehmen³⁹¹).

Wir haben diese interessanten Anschauungen hier nur im Auszug wiedergegeben und müssen es dem Leser überlassen, sich über weitere Einzelheiten, z. B. den Gegensatz zu informieren, der zu der von Hess³⁹²) geäußerten Auffassung des Cellulosemoleküls besteht. Nach Hess sind es die Nebervalenzen der Hydroxylgruppen, die den Zusammenhang der Cellulose bewirken, ähnlich wie in einer komplexen Hydroxoverbindung.

Wir nehmen diesen Standpunkten gegenüber eine vermittelnde oder vielmehr eine kombinierende Stellung ein: wir halten die Stärke für einen Assoziationskomplex aus polymeren Kom-

³⁹¹) Karrer und Nägeli: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 185. 1921.

³⁹²) *Z. El. Chem.* Bd. 26, S. 232. 1920.

plexen eines Elementar- oder Grundkörpers. Der Assoziationszustand wäre nach unserer Meinung im Karrerschen, der polymere jedoch im Hessschen Sinne zu deuten. Der Assoziationszustand ist relativ labil, von wechselnder Größenordnung, beim Löslichmachen durch die Einführung von Substituenten nach und nach abklingend, ja schon durch Erhitzen in gelöstem Zustande veränderlich, kurz gesagt, dem Wechsel des Dispersionsgrades jeder kolloidalen Substanz unterworfen; der polymere Zustand des Grundkörpers bleibt jedoch beim Lösungsprozeß erhalten, er kann auch, wie das an den Acetylo- und Methylo-derivaten der Polyamylosen gezeigt wurde, bei der Überführung in andere Verbindungen bestehen bleiben. Der Vergleich mit den Komplexverbindungen scheint also im letzteren Falle statt- haft.

Wir haben an dieser Stelle ausdrücklich hervorgehoben, worin wir von der Karrerschen Auffassung abweichen. Nach ihm ist die Depolymerisation eines Polysaccharids zweiter Ordnung ein in verschwommener Weise bis zum Elementarkörper fortschreitender Vorgang, der auf keiner Stufe eine scharfe Unterbrechung erleidet, nach unserer Meinung werden die assoziierenden Kräfte bis zu einer fest umgrenzten, vom Polymerisationsgrad des Elementarkörpers bedingten Punkt abgelöst. Dieser Polymerisationsgrad ist nach unserer Idee für jedes Polysaccharid charakteristisch, in ihm stellt sich uns das Molekül des Polysaccharids vor. Für Karrer ist dieser Punkt weit bedeutungsloser, deshalb legt er auch auf die Ermittlung der Molekulargröße der Polysaccharide weit weniger Wert als wir, er begnügt sich mit der Feststellung der Größenordnung, während wir den definitiven Polymerisationsgrad des Grundkörpers zu ermitteln suchen. Karrer steht wahrscheinlich unter dem Einfluß seiner Experimente an der Stärke, deren Klärung wir versuchen werden, wie unter den definitiveren Ergebnissen an den Polyamylosen und am Inulin. Nur die Zukunft kann hier entscheiden, welche Auffassung die richtigere ist.

In der spezielleren Auffassung von der Konstitution des Stärkemoleküls stehen sich zur Zeit zwei Annahmen gegenüber; wir wollen sie hier nacheinander besprechen und be-

ginnen mit der von Karrer definitiv geäußerten Erklärung: Die Stärke ist polymeres Maltose-anhydrid, d. h. polymere Diamylose³⁹³).

Die Grundlage für diese Stärkekonstitution bildet der Beweis, daß die Stärke zu 100% aus Maltoseresten aufgebaut ist. Dieser Beweis ist nach unserer Meinung nicht erbracht. Schon im vorigen Kapitel haben wir eingehend dargelegt, daß die fermentative Spaltung der Stärke in 100% Maltose bisher nicht einwandfrei bewiesen ist. Ebenso wie aus der Zusammensetzung der Natriumhydroxydverbindung der Polyamylosen will Karrer auch den Grundkörper des Stärkemoleküls aus der Analyse von Stärke-Natriumhydroxyd ableiten³⁹⁴) und die Acetylbromidspaltung der Stärke³⁹³) für denselben Zweck quantitativ auswerten. Wir haben uns schon im vorigen Kapitel darüber geäußert, daß wir diese Grundlagen zur Konstitutionsermittlung der Polyamylosen für unzureichend halten³⁹⁵); dasselbe gilt natürlich auch von der Stärke. Irvine hat sich unserer Kritik angeschlossen³⁹⁶). Wie unsicher die Umrechnung der tatsächlich isolierten Heptacetylmaltose auf die theoretisch mögliche Ausbeute von 80% Acetobrommaltose sein muß, geht überdies aus den Angaben von Bergmann und Beck³⁹⁷) hervor, die eine analoge Stärkespaltung als Methode zur Gewinnung von Acetobromglucose aus Stärke empfehlen. Inzwischen ist unsere Kritik an den Karrerschen Beweisen für die Auffassung der Stärke als polymere Anhydromaltose sehr wesentlich durch den neuen Methylierungsversuch der Stärke von Irvine³⁹⁶) gestützt worden, auf dessen Ergebnisse wir gleich ausführlich zurückkommen.

Wir kennen in der α -Tetra- und der α -Hexaamylose zwei polymere Diamylosen. Da nun diese Körper tatsächlich doch nicht Stärke sind, d. h. sich nicht zum Stärkekristalloid assoziieren und

³⁹³) Karrer und Nägeli: *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 264. 1921.
Karrer: *Z. angew. Chem.* Bd. 35, S. 85. 1922.

³⁹⁴) *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 812. 1921.

³⁹⁵) Vgl. *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 55, S. 1433. 1922; *Z. angew. Chem.* Bd. 35, S. 345. 1922.

³⁹⁶) Address to the British Association in Hull 1922, S. 17.

³⁹⁷) *Ber. Dt. Chem. Ges.* Bd. 54, S. 1574. 1921.

dementsprechend ganz andere Eigenschaft haben, weicht Karrer dieser eigentlich unüberwindbaren Schwierigkeit aus, indem er erklärt: „Die Stärke stellt daher zweifellos ein Glied einer mit den α -Amylosen isomeren Polymerisationsreihe des Maltoseanhydrids dar³⁹⁸⁾.“ Also nicht die tatsächlich durch den Abbau der Stärke entstehende Polymerisationsreihe, sondern eine isomere birgt die Geheimnisse der Stärkechemie in sich. Wir halten demgegenüber an unserer früher geäußerten³⁹⁹⁾ Behauptung fest: „Die Dinge müssen viel komplizierter liegen, als Karrer annimmt.“

Damit treten wir in die Besprechung unserer eigenen Auffassung von der Konstitution der Stärke ein. Wir heben vorweg hervor, daß wir keine so definitiven Vorschläge machen wollen, da wir die endgültige Entscheidung der Frage, wie das bei der verhältnismäßig kurzen Zeit, seitdem die Wissenschaft überhaupt gewagt hat, an dieses Problem heranzugehen, für verfrüht halten.

Vor elf Jahren gewannen wir⁴⁰⁰⁾ bei der Acetolyse unlöslicher Stärke (Zulkowski, durch Erhitzen von Stärke in Glycerin erhalten) ein Trisaccharid, welches mit der aus β -Hexaamylose und Triamylose auf demselben Wege gewonnenen Isotriamylose nahezu übereinstimmende Eigenschaften zeigte. Wenn diese Körper auch nicht krystallinisch gewonnen werden konnten, so glaubten wir uns doch berechtigt, aus ihrer Molekulargröße den Schluß zu ziehen, daß dem Molekül der Stärke ein Trisaccharid zugrunde liege und das der Grundkörper der Stärke die Triamylose sei. Wir haben jedoch später hervorgehoben, wie sehr eine solche Annahme dadurch erschwert sei, daß sich die Stärke zu 100% in Maltosekomplexe aufspalten lasse⁴⁰¹⁾. Wie wir zu dieser Frage stehen, haben wir genügend dargelegt. Im übrigen erscheint uns auch jetzt der Hinweis vonnöten, daß beim Erhitzen von Stärke in Glycerin auf 190° ebenso eine Verschiebung des Grundkom-

³⁹⁸⁾ Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 687. 1921.

³⁹⁹⁾ Z. angew. Chem. Bd. 35, S. 347. 1922.

⁴⁰⁰⁾ Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 46, S. 2959. 1913.

⁴⁰¹⁾ Die Polysaccharide. 1919, S. 91.

plexes eintreten könne, wie das von uns beim Übergang der α -Tetraamylose in Triamylose beobachtet worden ist.

An diese Möglichkeit wäre auch gelegentlich der soeben von Pictet und Jahn⁴⁰²⁾ mitgeteilten Beobachtung zu denken, daß beim $\frac{3}{4}$ Stunden langen Erhitzen von Stärke in Glycerin auf 200—210° ein Trisaccharid entsteht, dessen Eigenschaften zwischen denen der Triamylose und der Isotriamylose liegen. Dieser vorläufig Trihexosan genannte Körper reduziert noch nicht, gibt aber keine Jodfärbung mehr. Jedenfalls deutet auch dieser Befund auf das Vorhandensein von drei glucosidisch verketteten Glucoseresten im Molekül der Stärke.

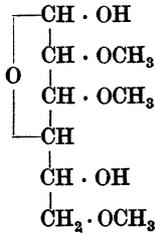
Eine ungemein wichtige Stütze hat unsere alte Auffassung durch die neuesten Versuche von Irvine³⁹⁶⁾ erfahren. Er stellte fest, daß die zuerst von Denham und Woodhouse⁴⁰³⁾ begonnene Methylierung der Stärke nicht bei dem etwas höherer als der Dimethylstufe entsprechenden von Karrer⁴⁰⁴⁾ erreichten Methoxylgehalt von 35% stehen bleibt; wenn man wiederholt mit Dimethylsulfat methyliert, wird im Gegensatz zur Verwendung von Jodmethyl und Silberoxyd 37% Methoxyl erreicht. Dieser höhere Methoxylgehalt stimmt ganz genau mit dem überein, der errechnet wird, wenn ein Hexoserest drei Methylgruppen aufgenommen hat, während vier in zwei anderen Glucoseresten enthalten sind. Die endgültige Analyse entspricht dieser Annahme. Die Hydrolyse der methylierten Stärke hat gezeigt, daß die Übereinstimmung keine zufällige ist, so daß man auf diese Weise einen direkten Anhalt für die Größe der Einheit gewinnen kann, welche das Stärkemolekül aufbaut. Durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure wurde die methylierte Stärke in Trimethylmethylglucosid und Dimethylmethylglucosid aufgespalten. Nach der Reinigung durch Vacuumdestillation wurden diese zu ihren zugehörigen Zuckern hydrolysiert. Dabei ergab sich nun das unerwartete Resultat: die isolierte Trimethylglucose stellte sich als

⁴⁰²⁾ Helvetica chim. acta Bd. 5, S. 640, 1922.

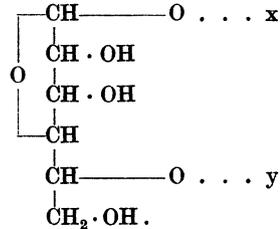
⁴⁰³⁾ J. chem. Soc. London Bd. 103, S. 1735. 1913; Bd. 105, S. 2357. 1914.

⁴⁰⁴⁾ Helvetica chim. acta Bd. 3, S. 620. 1920; Bd. 4, S. 185, 678. 1921.

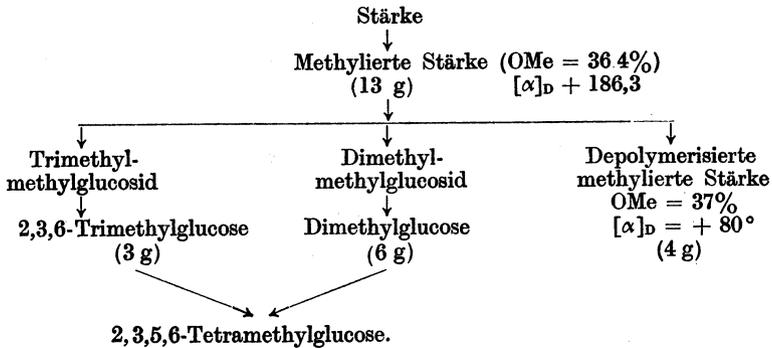
die kristallinische Form als 2, 3, 6-Trimethylglucose dar. Bemerkenswerterweise ist gerade dieser Typ in Maltose nicht vorhanden, sondern für Lactose und Cellobiose charakteristisch (vgl. Kapitel A.), wie folgende Formeln zeigen:



2,3,6-Trimethylglucose.



Um die Bildung von Maltose aus Stärke zu erklären, müssen bei x und y entweder ein oder zwei weitere Glucosereste vorhanden sein. Irvine gibt folgendes Schema der Methylierungsreaktionen:

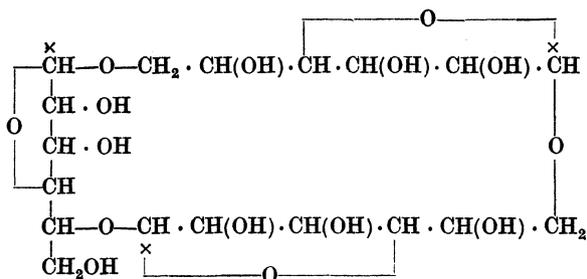


Daraus ist ersichtlich, daß die Entfernung von Trimethyl- und Dimethylglucose in molekularem Verhältnis von 1 : 2 ohne Änderung der Zusammensetzung der methylierten Stärke erfolgt, die die Hydrolyse übersteht. Dieses Resultat ist eine strikte Bestätigung der Auffassung, daß Stärke auf einem Anhydro-trisaccharid basiert, in dem 2 Hexosereste in verschiedener Weise vom dritten gebunden sind. Eins davon ist wie in obenstehender Formel konstruiert und die bleibenden zwei müssen so angehängt

werden, daß wenigstens ein Paar die der Maltose eigentümliche Struktur entfaltet.

Irvine gibt vier Strukturformeln an, die dieser Forderung Rechnung tragen und in denen ferner darauf Rücksicht genommen ist, daß die sterische Hinderung bei der Methylierung in 5-Stellung am ausgesprochensten ist, wenn die 6-Stellung der Glucosekette schon substituiert ist.

Wir geben hier diejenige, auch von Irvine für am wahrscheinlichsten erklärte Formel wieder, aus der Maltose auf zwei Wegen erhalten werden kann, was bei den andern nur einmal der Fall ist. Wir erinnern daran, daß wir eine 75 proz. Maltoseausbeute aus Stärke nach den Angaben von v. Euler und Svanberg für zum mindesten als sehr wahrscheinlich halten. Die Maximal-Ausbeute an Maltose aus der nachstehenden Formel wäre 70% Maltose (74% berechnet als Maltosehydrat); wir kommen noch auf die Diskussion der Frage zurück, warum sie in Wahrheit um ein paar Prozent größer ist.



Irvine geht selbst auf den Gegensatz ein, den diese experimentellen Ergebnisse zu der Karrerschen Auffassung vom Stärkemolekül als polymerer Anhydromaltose bedeuten. Eine genauere Erläuterung scheint uns unnötig; die Verwendung der Methylierungsmethode der Schule von St. Andrews ist durch den Schmelztiigel der kritischen Nachprüfung gegangen und sie wird es auch in diesem Falle tun.

Die Ergebnisse dieser ausgezeichneten Experimentaluntersuchung lassen sich in schönste Übereinstimmung mit der Auf-

fassung vom Stärkemolekül bringen, die wir in letzter Zeit, gestützt auf die Arbeiten von Samec vorgetragen haben⁴⁰⁵). Nach ihr ist die Stärke auch konstitutionell nicht einheitlich aufgebaut, die Hüllsubstanz, das Amylopektin und die Inhaltssubstanz, die Maquennesche Amylose, stehen vielmehr im genetischen und konstitutionellen Zusammenhang zu den beiden polymeren Reihen der Polyamylosen, und zwar sind die Erythroamylosen der β -Reihe, die Amyloamylosen der α -Reihe verwandt. Wir nehmen deshalb an, daß der Grundkörper der ersteren die Triamylose und der der letzteren die Diamylose ist. Als Gründe geben wir die folgenden an: besonders kennzeichnend für die beiden Stärkeanteile sind ihre Jodfärbungen. Die Erythroamylosen färben sich mit Jod rotbraun, die Amyloamylosen blau wie Stärke. In entsprechender Weise bilden die Jodadditionsprodukte der β -Polyamylosen braunrote Krystalle, während die in metallglänzenden grünen Nadeln krystallisierenden Jodadditionsprodukte der α -Polyamylosen in feuchtem Zustand blau sind. Bei Vorhandensein der Amyloamylosen neben den Erythroamylosen wird das Jod zuerst von den ersteren aufgenommen, und tritt erst nach Absättigung dieser mit den Erythroamylosen in meßbare Beziehung⁴⁰⁶). Ganz entsprechend verhalten sich die Polyamylosen⁴⁰⁵), beim Versetzen einer Mischung aus gleichen Teilen α -Tetra- und β -Hexaamylose mit Jod-Jodkaliumlösung ging das Jod quantitativ zuerst an die α -Tetraamylose und erst nachher an die β -Hexaamylose. Dazu kommt, daß das Jod auch von löslicher Stärke in 2 Stufen aufgenommen wird⁴⁰⁷).

Die Erythroamylosen haben eine spezifische Drehung von $+195$ — 196° , die Amyloamylosen von $+189^\circ$. Auch hier ist eine Beziehung zur β - und α -Reihe erkennbar, denn die Körper der β -Reihe drehen stärker als die der α -Reihe, die ersteren zwi-

⁴⁰⁵) Pringsheim, H. und Goldstein: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 55, S. 1446. 1922.

⁴⁰⁶) Samec und Mayer: Kolloidchem. Beihefte Bd. 13, S. 282. 1921.

⁴⁰⁷) v. Euler und Myrbäck: Liebigs Ann. Chem. Bd. 428, S. 1. 1922.

sehen 152 und 158°, die letzteren gegen 136—138°. Die mittlere Molatgröße der Erythroamylosen wurde in den neuesten Versuchen⁴⁰⁸) zu 113 000, die der Amylo-amylosen zu 80 000 gefunden, ein Verhältnis das jetzt sehr gut dem von 3 : 2 entspricht, welches den Grundkörpern der β - und der α -Reihe zukommt, die in der Tri- und Diamylose vorliegen. Wir haben schon im vorigen Kapitel angeführt, daß bei der Vergärung des Amylopektin und der „Amylose“ durch den *Bacillus macerans* die β -Polyamylosen in größerer Ausbeute aus der Erythro- und die α -Polyamylosen reichlicher aus den Amylo-amylosen entstehen.

Wir verweisen hier auf das, was wir im V. Kapitel über die Jodfarbe der Stärke gesagt haben: nach den schönen Untersuchungen von Samec ist sie weder vom Assoziationsgrad in den Grenzen von $M = 150\,000$ und $M = 2000$ noch von der Hydratation der Substanz abhängig; andererseits haben die phosphorylierten Amylo-amylosen trotz der geringen Molatgröße von 10 000 eine doppelt so zähe Gallerte wie die entsprechenden phosphorhaltigen Erythro-amylosen von hoher Molatgröße $M = 62\,000$ ergeben. Es ist demnach für die Steifheit der genannten Gallerten nicht nur die mittlere Molatgröße und der relative Gehalt am aufgeladenen Elektrolyten, sondern auch die Natur der organischen Grundsubstanz verantwortlich⁴⁰⁸), mit andern Worten, der Hüll- und der Inhaltssubstanz der Stärke liegen verschiedene Elementarkörper zugrunde. Wir haben sie gedeutet. Damit fällt die nicht selten gehörte Meinung weg, daß die Eigenschaften der beiden Stärkebestandteile, die Jodreaktion und das Quellungsvermögen, nur Zustandsformen derselben Substanz, bedingt durch die Anwesenheit geringer, schwer abtrennbarer Beimengungen — von Elektrolyten sind⁴⁰⁹).

Niemand wird sich nach der hier vorgetragenen Theorie wundern, daß wir die Triamylose als Elementarkörper der β -Polyamylosen so stark zu verteidigen suchen. Andererseits sehen wir

⁴⁰⁸) Samec und Mayer: Kolloidchem. Beihefte Bd. 16, S. 89. 1922.

⁴⁰⁹) Vgl. z. B. Karrer: Z. angew. Chem. Bd. 35, S. 89. 1922.

in dem von Irvine erbrachten Nachweis eines Trisaccharids im Stärkemolekül eine neue Stütze für die Bedeutung der Dreizahl im Grundkörper der β -Polyamylosen. Denn da die Stärke ja nach den verlässlichen Angaben von Samec zu 83% aus Amylopektin und nur zu 17% aus den Amylo-amylosen besteht, kann es nicht Wunder nehmen, daß sowohl bei unserm alten Acetylierungs- wie beim neuen Irvineschen Methylierungsversuchen das Trisaccharid gegenüber dem Disaccharid die Situation beherrscht hat.

Wenn nun im Molekül der Stärke 83% Amylopektin und 17% „Amylose“ vorhanden sind, dann muß bei der fermentativen Amylase-Spaltung mehr als 74% Maltose entstehen, die dem Trisaccharid-Grundkörper nach der Irvineschen Formulierung (vergl. S. 209) entsprechen würden. Denn die „Amylose“ kann zu 111%, das Amylopektin zu 74% in Maltose(-hydrat) aufgespalten werden. Rechnerisch mußte also gewonnen werden: aus 17% „Amylose“ 18,8% und aus 83% Amylopektin 61,4%, zusammen 80,2% Maltose. In der Tat wurden von uns über 78% Maltose, die als solche erwiesen wurde, gewonnen. Der Unterschied von ca. 2% dürfte sich ausgleichen, wenn eine noch schärfere quantitative Auseinanderlegung der Stärke in ihre Bestandteile gelingen sollte. In den Irvineschen Versuchen mag die methylierte „Amylose“ im depolymerisierten, aber ungespaltenen Rest von 4g (vergl. das Schema S. 208) geblieben sein.

Was schließlich die Molekulargröße der Stärke betrifft, so besitzen wir dafür, da wir die aus den Verbrennungswärmen gezogenen Schlüsse für polymere Anhydrozucker nicht für gut heißen, nur eine Unterlage: die an der leicht löslichen Tetra-Methylostärke ausgeführten Bestimmungen⁴¹⁰); sie ergaben 900 bis 1200 und deuten darauf hin, daß das Stärkemolekül aus 4—6 Traubenzuckerresten oder nach unserer Auffassung aus einem Gemisch dimerer Di- und dimerer Triamylose besteht.

⁴¹⁰) *Helvetica chim. acta* Bd. 4, S. 185. 1921.

Konstitution des Glykogens.

Das Glykogen ist durch der Stärke ganz analoge Eigenschaften ausgezeichnet; es besteht zu 100% aus Glucoseresten, wird von Amylase über Dextrin-Stufen zu Maltose als Endprodukt gespalten; doch ist auch hier unbewiesen, wieviel Maltose tatsächlich im Glykogenmolekül vorhanden ist. Da es ferner durch den *Bacillus macerans* gleichfalls in Polyamylosen vergoren wird, so können wir die bei der Stärke gezogenen Schlüsse auf das Glykogen übertragen und es als Assoziationsprodukt eines polymeren Grundkörpers erklären. Doch ist auffallend, daß das Glykogen im Gegensatz zur Stärke amorph ist⁴¹¹).

Auch das Glykogen erklärt Karrer⁴¹²) als ein polymeres Maltoseanhydrid, wobei er sich auf dieselben Beweise wie bei der Stärke stützt⁴¹³); wir wollen sie hier nicht nochmals zu widerlegen versuchen.

Wie bei der Stärke, so wird auch beim Glykogen die biochemische Beziehung zu den Polyamylosen dadurch erschwert, daß die letzteren durch Amylase nicht gespalten werden. Fritz Laquer⁴¹⁴) machte die Beobachtung, daß sich das Glykogen im quergestreiften Muskel als stärkerer Milchsäurebildner als Traubenzucker erwies. Nach der Karrerschen Auffassung lag es nahe, die Diamylose als eine Zwischenstufe aufzufassen; doch haben die Versuche von Laquer⁴¹⁵) ergeben, daß die Diamylose die Milchsäurebildung im Muskelbrei unter denselben Bedingungen, unter denen Glykogen und auch Traubenzucker eine starke Steigerung hervorrufen, nicht deutlich zu erhöhen vermag. Nach eignen unveröffentlichten Versuchen dürfte die α -Tetraamylose kein Bildner von Leberglykogen sein, trotzdem sie im Harn nicht ausgeschieden wird. Die biochemische Verwandtschaft der α -Polyamylosen zum Glykogen war also bisher nicht zu erweisen, und man wird die der β -Reihe prüfen müssen.

⁴¹¹) Herzog und Jancke: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 53, S. 2164. 1920.

⁴¹²) Z. angew. Chem. Bd. 35, S. 88. 1922.

⁴¹³) Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 263, 994. 1921.

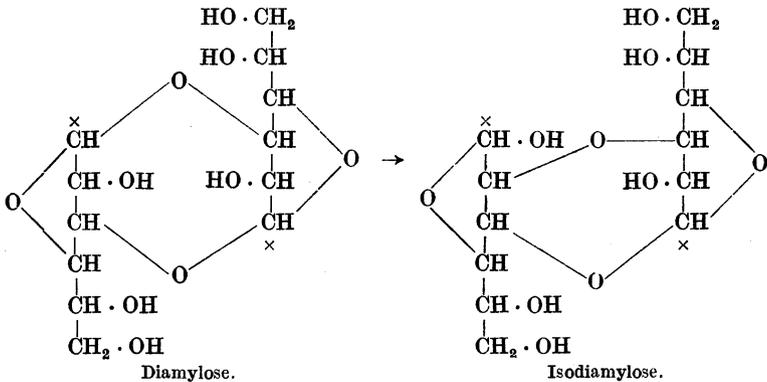
⁴¹⁴) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 116, S. 169. 1921.

⁴¹⁵) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 122, S. 44. 1922.

Das Glykogen zeigt im Gegensatz zur Stärke die braunrote Jodfarbe der Erythro-amylosen. Die spezifische Drehung des tierischen Glykogens von $+196,5^\circ$ entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der dieser Körperklasse. Wir haben schon darauf hingewiesen, daß bei der Vergärung durch den *Bacillus macerans* bei der Stärke 6 Teile α -Tetra- und nur 1 Teil β -Hexa-amylose gebildet wird, während sich das Verhältnis beim Glykogen zu einem Teil α -Tetra- und 3 Teilen β -Hexaamylose umkehrt. Diese Befunde rücken das Glykogen ganz in die Nähe des elektrolyt-freien Amylopektins⁴¹⁶⁾; um es als Erythroamylose zu erklären, fehlt noch die genaue Festlegung seiner Molatgröße, deren Größenordnung, allerdings auf Grund wenig zuverlässiger Methoden, ganz nahe bei der der Erythroamylosen gegen 140000 angegeben wurde⁴¹⁷⁾.

Konstitution der Dextrine.

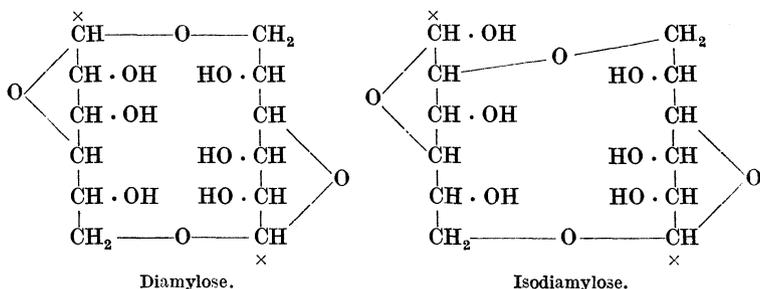
Aus dem parallelen Verhalten der Stärke und der Polyamylosen beim Acetylieren mit Schwefelsäure war nicht nur ein Schluß auf den möglichen Grundkörper des Stärkemoleküls gezogen sondern eine allgemeine Anschauung über den Stärkeabbau und die Bildung der Dextrine abgeleitet worden. Die Gewinnung der Isodi- und Isotriamylose, als Zuckern mit reduzierenden Eigenschaften aber noch von Ringstruktur, war folgendermaßen formuliert worden:



⁴¹⁶⁾ Pringsheim, H. und Goldstein: Ber. Dt. Chem. Ges., Bd. 55, S. 1449. 1922.

⁴¹⁷⁾ Gatin-Gruzewska: Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 105, S. 115. 1904.
v. Knaffl-Lenz: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., Bd. 46, S. 294. 1905.

Wir wissen jetzt, daß in der Diamylose die seinerzeit auch noch ungeklärte Maltosebindung wenigstens einmal vorhanden ist. Akzeptieren wir zum Zwecke unserer Darlegung die Karrer'sche Diamyloseformel mit 2 Maltosebindungen, so wäre die Entstehung der Isodiamylose folgendermaßen zu formulieren:



Hierdurch wäre zum Ausdruck gebracht, daß eine Aldehydgruppe in Freiheit gesetzt ist, ohne daß Osazonbildung eintreten kann, da die 2ständige Hydroxylgruppe an der Ringbildung teilnimmt.

Die damaligen Feststellungen veranlaßten uns zu der folgenden Darlegung⁴¹⁸⁾, an der wir jetzt noch festhalten: „Wenn es nun auch leider nicht gelungen ist, den Abbau der Stärke so zu leiten, daß die Depolymerisation ohne Freilegung einer Aldehydgruppe möglich war, so läßt sich aus den geschilderten experimentellen Erfahrungen doch zum mindesten ein sicherer Schluß ziehen, nämlich der, daß es reduzierende Stärkedextrine ohne die Beimengungen von Maltose oder anderen reduzierenden Zuckern gibt. Wir sind aus diesem Grunde der Meinung, daß die zweite Phase des Stärkeabbaues, gleichgültig ob er durch die Einwirkung von Säure oder durch diastatische Fermente veranlaßt ist, auf einer derartigen Veränderung eines im Molekül der Stärke enthaltenen ringförmig aufgebauten Grundkörpers beruht, welche der Aufspaltung zur Maltose vorangeht. Der Stärkeabbau vollzieht sich also nach dieser Anschauung folgendermaßen: zuerst erfolgt unter der schwachen Einwirkung von Säure oder der eines wenig aktiven

⁴¹⁸⁾ Die Polysaccharide, 1919, S. 90.

Fermentes, wie z. B. des Auszuges aus ungekeimter Gerste, eine reine Löslichmachung durch Depolymerisation, bei welcher die Blaufärbung durch Jod noch erhalten bleibt. Bei stärkerer Einwirkung von Säure oder durch ein aktiveres Ferment, wie z. B. durch den Malzauszug, findet nun bei fortschreitender Depolymerisation eine Freilegung von Aldehydgruppen statt, welche unter gleichzeitiger Abnahme der Intensität der Jodfärbung die Ursache für die nach und nach zunehmende Reduktionskraft der sich bei stärkerem Abbau bildenden Dextrine darstellt. Weiterhin verschwindet die Jodfärbung ganz, ohne daß schon Maltose gebildet zu sein braucht, und man gelangt zu den sog. Maltodextrinen. Naturgemäß laufen die beiden Phasen des Stärkeabbaues, die Depolymerisation und die Molekularverschiebung mit Freilegung der Aldehydgruppe nebeneinander her, und so erklärt es sich, daß weder durch den Säure-, noch durch den fermentativen Abbau bisher jemals einheitliche Produkte gewonnen werden konnten: es handelt sich immer um Gemische von verschiedenem Polymerisationsgrad unter gleichzeitiger Beimengung von reduzierenden Dextrinen, die wiederum von verschiedener Molekulargröße sein können.“

Etwas Spezielleres über die Konstitution der Dextrine läßt sich auch heute nicht aussagen.

Bei diesen verworrenen Eigenschaften der Zwischenprodukte des Stärkeabbaues ist es schwer, geeignete Vorschläge für die Nomenklatur der Stärke spaltenden Fermente zu machen. Man hat daran gedacht, die Enzyme, welche die Stärke bis zu den Dextrinen spalten, Amylasen zu benennen und den die Dextrine zu Maltose abbauenden Fermenten den Namen Dextrinasen zu geben. Da jedoch die Dextrine, wie wir gesehen haben, keine scharf abgrenzbare Stufe zwischen der Stärke und der Maltose darstellen, da die reduzierenden in sich noch die Eigenschaften des polymeren Ringzuckers und schon ein Merkmal der Maltose vereint tragen, so wird eine derartige Zweiteilung der Fermentnatur der Amylase zu keiner Befriedigung führen können.

Wenn man die einzelnen Stufen des Stärkeabbaues genauer erkannt haben wird, dann dürfte es angezeigt sein, sich an ein

Schema zu halten, welches für die Benennung der die Polyamylosen spaltenden Fermente ersonnen worden ist⁴¹⁹): im Namen des Fermentes wäre der Ausgangs- und Endkörper auszudrücken für den Fall, daß es sich um reine Depolymerisation handelt. Das Ferment, welches die β -Hexaamylose in Triamylose depolymerisiert, wäre deshalb β -Hexamylo-triase, dasjenige, welches α -Hexaamylose oder α -Tetraamylose in Diamylose spaltet, α -Hexamylo-diase, resp. α -Tetraamylo-diase zu benennen. Dem Diamylose in Maltose spaltenden Ferment käme dann der Name Diamylo-maltase zu; wird bei letzterer Spaltung direkt Glucose gebildet, so hieße das Spaltungsferment Diamylo-glucase.

X. Konstitution: Cellulose, Hydro- und Oxycellulose. Cellulose.

Wohl für keine organische Verbindung sind im Laufe der Zeit so viele Formeln vorgeschlagen worden, wie für die Cellulose. Die praktische Bedeutung dieses weitverbreitetsten Polysaccharides mag als Entschuldigung dafür angeführt werden, daß man seine Konstitution schon niederzulegen bestrebt war, ehe dafür auch nur einigermaßen ausreichende experimentelle Grundlagen vorhanden gewesen wären. Dazu kommt, daß man zur Aufstellung von Celluloseformeln experimentelle Befunde verwandte, welche, wie wir sehen werden, in gar keinem direkten, genetischen Zusammenhang mit dem Molekül der Cellulose, sondern höchstens mit ihren nicht arteigenen Abbauprodukten standen. Ob wir heute so weit sind, eine definitive Celluloseformel aufzustellen, ist eine Frage der persönlichen Überzeugung, nachdem die Cellulose noch im Laufe der allerletzten Jahre von verschiedener Seite ganz verschieden konstituiert worden ist. Wir selbst glauben aus den zur Zeit beibringbaren Daten durch Kombination zu einer Celluloseformel gelangen zu können, welche allen momentanen Experimentalbefunden Rechnung trägt, die mit dem modernen Bilde, das wir uns von der Polysaccharidchemie machen, in Über-

⁴¹⁹) Besprechung zwischen H. v. Euler, H. Leuchs und H. Pringsheim, 25. Febr. 1922; vgl. Arkiv för Kemi, Jg. 1922, Anm. S. 27.

einstimmung gebracht und in welches auch die der Cellulose nahestehenden Abkömmlinge, wie die Hydro- und Oxycellulose eingeordnet werden können.

Wir werden bei unserer Besprechung so vorgehen, daß wir zuerst die Bedingungen aufzählen, denen eine Celluloseformel entsprechen muß, dann wollen wir uns mit den wichtigsten der im Vergangenen vorgeschlagenen Celluloseformeln auseinandersetzen, um zum Schluß diejenige Formulierung zu diskutieren, welche wir nunmehr für die geeignete halten.

Eine Celluloseformel muß folgenden Tatsachen Rechnung tragen:

1. Die Cellulose ist zu 100% aus Glucoseresen aufgebaut⁴²⁰). Bezüglich der experimentellen Belege vgl. Kap. B, I.

2. Die Cellulose ist nach chemischen Feststellungen mindestens aus 50—60% Cellobiose aufgebaut⁴²¹), während aus der Kombination dieser Tatsache mit dem röntgenspektroskopischen Befund der regelmäßigen Wiederholung der Gruppe $(C_6H_{10}O_5)_4$ geschlossen werden kann, daß die ganze Cellulose aus Cellobioseresen aufgebaut ist⁴²²). Daß die Cellobiose bei der Acetolyse nicht als Umlagerungsprodukt entsteht, geht aus ihrer Bildung beim fermentativen Abbau der Cellulose hervor, wobei sie auch ohne das gleichzeitige Auftreten von Traubenzucker entstehen kann⁴²³).

3. Beim Abbau der Cellulose mit Acetylchlorid wurde ein Bioseanhydrid gewonnen, welches sich ebenfalls durch Wasserunlöslichkeit auszeichnet⁴²⁴); die biologische Beziehung dieser Substanz zur Cellulose wurde dadurch erwiesen, daß sie durch die spezifischen Cellulosebakterien vergoren werden konnte⁴²⁵).

⁴²⁰) Irvine und Hirst: J. chem. Soc. London Bd. 121, S. 1585. 1922.

⁴²¹) Karrer und Widmer: Helvetica chim. acta Bd. 4, S. 174. 1921.
Freudenberg: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 767. 1921.

⁴²²) Herzog: Cellulosechemie Bd. 2, S. 101. 1921.

⁴²³) Pringsheim, H.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. Bd. 78, S. 266. 1912.

⁴²⁴) Hess: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 54, S. 2867. 1921.

⁴²⁵) Pringsheim H. und Stephanie Lichtenstein: Unveröffentlichte Versuche.

4. Bei der Hydrolyse der erschöpfend methylierten Cellulose entsteht ausschließlich 2,3,6-Trimethylglucose und kein anderes Methyloprodukt⁴²⁶).

5. In der Cellulose sind drei freie Hydroxylgruppen vorhanden, wie durch die Methylierung und Acetylierung bewiesen werden kann.

6. Bei der Einwirkung von trockener Bromwasserstoffsäure auf Cellulose in Gegenwart von Chloroform entsteht zu 30—35% ω -Brommethylfurfurol⁴²⁷).

7. Bei der Destillation von Cellulose im Vakuum wird zu 35% Lävoglucosan gebildet⁴²⁸).

8. Bei der Einwirkung verdünnter Säuren entsteht Hydrocellulose mit reduzierenden Eigenschaften, bei der, von Oxydationsmitteln Oxycellulose mit Karboxylgruppen.

Die bisher aufgestellten Celluloseformeln lassen sich in drei Gruppen einteilen:

a) solche mit zahlreichen glucosidisch verketteten Traubenzuckerresten;

b) solche, in denen die Cellulose als ein polymeres Glucoseanhydrid aufgefaßt wird;

c) solche, in denen ein polymerer Elementarkörper bestehend, aus zwei oder drei glucosidisch verketteten Traubenzuckerresten, angenommen wird.

Eine Diskussion der verschiedenen Celluloseformeln ist in neuerer Zeit gegeben worden von: Emil Heuser⁴²⁹), H. Hibernert⁴³⁰) und Astrid - Cleve v. Euler⁴³¹).

a) Auf die kettenförmige Formulierung der Cellulose durch Tollens⁴³²):

⁴²⁶) Vgl. Kap. B, I, S. 68. Denham: J. chem. Soc. London Bd. 119, S. 77, 1921. Irvine: Hull Address 1922.

⁴²⁷) Fenton und Gosling: J. chem. Soc. London Bd. 75, S. 423. 1899; Bd. 79, S. 361. 1901.

⁴²⁸) Pictet und Sarasin: Helvetica chim. acta Bd. 1, S. 87. 1918.

⁴²⁹) Lehrbuch der Cellulosechemie. 6. Kap. Berlin 1921.

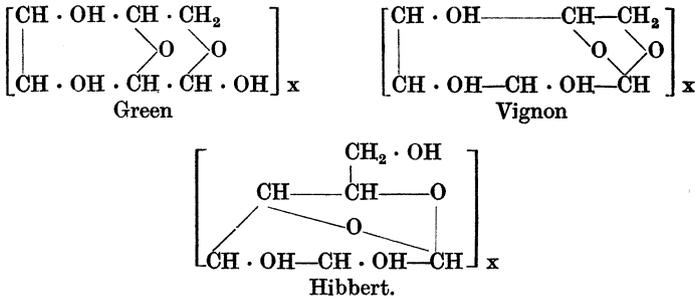
⁴³⁰) Journal of Ind. and Eng. Chem. Bd. 13, S. 334. 1921; ref. Cellulosechemie Bd. 2, S. 74, 88. 1921.

⁴³¹) Chem.-Ztg. Bd. 45, S. 977. 1921.

⁴³²) Handbuch der Kohlenhydrate. Leipzig 1914. S. 565.

kann von vornherein ausgeschaltet werden, weil in ihr nicht drei, sondern vier freie Hydroxyle vorhanden sind.

Nahe verwandt sind die Formeln von Green⁴³⁵), Vignon⁴³⁶) und die kürzlich von Hibbert¹¹) aufgestellte:



Am längsten hat die Greensche Formel Anklang gefunden, trotzdem in ihr nicht einmal der furoide Sauerstoffring der Glucose vorhanden ist; ebensowenig ist das bei der Vignonschen Formel der Fall, wenn auch hier die Sauerstoffbrücke wenigstens vom ersten Kohlenstoffatom ausgeht. Nach der Greenschen Formel würde eine Trimethylcellulose entstehen, welche bei der Hydrolyse eine Methylgruppe verlieren und in eine 3,4-Dimethylglucose vom Amylenoxydtyp verwandelt werden würde. Nach der Vignonschen Formel müßte auf demselben Wege 2,3,4-Trimethylglucose vom selben Typus gebildet werden. Irvine⁴²⁶) hat darauf hingewiesen, daß das mit der quantitativen Aufspaltung in 2,3,6-Trimethylglucose im Widerspruch steht.

Hibbert hat die im vergangenen Jahre noch unbewiesene Voraussetzung gemacht, daß nur eine Form der Trimethylglucose aus der Cellulose entstehe, und darauf seine Formel basiert, die er durch frühere Beobachtungen über intramolekulare Hydroxy-Aldehydokondensationen zu stützen sucht. Er läßt sein Strukturbild durch innere Anhydrierung aus der Glukose zwischen dem 1. und 5. Kohlenstoffatom entstehen, ergeht sich in ausführlichen

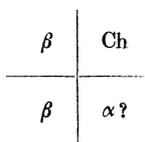
⁴³⁵) Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie Bd. 3, S. 97, 197, 309, 441. 1904; J. chem. Soc. London Bd. 81, 811. 1906.

⁴³⁶) Bull. Soc. chim. France [3] Bd. 21, S. 599. 1899.

Betrachtungen über die Beziehung seiner Celluloseformel zum Glucosan, Lävoglucosan und Oxymethylfurfurol und bietet sogar eine Erklärung für die Löslichkeit der Cellulose in Zinkchloridlösungen an. Irgend eine Aufklärung, wie aus seinem [1,5]-Anhydroglucose-Bilde bei der Acetylierung ein Disaccharid, die Cellobiose, entstehen könne, muß er uns jedoch schuldig bleiben. Überhaupt bemerkt man bei den Celluloseformeln, welche auf der Annahme eines polymeren Glucoseanhydrides beruhen, häufig die Tendenz, den Übergang des einfachen Moleküls in ein polymeres durch Öffnen von Sauerstoffringen und Kondensation unter der Bildung anderer Ringsysteme erklären zu wollen; was doch auch für Hibbert die einzige Möglichkeit wäre, von seinem Cellulosegrundkörper zur Cellobiose zu gelangen. Diese Anschauung müssen wir prinzipiell verwerfen: man kann die Cellulose nicht als ein polymerisiertes Dextroseanhydrid erklären und gleichzeitig den Polymerisationsvorgang durch die Lösung und Neubildung von Sauerstoffringen, also durch Veränderungen der Hauptvalenzen auslegen. Wir müssen dabei bleiben, daß einem polymeren Polysaccharidmolekül ein durch Nebenvalezen zusammengehaltener Elementarkörper zugrunde liegt; so verwerfen wir die Formel von Hibbert wegen ihrer ungenügenden Beziehungen zur Cellobiose.

Ein Bedürfnis, die Cellulosekonstitution zum Glucosan in Relation zu bringen, existiert überhaupt nicht, da das Glucosan, dessen Konstitution ja nebenbei ungeklärt ist, noch gar nicht aus Cellulose erhalten wurde. Anders liegen die Verhältnisse beim Lävoglucosan. Auf Grund dieser Beziehung hat Pictet⁴³⁷⁾ in einem Vortrag am 21. Mai 1920 der Pariser chemischen Gesellschaft einen eigentümlichen Vorschlag für die Konstitution der Cellulose gemacht, der die 25proz. Brommethylfurfurol-, die bis 50proz. Cellobiose- und die 45proz. Lävoglucosanausbeute erklären soll. Er nimmt in der Cellulose eine α - und zwei β -Glucosegruppen und eine Chitosegruppe, welche letztere dem Hydrofuranring im Brommethylfurfurol entspricht, an; daraufhin formuliert er die Cellulose folgendermaßen:

⁴³⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] Bd. 27, S. 650. 1920.



wodurch erklärt werden soll, daß durch Acetolyse die α - und β -Glucosegruppe zusammen 50% Cellobiose, die Zersetzung mit Bromwasserstoff 25% Brommethylfurfurol und die beiden β -Glucosegruppen 50% Lävoglucosan ergeben.

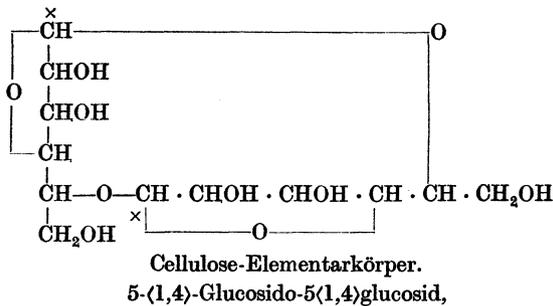
Gegen diese Formulierung als polymeres Lävoglucosan⁴³⁸) erheben sich die vorgenannten Bedenken; nachdem endlich Irvine und Oldham⁴³⁹) bei der Methylierung des Lävoglucosans eine andere als die aus der Cellulose erhaltene Trimethylglucose gewonnen haben, muß die Pictetsche Celluloseformel definitiv aufgegeben werden.

c) Von wem zuerst die Anschauung ausgesprochen wurde, daß die Cellulose ein polymeres Cellobioseanhydrid sei⁴⁴⁰), lassen wir dahingestellt; die Priorität für diesen Vorschlag wird erst bedeutungsvoll werden, wenn diese Struktur bewiesen werden kann. Er trägt nach unserer Meinung allen Anforderungen Rechnung, die man zur Zeit an eine Celluloseformel stellen darf. Durch die Aufnahme von 2 Mol. Wasser entsteht zu 100% Glucose, bei der Einlagerung von 1 Mol. Wasser kann unter Erhaltung einer glucosidischen Bindung 100% Cellobiose gebildet werden. Das Bioseanhydrid von Heß entspräche dem depolymerisierten Molekül, vielleicht mit einigen Sauerstoffbrückenverschiebungen, in der Anhydrocellobiose sind je Glucoserest drei freie Hydroxylgruppen vorhanden, welche bei der Methylierung so besetzt werden können, daß im Hydrolysat ausschließlich 2,3,6-Trimethylglucose vorhanden ist; wenn wir einer Anhydrocellobiose mit zwei Cellobiosebindungen den Vorzug geben:

⁴³⁸) Pictet und Sarasin: *Helvetica chim. acta* Bd. 1, S. 95. 1918.

⁴³⁹) *J. chem. Soc. London* Bd. 119 S. 1744. 1921.

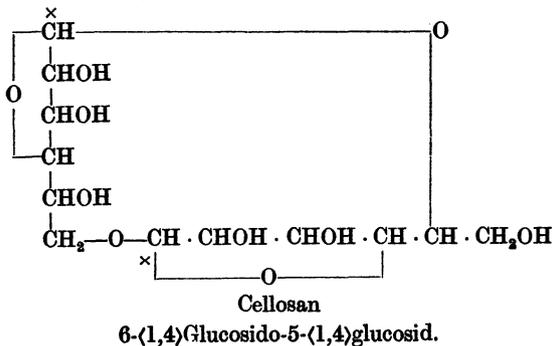
⁴⁴⁰) Pringsheim, H.: *Cellulosechemie* Bd. 2, S. 57. 1921. Karrer: ebenda Bd. 2, S. 125. 1921. Herzog und Jancke: *Z. angew. Chem.* Bd. 34, S. 385. 1921.



so geschieht das aus noch zu erläuternden Gründen.

Was die Bildung von Brommethylfurfurol betrifft, so dürfte sie überhaupt keine spezifische Cellulosereaktion sein, denn auch aus Stärke und Inulin entsteht auf gleiche Weise Brommethylfurfurol. Wie Heuser⁴⁴¹⁾ auseinandergesetzt hat, kann man sich das Brommethylfurfurol durch Bromierung des Oxymethylfurfurols entstanden denken, das durch die Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus Glucose entsteht; Heß⁴³³⁾ gibt eine etwas andere Formulierung, bei der zuerst Bromwasserstoff an das Glucosemolekül angelagert wird.

Eine maximale Ausbeute von 50% Lävoglucosan ist nach unserer Formulierung sehr wohl möglich, da ja die Hälfte der Cellobiose in der β -Glucosekonfiguration vorhanden ist. Die Beziehung zur Hydro- und Oxycellulose werden wir am Schluß erläutern.



⁴⁴¹⁾ Lehrbuch der Cellulosechemie, S. 150.

Weg beobachtet wurde, man also bei der Acetolyse der Cellulose einen Übergang von der Isoform in die stabilere für nicht unwahrscheinlich halten kann. Für eine definitive Stellungsnahme sind die experimentellen Grundlagen unzureichend; wir wissen nicht, ob die Celloisobiose ein Struktur- oder Stereoisomeres der Cellobiose darstellt. In letzterem Falle würde, ebenso wie bei einem noch nicht endgültig zurückgewiesenen Vorkommen von Isomaltose im Molekül der Stärke, an unserer Formulierung nichts zu ändern sein.

Hydro- und Oxycellulose.

Schon im I. Kapitel über Cellulose haben wir uns mit den Eigenschaften der Hydro- und Oxycellulose beschäftigt⁴⁴⁵⁾ und auf die bemerkenswerte Übereinstimmung fast aller Eigenschaften dieser beiden der Cellulose nahestehenden Derivate hingewiesen. Daß beide Fehlingsche Lösung reduzieren und in der Oxycellulose Carboxylgruppen vorhanden sind, kann aus unserer Grundanschauung vom Cellulosemolekül als polymeres Cellobioseanhydrid hergeleitet werden⁴⁴⁶⁾: der Umbau der Cellulose zu Hydro- und Oxycellulose wäre der erste Schritt des Celluloseabbaues; unter Sprengung einer glucosidischen Bindung in einem Teile der polymeren Anhydro-Cellobiosemoleküle werden reduzierende Aldehydgruppen freigelegt, noch ehe die Depolymerisation in ausgesprochener Weise einsetzt, und wir gelangen zu einem polymeren Komplex, der zum Teil aus Cellobiose- und zum Teil aus Anhydrocellobiose-Grundkörpern besteht. Dadurch wird die Bildung von Alkalisalzen ermöglicht, und wir erhalten alkalilösliche Produkte, deren physikalische Beschaffenheit gegenüber der Cellulose verändert ist. Der Sauerstoffgehalt muß je nach dem Grade des Eingriffes wachsen, die Reaktionsfähigkeit bei der Hydrolyse steigt an, da sie schon vorbereitet und das polymere Molekül gelockert ist.

Besonders einleuchtend erscheint nach dieser Auffassung die Bildung von Isosaccharinsäure bei der Behandlung mit Ätzkalk.

⁴⁴⁵⁾ Vgl. Kap. B, I, S. 56.

⁴⁴⁶⁾ Pringsheim, H.: Cellulosechemie Bd. 2, S. 57. 1921.

Das Isosaccharin entsteht nämlich im Gegensatz zum Saccharin nicht aus freier Glucose; es wird auch aus Galaktose nicht gebildet⁴⁴⁷⁾. Sein reichliches Auftreten bei der Behandlung von Milhzucker mit Kalk muß es dem Glucoseanteil des Milhzuckers verdanken, da es auch aus Malzsirup, nach eigener Nachprüfung auch aus Maltose, entstehen kann⁴⁴⁸⁾. Die Isosaccharinsäurebildung ist daher offenbar an das Vorhandensein einer glucosidisch verketteten Glucosegruppe gebunden. Vor einem Jahre wurde die Frage aufgeworfen⁴⁴⁶⁾, ob aus Cellobiose Isosaccharin oder Saccharin entsteht und im ersteren Falle ein Beweis dafür gesehen, daß die Isosaccharinsäure aus Hydro- und Oxycellulose hervorgeht, noch ehe der reduzierende Traubenzuckerrest dieser Körper durch Hydrolyse als freie Glucose erscheint. Die Bildung von Isosaccharinsäure aus Cellobiose ist nun soeben von Hintikka⁴⁴⁹⁾ einwandfrei erwiesen worden, wodurch unsere Hypothese des Zusammenhanges der Glucosereste in den genannten Cellulosederivaten eine starke Stütze erfahren hat.

Hydrocellulose und Oxycellulose wären demzufolge den reduzierenden Dextrinen vergleichbar, nur daß in ihnen ein höherer Polymerisations- resp. Assoziationsgrad vorliegt. Die Bildung von Oxycellulose verläuft nach alledem der der Hydrocellulose analog; oxydierende Agentien, z. B. hochprozentiges Wasserstoff-superoxyd, wirken ja auch hydrolysierend auf Cellulose⁴⁵⁰⁾. Bei stärkerer Einwirkung oxydierender Agentien erfolgt dann eine teilweise Oxydation der freigemachten Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen, ganz analog wie Glucose zu Glucensäure oxydiert wird. Nach dieser Anschauung würden Oxycellulosen aus einem polymeren Gemische von Anhydrocellobiose und Cellobionsäure bestehen, die durch Nebervalenzen zusammengehalten werden. In einzelnen Fällen mag das Oxydationsmittel vor der Ringsprengung an einer der beiden endständigen, gewissermaßen

⁴⁴⁷⁾ Tollens: Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate. III. Aufl. Leipzig 1914. Wohl: Ber. Dt. Chem. Ges. Bd. 35, S. 891. 1902.

⁴⁴⁸⁾ Cuisinier: Bull. Soc. chim. France [2] Bd. 38, S. 512. 1882.

⁴⁴⁹⁾ Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Ser. A. Bd. 19, S. 3. 1922.

⁴⁵⁰⁾ Haller: Textile Forschung Bd. 2, S. 79. 1920.

herausragenden $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen der Anhydrocellobiosekomplexe angreifen; so gelangt man zu Derivaten der Glucuronsäure, die im Oxycellulosemolekül gekuppelt mit einem Traubenzuckerrest vorhanden sein müßten. Auf diese Weise wäre die reichliche Bildung von Furfurol erklärlich, die bei der Destillation mit Salzsäure öfters beobachtet wurde.

Schlußbetrachtung.

Ein jeder, der uns durch die z. T. noch recht verworrenen Wege der neueren Polysaccharidchemie gefolgt ist, dürfte zugeben, daß trotz einer Menge ungeklärter Fragen und unvollkommener Experimente durch die Einheitlichkeit der Auffassung viel gewonnen ist. Wenn wir noch vor drei Jahren in den Anfängen der von uns vorgetragenen Auffassung der Polysaccharide als polymere Grundkörper niedrig molekularer Anhydrozucker steckten, ist sie jetzt zum Allgemeingut der Wissenschaft geworden. Während es bisher kaum möglich war, in kurzen Worten etwas über die Konstitution dieser Körperklasse auszusagen, wird es nun möglich sein, selbst in Lehrbüchern dem Anfänger eine Idee vom Aufbau dieser wichtigen Stoffe zu geben. Ob die Theorie ein Definitivum für die Konstitutionserklärung der Polysaccharide schaffen wird, kann heute niemand voraussehen. Nachdem wir aber im Laufe einer längeren Beobachtungsperiode mit erlebt haben, daß selbst die anerkanntesten Grundlagen unserer Wissenschaft gestürzt oder umgeformt werden können, sehen wir in dieser Unsicherheit keinen genügenden Grund mehr, um zaghaft in der Darlegung unserer Hypothese zu sein.

In einer Beziehung stehen sich wohl bei den wenigen, die diese Frage gedanklich erwogen haben, zwei Anschauungen gegenüber: die einen glauben, daß, wenn wir erst imstande sein werden, den Elementarkörper eines Polysaccharids aus der Synthese hervorgehen zu lassen, er auch die für die Polymerisation und Assoziation nötige Entfaltung der Nebenvalenzkräfte zeigen wird, die ihn erst zu einem wirklichen Polysaccharid zweiter Ordnung machen könnten, daß also z. B. die Anhydro-cellobiose mit zwei

Cellobiosebindungen — wenn unsere Formulierung richtig ist — in das Molekül der Cellulose übergehen würde. Die andern nehmen an, daß hierzu noch ein neuartiges, in unserer chemischen Kenntnis unerschlossenes, Etwas hinzukommen müßte, für dessen Erkenntnis noch keine Grundlage in der Chemie gelegt ist, die einen gehören gewissermaßen zu den Realisten in der Wissenschaft, die nur glauben, was sie sehen, die andern zu den Idealisten, die ahnen, was sie nicht sehen können. Wir schließen uns ohne Beweise aber aus Überzeugung der letzteren Richtung an.

Sachverzeichnis.

- Acetobromcellobiose 65.
Acetobromglucose 129.
Acetobrommaltose 129, 134.
Acetylchorglucose 128.
Acetylchormaltose 128.
Achroodextrine 156, 157, 158.
Amylasen 141, 216.
—, Aciditätsbedingungen der 143.
Amylase, Pankreas- 142, 144.
—, Pilz- 142, 144, 153.
—, Zweienzymtheorie der 141, 149.
Amyloamylosen 123, 210.
Amylodextrine 156, 158.
Amylokoagulase 119, 151.
Amylopektin 118, 173.
—, Darstellung 120.
„Amylose“ 118, 122, 173.
 α -Amylose 118.
 β -Amylose 118.
Amylosen 165.
„Amylose“, Darstellung 120.
Amylosetyp 7, 43.
Anhydrocellobiose 228.
Anhydrosetyp 8, 44.
Anhydrotrifruktose 178.
—, dreifach polymerisierte 178.
Arabane 184.
- Bacillus macerans 163.
Baumwolle 50.
Beständiges Dextrin 158.
Birkenholz 94.
Bis-(glucosyl-6-)diselenid 42.
Bis-(glucosyl-6-)selenid 42.
Bis-(glucosyl-6-)sulfid 42.
Brommethylfurfurol 53.
Buchenholz 93, 94.
- Carbonisierungsverfahren 56.
Caruban 187.
Cellobial 29, 39.
Cellobionsäure 228.
Cellobiose 29, 34, 39, 46, 63.
Celloisobiose 23, 46, 64.
Cellosan 172, 224.
Cellosyl-glucoosyl-sulfid 47.
Cellosyl-glucoosyl-selenid 47
Celluloseacetate 62.
- Celluloseäther 67.
Cellulose: Bakterieller Abbau und seine Rolle im Ackerboden 72, 84.
Cellulosebestimmungsmethode mit oxydierenden Agenzien 91.
— nach Cross und Bevan 92.
— von König 91.
Cellulosedextrine 161.
Cellulose-Elementarkörper 224.
Celluloseester 60.
Cellulose: Fermentativer Abbau 81
Celluloseformeln 219.
Celluloseformel von Cross und Bevan 220.
— von Green 221.
— von Hibbert 221.
— von Irvine 225.
— von Pictet 222.
— von Tollens 220.
— von Vignon 221.
Cellulosehaltige Naturprodukte, Verdaulichkeit und Verdaulichmachung 102.
Cellulose, Lösung durch Hydrolyse 68.
—, — in Schweizers Reagens 54.
—, quantitative Verzuckerung 70.
—verdauung 104.
—, verschiedene Arten zersetzender Bakterien 73—81.
—, Verwertung im tierischen Organismus 103.
—zersetzende Fadenpilze 74, 76.
—, Zersetzung durch aerobe Bakterien 74, 78.
—, — — Bakterien bei gleichzeitiger Denitrifikation des Salpeters 74, 78.
—, — — die Wasserstoffgärungsbakterien 74, 80.
—, — — Methanbakterien 74, 79.
—, — — thermophile Bakterien 74, 80.
—, Zusammensetzung inkrustenhaltiger Naturprodukte 89.
Chitin 193.
—, Konstitutionsaufklärung des 195.

- Chitopyrrol 195.
 Chitosan 194.
 Chitose 195.
 Chlordioxyd 100.
 Cross-Rohfaser 92.
 Coniferylalkohol 99.
 Cytasen 191.

Desoxyglucose 11.
 Dextrane 184.
 Dextrin α 164.
 — β 164.
 Dextrinasen 216.
 Dextrine, Abbauschema der 159.
 —, Gewinnung und Eigenschaften 155.
 —, Konstitution der 214.
 —, kristallisierte 162.
 Dextrin, technisches 123.
 Diamylo-glucase 217.
 Diamylo-maltase 217.
 Diamylose 48, 167, 214, 215.
 — formel 215.
 —, Konstitutionsbestimmung der 171.
 —, polymere 205.
 Diastase 139.
 Dicellosyl-sulfid 47.
 — -selenid 47.
 Diglucan 44, 48.
 Diglucosan 43, 48.
 Di-Lävoglucosan 48.

Eichenholz 93.
 Emulsin 13.
 Erythroamylose 121, 123, 210.
 Erythrodextrine 156, 158.
 Erlenholz 94.
 Eschenholz 94.

Flachsscheeben 96.

Galaktane 184, 188.
 Galaktobiose A 46.
 — B 46.
 Galaktomannane 184.
 Galaktosido-arabinose 27.
 Galaktosidogalaktose 33.
 Galaktosidoglucose 33.
 1-(1·4)-Galaktosido-5-(1·4)-glucose 28.
 Galaktosyl-glucosyl-selenid 47.
 Gentianose 47.
 Gentiobiose 34, 46.
 Gespinstfasern 50.

 Glanzstoffseide 53.
 Glucal 29.
 Glucosamin 196.
 Glucosaminsäure 197.
 Glucosan 36, 37, 43.
 α -Glucose 12.
 Glucosido-5 (1·3)-anhydromannose 19, 48.
 Glucosidogalaktose 33.
 1-(1·4)-Glucosido-6-(1·4)-glucose 28.
 5-Glucosido-mannose 17, 39, 40.
 α -Glucosidase 13.
 α -1-(1·4) Glucosido- α -1(1·4)-Glucosid 41.
 1-(1·4) α -Glucosido-2(2·3) α -fructosid 32.
 α -Glucosido-glucose 35, 37, 38, 46.
 α -(1·4) Glucosido-6-(1·4)-glucose 37.
 α -Glucosylchlorid 38.
 α -Glucosylglucosan 38, 48.
 β (1·4)Glucalyl-5(1·4)-glucose 39.
 β -Glucose 12.
 β -Glucosidase 13.
 β (1·4)Glucosido-5(1·4)(1·2)-anhydromannose 39.
 β -1(1·4)Glucosido- β -1(1·4)-glucosid 41.
 β -(1·4)-Glucosido-5(1·4)-glucose 39.
 β (1·4)-Glucosido-5-(1·4)-mannose 39, 40.
 (1·4)-Glucosido-5-mannose 20.
 Glucosido-5-mannose 17, 46.
 6(1·4)-Glucosido-5(1·3)-mannosid 20.
 6-Glucosido-5-mannosid 18.
 Glykogen 132, 153, 173.
 —, Acetylierung des 134.
 Glykogenase 154.
 Glykogenbildung 136.
 Glykogen, Darstellung des 136.
 —, — größerer Mengen 137.
 Glykogenese 155.
 Glykogen, Gewinnung von reinem 137.
 —, Hefe- 135.
 —, Konstitution des 213.
 —, Methylierung des 134.
 —, Milchsäurebildung im Muskelbrot 213.
 —, Nachweis des 138.
 — Natriumhydroxyd 133.
 —, Pilz- 135.
 —, quantitative Bestimmung des 138.
 Glykogen, Spez, Drehung des 135.

- Hanf** 52.
Heidemehl 96.
Helianthin 180.
Hemicellulosen 174, 183.
Heptacetylmaltose 129.
Heptamethylmethylactosid 26.
Heptamethylmethylmaltosid 28.
Heu 96.
Hexa-Lävoglucosan 48.
 α -Hexamyllo-Diase 217.
 β -Hexamylotriase 217.
 α -Hexaamylose 48, 167.
 β -Hexaamylose 48, 167.
 2·3·5, 2'·3'·5'-Hexaacetyl-6-6'-
 Dibrom-1-glucosido-glucosen 44.
Hexosane 93, 184, 187.
Holundermark 52.
Holz Zellstoff 50, 51.
Hydratcellulose 56, 57, 58.
Hydrocellulose 56, 57, 58.
Hydro- und Oxycellulose 227.
 — -glucal 29.

Inkrustationssubstanz 89, 96.
Inulase 181.
Inulin 180.
Inulin 174, 180.
 —, nach Dragendorf 175.
 —barium 176.
 —, Begleitstoffe des 179.
 —, Fermentativer Abbau des 180.
 —natrium 176.
Inversion des Rohrzuckers 30.

Isodiamylose 48, 168, 214, 215.
Isodiglucon 44, 48.
Isolactose 34, 46.
Isolichenin 200.
Isomaltol 124.
Isomaltose 33, 46.
Isosaccharin 228.
Isotrehalose 40, 41, 47.
Isotriamylose 48, 128, 168.

Jodstärke 123.
Jute 50.

Kartoffel, Süßwerden 113.
Kiefernholz 93, 94.
Kohlensäureassimilation 113.
Kolloidchemie der Amylyse 157.
Konstitution: Cellulose, Hydro- und Oxycellulose 217.
 —, Stärke, Glykogen, Dextrine 198.

Kraftstroh 109.
Kunstseide 63.
Kupferammoniakhydroxyd 55.
Kupfertetramminhydroxyd 55.

Lävoglucosan 35, 36, 52.
Leinen 52.
Lichenin 200.
Lignin 89, 96.
 —, Acroleinlignin 99.
 —bestimmungsmethoden 92.
 —, Carboxyllignin 99.
 —chlorid 98.
 —, Entstehung der Kohle 102.
 —, Phenollignin 98.
 —sulfosäure 99.
Lindenholzmehl 50.
Lupeose 188.

Maiskolben 96.
Maisstroh 96.
Maltase 49.
Maltodextrin 158.
Maltol 124.
Maltose 21, 28, 35, 37, 46.
 — -anhydrid, polymeres 205.
 —dextrine 156.
 —typ 6, 33.
Malzamylyase 140, 144.
Malzextrakt, Aktivierung des 147.
Mannane 184, 187.
Manninotriose 46.
Mannocellulose 187.
Mannogalaktane 184.
Melibiose 29, 33, 46.
Melzitose 47.
Mercerisation 56.
Methode der Konstitutionsbestimmung durch Methylierung 24.
 α -Methylglucosid 11.
 β -Methylglucosid 11, 31.
 γ -Methylglucosid 9.
Methylglucosidbromhydrine 11.
(1·2)-Methylglucosid 31.
Methylpentosen 185.
Milchzucker 26.
Molatgröße 22.
Mutarotation 14.

Natronverfahren 51.
Nebenvalenzbindungen 16.
Nesselstengel 96.
Nitrocellulose 61.
Nomenklatur 16.

- Octäcetylcellulose 64.
 Octo-Lävoglucosan 48.
 Oxycellulose 56, 57, 58.
 Oxyconiferylalkohol 99.
 Oxydringe, unbeständige 15.
 Oxymethylfurfurol 53.
 Pappelholz 94.
 Pektinstoffe 189.
 Pentosane 184, 189.
 Polyamylosen 166.
 —, Beziehung der — zur Stärke 199.
 —, Gegenseitige Umwandlung der 170.
 —, Konstitution der 171.
 —, Verbrennungswärme der 169.
 Polymerisationsgrad 22.
 Polysaccharide erster Ordnung 3.
 —, schwefel- und selenhaltige 41.
 —, stickstoffhaltige 174, 193.
 — zweiter Ordnung 3, 50.
 Polysaccharidtypen 5.
 Pseudoinulin 180.
 Raffinase 49.
 Raffinose 47.
 Ramie 50.
 Rohfutterarten, Stärkewert von 105.
 Reinkultur der Cellulosebakterien 75.
 Reisstroh 96.
 Rhamminotriose 46.
 Rhamnoside 10.
 Rohfaserbestimmungsmethode 90.
 Rohrzucker 30, 47.
 Rückbildung eines Stärkekleisters 119.
 Saccharase 49.
 Schilfrohr 96.
 Schwefelsäureester der Cellulose 60.
 Schweizerisches Reagens 53.
 Secalan 187.
 Selenisotrehalose 42, 47.
 Sommerhalmstroh 96.
 Stachyose 47, 188.
 Stärke, Acetylierung der 127.
 —, autochthone 115.
 —bestimmungsmethode, direkte 131.
 —bildung 114.
 —, Darstellung 117.
 —formeln 209.
 Stärke, Jodreaktion 122.
 —kleister 118.
 —, Konstitution der 202.
 —körner 116.
 —, lösliche 126.
 —, — nach Zulkowski 125.
 —lösung, Altern einer 151.
 —, Methylierung 129.
 —, quantitative Bestimmung der 130.
 —natrium 125.
 —, Quellungstemperatur der 118.
 — als Reservesubstanz 115.
 —, transitorische 115.
 —, Verbreitung im Pflanzenreich 115.
 —verzuckerung, Kinetik der 145.
 —zucker 125.
 Stroh 52.
 Strohaufschließung 108, 110.
 Sulfitverfahren 51.
 Sulfitcellulose 51.
 Synanthrin 180.
 Tannenholz 93, 94.
 α -Tetraamylodiase 217.
 α -Tetra-amylose 48, 167.
 Tetraglucosan 43, 48.
 Tetra-Lävoglucosan 48.
 Tetramethylfructose 31.
 (1 · 2)-Tetramethylglucose 31.
 Thioisotrehalose 42, 47.
 Topinambur-blätter 96.
 — stengel 96.
 Trehalose 41, 47.
 Trehalosotyp 6, 40.
 Triamylose 48, 167.
 Trifuctose 178.
 Trihexosan 48, 207.
 Trimannose 188.
 Trimethylglucose 27.
 (1 · 4) 2 · 3 · 6-Trimethylglucose 67.
 Turanose 46.
 Verbasose 47.
 Verdaulichmachung celluloschaltiger Naturprodukte 107.
 Viscoseverfahren 66.
 Viscose 66.
 Wassergras 96.
 Weender-Methode 90.
 Weidenholz 94.
 Winterhalmstroh 96.
 Xanthogensäureester 66.
 Xylane 184, 191