Polysaccharide XII¹⁾. Zur Kenntniss des Glykogens

von

P. Karrer.

(29. X. 21.)

Das Glykogen unterscheidet sich von der Stärke vornehmlich durch zwei Eigenschaften: durch die Nichtquellbarkeit in Wasser und durch die rotbraune Jodreaktion. Sonst sind im chemischen und physikalischen Verhalten zwischen beiden Substanzen keine belangreichen Unterschiede festgestellt worden. So lassen sich beide Kohlenhydrate durch diastatische Fermente in Maltose, durch Säurehydrolyse in Glucose überführen, und der *Bacillus macerans* verwandelt beide in die krystallisierten Amylosen, die auch annähernd in denselben quantitativen Verhältnissen aus Stärke wie aus Glykogen gewonnen werden können²⁾. Eine sehr nahe Verwandtschaft zwischen Stärke und Glykogen ist darum unverkennbar.

Die neuen Abwandlungen, die ich in letzter Zeit mit mehreren Mitarbeitern an der Stärke vorgenommen habe, und die dazu geführt haben, die Stärke als polymere Form des Maltose-anhydrids (Diamylose) aufzufassen, habe ich neuerdings mit *H. Hofmann* auch auf das Glykogen ausgedehnt³⁾. Hierbei ergab sich, dass sich das Glykogen sowohl bei der Methylierung als auch beim Umsatz mit Acetyl bromid in jeder Beziehung wie Stärke verhält. Schwierigkeiten bereitete die Beschaffung grosser Mengen von reinem Glykogen; alles Handelsglykogen ist sehr stark aschehaltig und die Entfernung der letzten Aschereste gelingt nicht leicht.

Die Methylierung des Glykogens wurde teils mit Dimethylsulfat und Barytwasser, teils mit Dimethylsulfat und Natronlauge ausgeführt. Wir hielten uns dabei an die Vorschriften zur Stärkemethylierung⁴⁾; die Reaktionsprodukte wurden ebenfalls in der dort beschriebenen

¹⁾ XI. Abhandlung Helv. **4**, 811 (1921).

²⁾ *H. Pringsheim* und *H. Lichtenstein*, B. **49**, 364 (1916).

³⁾ Vergleiche auch Helv. **4**, 263 (1921).

⁴⁾ *P. Karrer* und *C. Nägeli*, Helv. **4**, 185 ff. (1921).

Art isoliert. Unsere besten Methyloglykogenpräparate wiesen die unten stehenden Eigenschaften und Analysendaten auf; zum Vergleich seien auch die Eigenschaften der Methylostärke danebengestellt.

Methyloglykogen (mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hergestellt)	Methylostärke (mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hergestellt)
Methoxylgehalt 31,9% 32,05%	Methoxylgehalt 32,6% 31,4%
Aschegehalt I. Präparat 0,09%	Aschegehalt I. Präparat 0,4%
II. Präparat 0,4%	II. Präparat 1,6%
Analyse: C 49,72 H 6,8%	Analyse: C 49,25; 49,04 H 7,49; 7,3%
Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}(\text{CH}_3)_4$ C 50,5 H 7,3%	Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{10}(\text{CH}_3)_4$ C 50,5 H 7,3%
Mol.-Gew. in Wasser ?	Mol.-Gew. in Wasser 900—1200
$[\alpha]_D = 206^{01}$ (in Wasser)	$[\alpha]_D = 202^{01}$ (in Wasser)
Die wässerigen Methyloglykogen- lösungen sind ultrafiltrierbar und hierauf optisch leer.	Die wässer. Methylostärkelösungen sind ultrafiltrierbar und hierauf optisch leer.
Unter der Wirkung des elektrischen Stromes konnte eine Wanderung des Methyloglykogens nicht deut- lich konstatiert werden.	Unter der Wirkung des elektrischen Stromes konnte eine Wanderung der Methylostärke nicht deutlich konstatiert werden.
Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Bromoform, Phenol, Alkohol.	Leicht löslich in Wasser, Chloroform, Bromoform, Phenol, Alkohol.

Im allgemeinen besteht somit eine bis in die Einzelheiten reichende Übereinstimmung zwischen den Eigenschaften der Methylostärke und denjenigen des Methyloglykogens.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Methyloglykogens fielen bei verschiedenen Präparaten ungleich aus, weshalb sie hier nicht näher geschildert werden. Der Grössenordnung nach sind sie ähnlich denjenigen der Methylostärke.

Bei der Einwirkung von Acetylbromid auf die Amylosen und auf die Stärke bildet sich unter geeigneten Bedingungen, wie ich früher zeigen konnte²⁾, genau ebensoviel Acetobrommaltose wie aus Maltose selbst; dies ist ein scharfer Beweis dafür, dass die Stärke einzig aus Maltoseresten (Anhydromaltose) aufgebaut ist. Das Glykogen verhält sich Acetylbromid gegenüber wie die Stärke; es lässt sich unter denselben Bedingungen, wie sie bei der Stärke Anwendung fanden, in Acetobrommaltose verwandeln³⁾.

¹⁾ Gelegentlich wurden auch etwas tiefere Werte beobachtet.

²⁾ Helv. 4, 186, 678 (1921).

³⁾ Helv. 4, 267 (1921).

Das Natriumhydroxyd-glykogen haben wir neuerdings nach derselben Methode wie die Natriumhydroxyd-amylosen und die Natriumhydroxyd-stärke hergestellt: 0,5 gr aschefreies Glykogen lösten wir in 4 cm³ 8,5-proz. Natronlauge¹⁾, gossen diese Lösung zur Fällung in absoluten Alkohol, wuschen den Niederschlag gut mit absolutem Alkohol aus, lösten ihn abermals in möglichst wenig Wasser und fällten das Natriumhydroxyd-glykogen durch abermaliges Eingiessen dieser Lösung in absoluten Alkohol nochmals aus. Es wurde jetzt abgenutscht, mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet.

Dieses Natriumhydroxyd-glykogen zeigte dann folgende Analysen:

0,00610 gr Subst. gaben 0,00875 gr CO₂ und 0,00327 gr H₂O

0,1183 gr Subst. verbrauchten 1,6 cm³ verdünnte H₂SO₄

(1 cm³ enthält 0,010797 gr H₂SO₄)

(C₁₂H₂₀O₁₀ · NaOH)_x Ber. C 39,11 H 5,81 Na 6,31%

Gef. „ 39,13 „ 5,99 „ 6,83%

Das Natriumhydroxyd-glykogen hat daher die gleiche Zusammensetzung wie die Natriumhydroxyd-stärke.

Die beiden Polysaccharide erweisen sich also auch in dieser Hinsicht als gleichartig.

Früher schon habe ich die Auffassung vertreten, Glykogen unterscheide sich von der Stärke lediglich durch den Grad bzw. die Art der Polymerisation des Maltose-anhydrids²⁾. Diese Möglichkeit besteht auch heute noch unverändert fort, wenn auch die gleichhohen Verbrennungswärmen von Glykogen und Stärke einen in der Grösse stark differierenden Polymerisationsgrad ausschliessen. Ich möchte nicht unterlassen, darauf zu verweisen, dass die äusseren Unterschiede zwischen Stärke und Glykogen auch durch andere Ursachen bedingt sein können, und die Gelegenheit benutzen, über die sog. Jodreaktion der Stärke einige Ausführungen zu machen.

Über die Jodreaktion der Stärke ist nach deren Entdeckung eine über Jahrzehnte sich erstreckende Kontroverse zwischen verschiedenen Forschern geführt worden. Die Auffassung von *Mylius*³⁾, *Rouvier*⁴⁾

¹⁾ In der früheren Abhandlung Polysaccharide IX., *Helv.* **4**, 815, Zeile 21 steht irrtümlicher Weise, dass die Natriumhydroxyd-additionsverbindungen der Amylosen und der Stärke mit 4-proz. Natronlauge hergestellt worden sind. Die Versuche wurden mit 10-proz. Natronlauge ausgeführt, sodass es dort heissen muss: „in 3 cm³ 10-proz. Natronlauge gelöst“.

²⁾ *Helv.* **4**, 267 (1921). *Naturwissenschaften* **1921**, 399.

³⁾ *H.* **11**, 306. *B.* **20**, 688 (1887).

⁴⁾ *C. R.* **114**, 128, 789, 1366 (1892); **117**, 281, 461 (1893); **118**, 743 (1894).

u. a., dass die Jodstärke als chemische Verbindung zwischen Jod und Stärke zu betrachten sei, ist durch *Küster*¹⁾, *Barger* und *Field*²⁾, und *Harrison*³⁾ endgültig widerlegt worden. Diese Autoren wiesen überzeugend nach, dass die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung bzw. eine feste Lösung von Jod in Stärke ist und sich ihre Bildung nach den Gesetzen der Adsorption vollzieht. Dabei hat *Küster* eine interessante Frage diskutiert, die heute neu beleuchtet werden kann. Wenn Jodstärke eine feste Lösung von Jod in Stärke darstellt — schloss *Küster* —, so kann die Stärke in der wässrigen Lösung, die sich mit Jod immer noch blau färbt, nicht echt gelöst sein; es muss eine Suspension vorliegen. Denn es ist nicht vorstellbar, dass die Jodmolekel sich in einer einzelnen Stärkemolekel auflösen könnte; hierzu sind Komplexe von Stärkemolekeln notwendig. Eine Unterstützung dieser Auffassung erblickte *Küster* im Verhalten der Cholsäure gegen Jod. Dieser Körper gibt nach *Mylius*⁴⁾ mit Jod blaue oder gelbbraune Verbindungen, die aber charakteristischerweise erst beim Auskrystallisieren entstehen; die Lösung der krystalloiden Cholsäure, die eine molare, echte ist, färbt sich mit Jod noch nicht; erst bei der Bildung von Molekularaggregaten (Krystallen) ist die Cholsäure imstande, Jod zu adsorbieren. — Nach *Küster* kann sich die sog. Stärkelösung somit nur darum mit Jod färben, weil sie keine echte Lösung, sondern ein Kolloid darstellt⁵⁾.

Das Verhalten der Amylosen, die, wie die Stärke, Polymere des Maltose-anhydrids sind, liefert für die Beurteilung der Jodstärke-reaktion weitere Gesichtspunkte. Die α -Tetramylose ($C_{12}H_{20}O_{10}$)₂ und die α -Oktamylose ($C_{12}H_{20}O_{10}$)₄ sind Krystalloide und geben echte Lösungen; diese färben sich mit Jod tiefblau, wie Stärke, aber erst — wie ich an anderer Stelle kurz ausführte⁶⁾, — wenn die Konzentration so hoch ist, dass die Amylosen bereits auszukrystallisieren beginnen, wenn sich also Molekelaggregate bilden; verdünnte Amylose-lösungen zeigen die Blaufärbung nicht. Die α -Amylosenkrystalle werden von Jod ebenfalls momentan gebläut; beim Auflösen der blauen Kry-

¹⁾ A. **283**, 360 (1894); B. **28**, 783 (1895).

²⁾ Soc. **101**, 1394 (1912).

³⁾ Z. Koll. Chem. **9**, 5 (1911); Proceed. Chem. Soc. **26**, 252 (1911).

⁴⁾ B. **20**, 683 (1887); **28**, 386 (1895).

⁵⁾ *Barger* und *Field* vertraten denselben Gesichtspunkt; sie wiesen darauf hin, dass nur Kolloide (Stärke, Saponin etc.) in „Lösung“ mit Jod sich blau färben, Krystalloide, wie Narcein und andere dagegen erst beim Auskrystallisieren, d. h. beim Entstehen von Molekularaggregaten blaue Jodadditionsprodukte bilden.

⁶⁾ Naturwissenschaften **1921**, 267 ff.; Helv. **4**, 682 (1921).

stalle in viel Wasser verschwindet die Farbe wieder. Dieses typische Verhalten der Amylosen demonstriert eindrucksvoll die Vorgänge bei der Jodstärke- und Jodamylosereaktion: es ist ein Hinweis für das Vorliegen von Adsorptionsverbindungen, ein Hinweis, dass der Kolloidzustand der Stärke die Ursache ist für die Beständigkeit der Jodstärke auch in Verdünnung, und schliesslich wird die Analogie von Stärke und α -Amylosen hierdurch erneut herausgehoben. —

In den Pflanzen sind oft sog. Stärkearten angetroffen worden, die sich mit Jod violettrot bis braunrot färben; man hat diese verschiedentlich für besondere Stärkearten angesprochen. Heute darf die Ansicht ausgesprochen werden, dass diese Farbenunterschiede in der Jodreaktion von viel geringfügiger Bedeutung sind, als man bisher meist annahm. Einmal ist es wohlbekannt, dass eine in beginnender Hydrolyse sich befindende Stärke mit Jod violette oder rote Färbung gibt. Eine Vermengung der Stärke mit Abbauprodukten kann somit die Farbe der Jodreaktion beeinflussen. Dann weiss man heute, dass auch Salze wie Kaliumjodid, Säuren, einer Stärkelösung in bestimmter Menge zugesetzt, eine violette oder rote Jodreaktion veranlassen (*Burgstaller*¹⁾, *Harrison*²⁾). *Mylius*³⁾ hat gezeigt, dass die analoge Jod-cholsäureverbindung blau oder braun sein kann, je nachdem, ob man in Wasser bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid (blau) oder in Alkohol (braun) arbeitet. Die braune Jod-cholsäure sollte lediglich Jod, die blaue noch etwas Kaliumjodid neben Jod enthalten. Die Farbe solcher Jodadsorptionsverbindungen wird demnach wesentlich durch Beimengungen der verschiedensten Art beeinflusst, eine Tatsache, die nicht auffällig erscheint, wenn man bedenkt, wie sehr die Farben der Kolloide mit der Teilchengrösse und anderen äusseren Bedingungen sich ändern können.

*Maquenne*⁴⁾ und seine Schüler haben schon vor Jahren die Naturstärke in zwei Anteile zerlegt: in die sog. Amylosen⁵⁾ und in das Amylopektin. Neuerdings hat *Samec*⁶⁾ durch Elektrodialyse die Amylosen

¹⁾ Ch. Z. **36**, 589 (1912).

²⁾ Ch. Z. **34**, 1264 (1910).

³⁾ B. **28**, 386 (1895).

⁴⁾ C. R. **137**, 797, 1266 (1903); **138**, 49, 213, 375 (1904); **140**, 1303 (1905); **142**, 95, 124, 1059 (1906); Bl. [3] **29**, 1218 (1903); [3] **33**, 723 (1905); [3] **35**, I—XV (1906); A. Ch. [8] **9**, 179 (1906).

⁵⁾ Nicht zu verwechseln mit den krystallisierten Amylosen.

⁶⁾ Kolloidchem. Beihefte, **5**, 141 (1913); **6**, 231 (1914); **8**, 33 (1916); **10**, 304 (1919); **13**, 165, 272 (1921); C. R. **172**, 1079 (1921).

vom Amylopektin noch schärfer abtrennen können. Amylosen und Amylopektin unterscheiden sich voneinander vornehmlich in den folgenden Eigenschaften: die Amylosen werden durch Jod blau gefärbt und verkleistern nicht; Amylopektin färbt sich mit Jod weinrot und gibt, mit Wasser erhitzt, Kleisterbildung. — Amylosen wie Amylopektin geben genau dieselben Abbauprodukte, qualitativ wie quantitativ: Glucose bei der totalen Hydrolyse, Maltose bei fermentativem Abbau oder mit Acetylbromid, die krystallisierten Amylosen von *Schardinger* durch Einwirkung des *Bacillus macerans*¹⁾. Da die einheitliche chemische Zusammensetzung der Stärke heute auf verschiedenen Wegen nachgewiesen ist (Nachweis von 100 % vorgebildeter Maltose²⁾, Aufnahme der identischen *Roentgend*diagramme verschiedener Stärkearten durch *O. R. Herzog* und *Jancke*³⁾), so können sich die *Maquenne*-schen Amylosen vom Amylopektin im chemischen Aufbau nicht wesentlich unterscheiden. Man könnte ihnen einen verschiedenartigen Polymerisationsgrad bzw. verschiedenartige Polymerisationsart zuschreiben. Mindestens ebenso wahrscheinlich ist aber eine andere Auffassung. Das Amylopektin enthält nach *Samec* immer etwas Phosphor, rund 0,175 % P_2O_5 . Da der Grundkörper der Stärke Maltose-anhydrid ist und ein sehr kleines Molekulargewicht hat, so können die 0,175 % P_2O_5 des Amylopektins nur von einer in geringer Menge vorhandenen phosphorhaltigen Beimengung herrühren; diese genügt aber anscheinend, die Eigenschaft der Stärke weitgehend zu verändern. (Auch durch künstliche Einführung von Phosphor in die Amylosen gelingt es, Produkte vom Charakter des Amylopektins zu synthetisieren. *Samec*, C. R. 173, 321 (1921); Phosphorgehalt ca. 2,19 % P_2O_5). Es ist darum möglich, dass die Unterschiede in der Jodreaktion und im Quellungsvermögen, welche Amylosen und Amylopektin aufweisen, lediglich solchen schwer abtrennbaren Beimengungen zuzuschreiben sind⁴⁾, werden doch Quellungserscheinungen durch Laugen, Säuren, Salze und andere Zusätze überaus stark beeinflusst. Charakteristischerweise ist das quantitative Verhältnis von Amylose und Amylopektin kein festes, sondern wird von jedem Autor wieder anders angegeben⁵⁾. Die Differenzen zwischen Stärke und Glykogen sind keine grösseren

¹⁾ B. 46, 2965 (1913).

²⁾ Helv. 4, 678 (1921).

³⁾ B. 53, 2164 (1920).

⁴⁾ Eine ähnliche Auffassung vertritt namentlich *Fouard*, C. R. 146, 285 (1908); Bl. [4] 3, 836, 1170 (1908).

⁵⁾ *Maquenne* 80–85% Amylose; *Z. Gatin Gruzeweka* ca. 50%; *Samec* 17%.

als zwischen Amylosen und Amylopektin, den sog. zwei Bestandteilen der Stärke; sie beschränken sich ebenfalls auf Verschiedenheiten der Jodreaktion und der Quellung; man kann daher die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, dass auch beim Glykogen Beimengungen anderer Stoffe (Abbauprodukte, Aschebestandteile, das Glykogen ist amorph¹⁾) das Verhalten gegen Jod und Wasser bestimmen, und Stärke und Glykogen im übrigen identisch sind.

Herrn *Alex. P. Smirnoff* danke ich für seine Mithilfe bestens.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die elektrochemische Oxydation des Azobenzols

von

Fr. Fichter und Wolfgang Jaeck.

(30. X. 21.)

I. Einleitung.

Wenn in den Lehrbüchern der Elektrochemie die Rede ist von der Möglichkeit der Einführung von Hydroxylgruppen in den Benzolkern durch anodische Oxydation, so marschiert als klassisches Beispiel²⁾ für diese Reaktion stets eine Arbeit von *J. Heilpern*³⁾ auf, in welcher die Umwandlung von Azobenzol in Tetra-oxy-azobenzol⁴⁾ als anscheinend glatte Reaktion beschrieben wird. Ganz abgesehen davon, dass jene sehr knapp redigierte Abhandlung zu allerhand Einwänden heraus-

¹⁾ B. 53, 2164 (1920).

²⁾ Z. B. A. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie, Halle 1910, S. 66 u. 69.

³⁾ Z. El. Ch. 4, 89–90 (1897).

⁴⁾ Der Körper hat, wie man sehen wird zu Unrecht, auch im *Beilstein'schen* Handbuch, III. Aufl., 4, 1363 (1899) Aufnahme gefunden.