

## Ueber die Umwandlung von Stärke und Glycogen durch Diastas, Speichel, Pancreas- und Leberferment.

(Aus dem physiologischen Institut zu Strassburg.)

Von **Musculus** und **v. Mering**.

(Der Redaction zugegangen am 1. December.)

Im Jahre 1811 fand C. Kirchhoff, dass bei der Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärke Traubenzucker als Endprodukt und Körper aus der Dextringruppe als Zwischenproducte auftreten. Eine gleiche Wirkung auf Stärke wurde dem Malzferment, sowie dem Speichel zugeschrieben, dessen saccharificirende Wirkung Leuchs 1831 entdeckte. Dieselbe Fähigkeit besitzt der Bauchspeichel. Eine ähnliche Umwandlung wie Stärke soll auch Glycogen durch Kochen mit verdünnten Säuren oder in Gegenwart von Fermenten erleiden.

Die Lehre, dass der bei der Einwirkung von Diastas auf Stärke entstehende Zucker Traubenzucker sei, hielt sich in allgemein anerkannter Herrschaft, trotzdem Dubrunfaut im Jahre 1847 die Mittheilung machte, dass der bei der Einwirkung von Malz auf Stärke entstehende Zucker nicht mit dem Traubenzucker identisch sei. Die neue Zuckerart, welche bei diesem Prozesse gebildet wird, nannte er Maltose. Diese Angabe, welche lange bezweifelt wurde, ist durch die neuen Untersuchungen von O. Sullivan, den man mit Recht den Wiederentdecker der Maltose nennen darf, sowie durch die Arbeiten von E. Schulze, Musculus und Gruber bestätigt worden. Gleichzeitig haben aber auch Musculus und Gruber <sup>1)</sup> den Nachweis erbracht, dass bei der Einwirkung von Diastas auf Stärke ausser Maltose Traubenzucker in geringer Menge auftritt, was von O. Sullivan, Maerker und anderen Autoren geleugnet wird. Die Maltose bildet weisse,

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift Bd. II,

sehr feine nadelförmige Krystalle, welche die Zusammensetzung  $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2O$  besitzen.

Herr Dr. Hans Meyer hatte die Freundlichkeit eine Probe Maltose zu analysiren. Die Substanz wurde 4 mal 24 Std. über Phosphorsäure, ferner 10 Stunden bei  $80^\circ$  Cels. und mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknet.

0.3634 Substanz gaben  $0.5321 CO_2 = 0.1451 C = 39.93\% C.$   
und  $0.2200 H_2O = 0.2444 H = 6.72\% H.$



verlangt	gefunden
C. 40.00	39.93.
H. 6.67	6.72.

Durch längeres Erhitzen bei  $115^\circ$  Grad verlor 1 gr. Maltose  $0.0471$  Krystallwasser =  $4.71\% H_2O$  ( $5\%$  berechnet).

Ausser durch ihre Zusammensetzung unterscheidet sich die Maltose von Traubenzucker durch ein stärkeres Rotationsvermögen und ein geringeres Reductionsvermögen. Die spezifische Drehkraft der Maltose wurde von O. Sullivan =  $+150^\circ$  und von E. Schulze =  $+149.5^\circ$  angegeben. Wir fanden das Drehungsvermögen der wasserfreien Substanz =  $+149^\circ$ . Das Reductionsvermögen der Maltose ist geringer als das des Traubenzuckers. 100 Theile Maltose reduciren erst soviel Kupferoxyd wie 66—67 Theile Dextrose. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Maltose in Traubenzucker umgewandelt. Die Maltose ist in Alkohol schwieriger löslich wie Traubenzucker. Ebenso wie Natronlauge beim Kochen durch Traubenzucker gebräunt wird, geschieht dies durch Maltose. Desgleichen werden durch Maltose in alkalischer Lösung Kupfer-, Wismuth-, Gold-, Silber- und Quecksilbersalze reducirt.

Während das Barfoed'sche Reagens, — eine schwach essigsäure Lösung von neutralem essigsäurem Kupferoxyd — durch Traubenzucker schon bei kurzer Erwärmung reducirt wird, geschieht dies durch Maltose nicht.

Mit Bierhefe in Berührung, geht die Maltose in wässriger Lösung, wenn die Temperatur zwischen  $10$ — $40^\circ$  beträgt, alkoholische Gährung ein.

Löst man Maltose in starkem Alkohol und fügt alkoholische Kalilauge hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht, so erhält man Maltose-Kali als in Alkohol unlöslichen Niederschlag.

Während der in Wasser gelöste krystallisirte Traubenzucker gleich nach dem Auflösen die Erscheinung der Birotation zeigt, d. h. fast noch einmal so stark dreht, ist dies bei einer frisch bereiteten Lösung von krystallisirter Maltose nicht der Fall. Auch scheint Temperatur und Concentration der Maltoselösung ohne Einfluss auf die Rotation zu sein. Die Angabe, dass Maltose durch Diastas nicht verändert wird, ist richtig, wenn die Einwirkung des Ferments nicht sehr lange währt. Wir haben wiederholt beobachtet, dass eine Lösung von Maltose durch Diastas sowie durch Speichel in mehreren Stunden nicht angegriffen wird.

Die Maltose gewinnt man leicht in reinem Zustande dadurch, dass man auf Stärkekleister mehrere Stunden lang diastatisches Ferment einwirken lässt. Die hierbei erhaltene Flüssigkeit wird zum Syrup eingedampft, mit Alkohol aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung durch Aether die Maltose gefällt, wie dies im Versuch I ausführlicher geschildert wird.

Dubrunfaut hat ferner angegeben, dass bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkekleister als Uebergangsproduct Maltose sich bildet, welche dann bei längerem Erhitzen in Traubenzucker übergeht. Diese Angabe hat durch Musculus und Gruber ihre Bestätigung gefunden und steht im Einklang mit einem von uns wiederholten Versuch.

Wir wollen hier bemerken, dass wir das optische Verhalten stets mit dem Soleil-Dubosc'schen Polarimeter geprüft haben. Eine 1% Traubenzuckerlösung ( $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ ) zeigt an diesem Apparate in einem 220 mm. langen Beobachtungsrohr eine Ablenkung nach rechts von 4.75 Theilstrichen. Eine 1% Maltoselösung ( $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ) zeigt eine Ablenkung von + 13.3 Theilstrichen. Wir bedienten uns bei unseren Untersuchungen stets einer Fehling'schen Lösung,

von der 20 Cc. durch 0.13 gr. Traubenzucker ( $C_6 H_{12} O_6 + H_2O$ ) oder durch 0.2 gr. Maltose ( $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2O$ ) reducirt werden. Das Reductionsvermögen des Traubenzuckers bezeichnen wir mit 100, ein R.-V. von 50 bedeutet demnach eine Substanz, welche so viel reducirt, als enthielte sie 50% Traubenzucker.

#### Ueber die Einwirkung von Speichel auf Stärke.

Die Thatsache, dass bei Gegenwart von Diastas aus Stärke Maltose gebildet wird, machte es wahrscheinlich, dass auch unter dem Einflusse von anderen Fermenten, wie Speichel und Pancreassaft aus Stärke — wenn auch nicht als Endproduct — Maltose entstehe.

Als wir uns mit dieser Frage beschäftigten, erschien eine Arbeit von O. Nasse<sup>1)</sup>, deren wesentlicher Inhalt dahin geht, dass die thierischen diastatischen Fermente (Speichel-Pancreasferment) aus Stärke keinen Traubenzucker bilden und dass fernerhin die Umwandlung des Amylums durch diese Fermente sich von der Umwandlung des Amylums durch Diastas, wobei Maltose entsteht, unterscheide. Nach Nasse entsteht nämlich aus Stärke durch Speichel ein bis jetzt unbekanntes Kohlenhydrat, welches er Ptyalose nennt. Die Ptyalose hat nach ihm die Eigenschaft, dass ihr Reductionsvermögen durch Kochen mit Schwefelsäure verdoppelt wird, während das der Maltose unter den gleichen Bedingungen wie bekannt nur von 2 auf 3 steigt. Ausser der Ptyalose wird noch Dextrin gebildet und zwar Achroodextrin. Reducirende Eigenschaft, die diesem Dextrin anhängt, rührt nach Nasse, wie aus der steten Verminderung desselben durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol zu entnehmen ist, von mechanisch beigemengter Ptyalose her, so dass man nach Nasse, auch ohne bereits die Substanz vollkommen rein erhalten zu haben, behaupten darf, Achroodextrin reducirt nicht. Diese Angaben stimmen mit unseren Versuchen nicht überein; denn die Zersetzung von Stärke durch Speichel ist, wie aus unseren

<sup>1)</sup> O. Nasse Bemerkungen zur Physiologie der Kohlenhydrate. Pflüger's Archiv, Bd. XIV.

Versuchen hervorgeht, vollkommen analog der Umwandlung von Stärke durch Diastas. Durch Einwirkung von Speichel auf Amylum entsteht nämlich Achroodextrin, welches reducirende Eigenschaft hat, sowie Maltose; in geringer Menge wird Traubenzucker gebildet.

Den Einfluss von Speichel auf Amylum haben wir wiederholt eingehend geprüft. Da die Versuche stets dasselbe Resultat ergaben, so wollen wir hier nur eine Saccharification mit Speichel ausführlicher wiedergeben.

#### Versuch I.

100 gr. trockene Kartoffelstärke wurden mit 1200 Cc. Wasser verkleistert und mit 500 Cc. filtrirtem Mundspeichel versetzt. Nachdem die Flüssigkeit 6 Stunden lang bei 30 bis 40° C. digerirt worden, wurde das Reductionsvermögen bestimmt. Dasselbe betrug 52. — Hierauf wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft und mit 1300 Cc. 95% Alkohol versetzt. Nach zwei Tagen liess sich die Flüssigkeit von dem reichlichen Niederschlage (Nr. I.) leicht und klar filtriren. Der Niederschlag, in Wasser gelöst und mit Hefe versetzt hinterliess nach der Vergärung ein stark rechtsdrehendes, alkalische Kupferlösung deutlich reducirendes Achroodextrin. — Zum alkoholischen Filtrat wurden 500 Cc. Aether gefügt, wodurch ein Niederschlag (Nr. II) entstand, der nach drei Tagen von der darüberstehenden klaren Flüssigkeit durch Filtriren getrennt wurde. Der Niederschlag in 100 Cc. Wasser gelöst zeigte in dem 220 mm. langen Rohr des Soleil-Dubosc'schen Polarimeter eine Drehung von + 90 und reducirten 3.9 Cc. dieser Lösung 20 Cc. Fehling. Hätte die Lösung reine Maltose enthalten, so wären es mit Rücksicht auf das Drehungsvermögen 7 gr. und mit Rücksicht auf das Reductionsvermögen 5 gr. gewesen. Das Drehungs- und Reductionsvermögen stimmt demnach für reine Maltose nicht. Ein angestellter Gährungsversuch ergab denn auch, dass die Lösung eine nennenswerthe Menge von stark drehendem und reducirenden Dextrin enthielt, welches nach der Vergärung übrig blieb.

Zum Filtrat, welches vom Niederschlag (Nr. II) getrennt

war, wurden 500 Cc. Aether gesetzt; es bildete sich hierdurch ein Niederschlag (Nr. III.), von dem nach drei Tagen die darüberstehende Flüssigkeit klar entfernt wurde. Der Niederschlag drehte in 100 Cc. Wasser gelöst + 65 und wurden 20 Fehling durch 4.8 Cc. Lösung entfärbt. Nach der Rotation hätten wir demnach in der Lösung 4.9 gr. und nach der Reduction 4.76 gr. Maltose gehabt. Der Niederschlag bestand demnach fast aus reiner Maltose.

Zum Filtrat vom Niederschlag Nr. III wurde nun ein Liter Aether gesetzt. Nach 24 Stunden hatte sich ein krystallinischer Niederschlag (Nr. IV.) gebildet, ferner waren die Wände des Becherglases mit kleinen Krystallen bedeckt. Die Krystalle in 100 Cc. Wasser gelöst drehten + 43; diese Drehung nahm nach längerem Erhitzen auf 100° nicht ab. 6 Cc. der Lösung reducirten 20 Cc. Fehling'sche Flüssigkeit. Nach dem Rotationsvermögen wären in der Lösung 3.2% und nach dem Reduktionsvermögen 3.3% Maltose gewesen. Der Unterschied zwischen Drehungs- und Reduktionsvermögen ist hier so gering, dass man ihm unbedenklich den gewöhnlichen Fehlerquellen der Methode zuschreiben kann. Die Krystalle vergährten in wässriger Lösung mit Hefe völlig. Nach einstündigem Kochen mit 2% Schwefelsäure im Kochsalzbade nahm das Drehungsvermögen fast um  $\frac{2}{3}$  ab, das Reduktionsvermögen dagegen um  $\frac{1}{3}$  zu. Die Krystalle waren demnach zweifellos reine Maltose.

Hierauf wurden zum Filtrat, welches vom Niederschlag IV getrennt war, zwei Liter Aether gefügt, wodurch sehr bald ein krystallinischer Niederschlag (Nr. V.) entstand. Der Niederschlag wog bei 100° getrocknet 6 gr. und erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit Niederschlag IV, d. h. er bestand ebenfalls aus reiner Maltose. Das Filtrat vom Niederschlag V wurde zum Syrup eingedampft, in Alkohol gelöst und mit dem vierfachen Volumen Aether versetzt, wodurch ein Niederschlag (Nr. VI) entstand. Der Niederschlag wurde in 40 Cc. Wasser gelöst. Die Lösung drehte + 33 und entfärbten 4.4 Cc. derselben 20 Cc. Fehling'sche Flüssigkeit. Nach dem Rotationsvermögen hatte die Lösung

2.5% und nach dem Reductionsvermögen 4.5% Maltose enthalten, oder nach der Rotation wären in der Lösung 7% und nach der Reduction 3% Traubenzucker gewesen. Die Lösung vergährte mit Hefe völlig: sie enthielt demnach ein Gemenge von Maltose und Traubenzucker.

Das Filtrat vom Niederschlag VI, d. h. die alkoholisch-ätherische Lösung wurde abdestillirt und der Rückstand in 60 Cc. Wasser gelöst. Die Lösung drehte + 3 und wurden 5 Fehling durch 5.1 Cc. Lösung entfärbt. Nach der Drehung als auch nach der Reduction enthielt die Lösung demnach 0.63% Traubenzucker. Die Lösung zum dünnen Syrup eingedampft, erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch. Eine frisch bereitete wässrige Lösung der Krystalle zeigte eine Rechtsdrehung, welche nach dem Erhitzen fast um die Hälfte abnahm. Die wässrige Lösung vergährte mit Hefe völlig. Die Crystalle bestanden demnach zweifellos aus Traubenzucker.

Hierdurch ist es bewiesen, dass aus Stärke unter dem Einflusse von Speichel ausser Maltose auch Traubenzucker entstehen kann.

Die Menge Traubenzucker, welche aus Stärke durch Speichel oder Diastas unter gewöhnlichen Bedingungen, entsteht, ist sehr gering. Sie beträgt nach verschiedenen Versuchen ungefähr 1 Procent; die Menge Maltose dagegen beträgt, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, circa 70 Procent.

Wir glaubten anfangs <sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Speichel auf Stärke nur Maltose und kein Traubenzucker

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. phys. Chemie. Bd. I.

Anm. In Nr. 40 des Centralblattes f. d. med. Wissensch., Jahrgang 1878 referirt Herr Salkowsky unsere kurze Mittheilung: «Ueber die Einwirkung von Speichel- und Pankreasferment auf Glycogen und Stärke,» Zeitschr. f. phys. Chemie I. p. 395, folgendermassen:

Die Vff. theilen vorläufig mit, dass Speichel sowohl Amylum wie Glycogen in Dextrin und Maltose unverwandelt, Traubenzucker dabei nicht entsteht. Pancreasferment verwandelt Stärke und Glycogen in Dextrin, Maltose und Traubenzucker. (Auf die analogen Angaben O. Nasse's für den Speichel ist dabei nicht Rücksicht genommen Ref.) Wir bemerken hierzu, dass unsere Angaben keineswegs analog denen

entstände. Dieser Irrthum beruhte darin, dass wir in unseren ersten Versuchen zu geringe Quantitäten von Stärke verarbeiteten, welche so wenig Traubenzucker lieferten, dass dessen Nachweis uns entging.

Wenn Nasse behauptet hat, es entstände aus Stärke durch Speichel eine neue Zuckerart „Ptyalose“, deren Reductionsvermögen durch Kochen mit Schwefelsäure verdoppelt werde, so ist dies wie bereits bemerkt, unrichtig. Seine Ptyalose, die er nicht krystallisirt erhalten konnte, ist nach unserer Ansicht ein Gemenge von Maltose und Dextrin, in dem gleichzeitig Spuren von Traubenzucker enthalten waren.

Fast alle Autoren behaupten, dass Achroodextrin, welches bei der Einwirkung von Fermenten, z. B. Diastas oder Speichel aus Stärke auftritt, alkalische Kupferlösung nicht reducire. So glaubt auch Nasse, dass Achroodextrin, welches aus Amylum durch diastatisches Ferment entsteht, sich gegen Fehling'sche Flüssigkeit negativ verhalte. Nasse meint, die reducirende Eigenschaft, die dem Dextrin angehängt ist, rühre von mechanisch beigemengtem Zucker her. Dies ist unrichtig. Wir haben bei Saccharification des Amylums mit Speichel, Diastas- und Pancreassaft nach Vergährung stets ein Dextrin erhalten, welches alkalische Kupferlösung deutlich reducirte. Das Reductionsvermögen desselben verschwand trotz 10maligem Auskochen mit starkem Alkohol und wiederholten Gährungsversuchen nicht. Auf Zusatz von Hefe zu 50 Cc. Dextrinlösung, welche so stark reducirte, als enthielte sie 1 gr. Traubenzucker, entwickelte sich in 49 Stunden bei einer Temperatur von 20° C. keine Spur von Kohlensäure oder Alkohol. Das Reductionsvermögen des Dextrin schwankt innerhalb grosser Grenzen, da es verschiedene Dextrine gibt. Im Allgemeinen kann man sagen,

Nasse's sind, sondern wesentlich differenten. Nasse behauptet (Pflüger's Archiv, Bd. XIV.) ausdrücklich, dass bei der Einwirkung von Speichel auf Stärke oder Glycogen keine Maltose, sondern eine bis jetzt unbekannte Zuckerart — Ptyalose — entstände, während wir bewiesen haben, dass bei der Einwirkung von Speichel auf Stärke oder Glycogen Maltose gebildet wird.

dass Dextrin um so stärker reducirt, je weiter die Umwandlung der Stärke durch Ferment vorgeschritten ist. So erhielten wir Dextrine, welche ein Reductionsvermögen von 12—27 zeigten. Mit dem Fortschreiten der Saccharification vermehrt sich ausser der Zunahme des Reductionsvermögens auch die Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen Diastas und Speichel, sowie die Löslichkeit in Alkohol.

## Ueber die Einwirkung von Pancreasferment auf Stärke.

### Versuch II.

150 gr. Stärke wurden verkleistert und mit dem wässerigen Infus von zwei Hundepancreasen während zwei Stunden bei 40° C. erwärmt und hierauf 10 Stunden im Laboratorium bei einer Temperatur von circa 15° stehen gelassen.

Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und mit 2000 Cc. Alkohol und hierauf mit 700 Cc. Aether versetzt. Der Niederschlag (Nr. I) der hierdurch entstand, lieferte nach Vergährung ein rechtsdrehendes, stark reducirendes Dextrin. Das Filtrat, mit einem Liter Aether versetzt, gab einen Niederschlag (Nr. II), der annähernd 20 gr. betrug.

Der Niederschlag drehte in Wasser gelöst + 53 und wurden durch 5,4 Cc. dieser Lösung 20 Fehling entfärbt. Hätte die Lösung reine Maltose enthalten, so wären darin mit Rücksicht auf das Drehungsvermögen 4% und mit Rücksicht auf das Reductionsvermögen 3,7 % gewesen. Mithin enthält die Lösung fast nur Maltose.

Zum Filtrat, welches vom Niederschlag II getrennt war, wurde ein Liter Aether gefügt, es entstand hierbei ein Niederschlag Nr. III, welcher ca. 7 gr. betrug.

Eine wässerige Lösung desselben drehte + 29 und wurden 20 Fehling durch 9,5 Cc. entfärbt. Nach der Rotation hätten wir in der Lösung 2,2 % und nach der Reduction 2,1 % Maltose.

Zum Filtrat, welches vom Niederschlag III abgegossen war, wurden 1500 Cc. Aether gefügt. Es entstand ein Nie-

derschlag Nr. IV, welcher  $3\frac{1}{2}$  gr. betrug. Derselbe in Wasser gelöst und zum Syrup eingedampft erstarrte in wenigen Tagen völlig krystallinisch. Eine eingehende Untersuchung ergab, dass die Krystalle aus reiner Maltose bestanden.

Das Filtrat, welches vom Niederschlag IV stammte, d. h. die alkoholisch-aetherische Lösung wurde zum Syrup eingedampft. Die Menge desselben betrug ca. 20 gr. Eine wässrige Lösung desselben drehte  $+ 23$  und wurden 20 Fehling durch 5,4 Cc. entfärbt. Hätte die Lösung nur Maltose enthalten, so wären es mit Rücksicht auf die Drehung  $1.7\%$  und mit Rücksicht auf die Reduction  $3.7\%$  gewesen. Hätte die Lösung nur Traubenzucker enthalten, so wären in derselben nach der Polarisation mehr wie  $5\%$  und nach der Reduction  $2.4\%$  gewesen. Ein Theil des Syrops wurde mit Hefe zur Gährung hingesezt. Derselbe vergährte völlig. Wir müssen daher annehmen, dass die ätherisch-alkoholische Lösung ein Gemisch von Maltose und Traubenzucker enthalten hat. — Der Rest des Syrops wurde weiter verarbeitet, um aus demselben Traubenzucker zu isoliren. Durch Auflösung in absolutem Alkohol und Fällung mit Aether gelang es uns denn auch Traubenzucker und zwar etwa 4 gr. abzuschneiden. Der Traubenzucker wurde als solcher erkannt durch Feststellung der Rotation und Reduction, durch Crystallisation und Abnahme des Drehungsvermögens nach Kochen einer frisch bereiteten Lösung der erhaltenen Krystalle.

Hierdurch ist es bewiesen, dass aus Stärke in Gegenwart von Pancreasferment reducirendes Dextrin, Maltose und Traubenzucker entsteht.

Die Angabe von Nasse, dass Pancreasferment aus Stärke eine von Maltose verschiedene Zuckerart gebe, sowie dass aus Stärke in Gegenwart von Pancreasferment kein Traubenzucker entstehe, ist demnach unrichtig.

### Ueber den Einfluss von Speichel und Diastas auf Glycogen.

Das Glycogen, welches wir zu unseren Versuchen benutzten, war aus der Leber nach Brücke's Methode gewonnen worden.

## Versuch III.

20 gr. Glycogen wurden mit 50 Cc. Speichel und 0,2 gr. Ptyalin während 10 Stunden bei einer Temperatur von 15° C. im Laboratorium stehen gelassen. Das Reducionsvermögen betrug nun 46. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur dünnen Syrupconsistenz eingedampft und mit 250 Cc. Alkohol sowie mit 150 Cc. Aether versetzt.

Der Niederschlag (Nr. I) wurde in Wasser gelöst und hinterliess nach Vergärung mit Hefe ein deutlich reducirendes Achroodextrin.

Zum Filtrat vom Niederschlag I wurden 150 Cc. Aether gefügt. Der Niederschlag (Nr. II) in 50 Cc. gelöst, drehte + 30 und wurden 10 Fehling durch 4,7 Cc. Lösung entfärbt. Der Niederschlag bestand aus Maltose und Dextrin, welches letztere nach Vergärung zurückblieb.

Zum Filtrat vom Niederschlag II wurden 300 Cc. Aether gefügt. Nach 4 Tagen hatte sich ein schön weisser krystallinischer Niederschlag Nr. III gebildet. Die Krystalle über Schwefelsäure getrocknet, wogen 1 gr. Die Krystalle in 50 Cc. Wasser gelöst, drehten 26—27 und wurden 10 Fehling durch 5,1 Cc. Lösung entfärbt. Sowohl nach der Rotation als Reduction wären demnach in der Lösung 1 gr. Krystallwasser haltende Maltose gewesen. Hierauf wurde die Lösung mit 2% Schwefelsäure eine Stunde lang im Kochsalzbade gekocht. Die Lösung drehte jetzt + 9° und entfärbten 3,4 Lösung 10 Cc. Fehling. Die Lösung vergährte mit Hefe völlig. Hierdurch ist bewiesen, dass die Krystalle aus reiner Maltose bestanden.

Zum Filtrat vom Niederschlag III wurden 300 Cc. Aether gefügt. Es entstand hierbei ein Niederschlag Nr. IV, welcher in 24 Stunden völlig krystallinisch war. Der Niederschlag in 40 Cc. Wasser gelöst, drehte + 13 und wurden 10 Fehling durch 10 Cc. Lösung entfärbt. Mithin enthielt die Lösung sowohl der Rotation wie der Reduction nach 1% Maltose. Demnach bestand dieser Niederschlag wiederum aus Maltose.

Die ätherisch-alkoholische Lösung, welche vom Niederschlag IV getrennt war, wurde eingedampft und in 40 Cc.

Wasser gelöst. Die Lösung drehte + 12 und wurden 10 Fehling durch 4,2 Cc. Lösung entfärbt. Der Rotation nach, hätte die Lösung 0,9% und der Reduction nach 2,4% Maltose enthalten, oder der Rotation nach wären in der Lösung 2,5% und der Reduction nach ungefähr 1,5% Traubenzucker gewesen. Die Lösung enthielt demnach eine Mischung von Maltose und Traubenzucker. Aus dieser Mischung gelang es beinahe 0,20 gr. reinen Traubenzucker abzuscheiden.

Vorstehender Versuch wurde mit 50 gr. Glycogen wiederholt. Da dieser Versuch genau dasselbe Resultat ergab, so wollen wir denselben hier nicht ausführlich schildern.

#### Versuch IV.

20 gr. Glycogen wurden mit 1 gr. Diastas 2 Stunden lang bei 60—70° erwärmt. Das Reductionsvermögen betrug nun 25. Hierauf wurde die Lösung 12 Stunden lang im Laboratorium bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das Reductionsvermögen betrug jetzt 36,5.

Durch fractionirte Fällung mit Aether aus der alkoholischen Lösung der eingedampften Flüssigkeit gelang es uns, Maltose in krystallisirten Zustande zu erhalten. Gleichzeitig konnten wir Traubenzucker in ganz geringer Menge nachweisen. Desgleichen erhielten wir ein reducirendes Dextrin.

Während das Dextrin, welches aus Stärke durch Diastas oder Speichel gewonnen wurde, eine sehr hygroskopische, leicht zerfliessliche Masse darstellt, ist das Dextrin, welches aus Glycogen durch die genannten Fermente erhalten wurde, ein schön weisses, luftbeständiges Pulver. Das Reductionsvermögen der Glycogen-Dextrine schwankte zwischen 3 und 19. Das geringste R.-V. der Amylum-Dextrine betrug dagegen 11—12. Das Dextrin, welches wir erhielten, wenn Amylum mit Diastas oder Speichel ein R.-V. von 37 zeigte, wurde durch Diastas oder Speichel in mehreren Stunden verändert, das Dextrin dagegen, welches wir gewannen, wenn Glycogen durch Diastas oder Speichel ein R.-V. von 37 zeigte, wurde durch die genannten Fermente in mehreren Stunden nicht verändert. Diese That-

sachen beweisen, dass zwischen Amylum und Glycogen ein Unterschied besteht.

Diese Versuche zeigen, dass Glycogen bei Einwirkung von Speichel oder Diastas ein Dextrin von reducirender Eigenschaft, Maltose und geringe Mengen von Traubenzucker liefert.

Ueber die Grösse des Reductionsvermögen, welche Amylum und Glycogen unter dem Einflusse von Diastas, Speichel und Pancreasferment erhalten.

Unsere Versuche ergeben folgende Resultate:

Erwärmt man Stärkekleister mit einer beträchtlichen Portion Diastas mehrere Stunden bei 60—70° und lässt dann die Flüssigkeit 20 Stunden im Laboratorium bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man im Mittel ein R.-V. von etwa 50, wie dies auch andere Autoren angeben. Lässt man Diastas längere Zeit unter Zusatz von 20% Alkohol, um die Fäulniss zu vermeiden, auf Stärke einwirken, so nimmt das R.-V. beträchtlich zu. So erhielten wir z. B. aus Stärke mit Diastas in 2 Stunden ein R.-V. von 45, in 24 Stunden von 51, nach 14 Tagen von 57 und nach 70 Tagen von 65.

Ein R.-V. von ca 50 erhält man auch häufig aus Stärke durch 24 Std. Einwirken von menschlichem Speichel, wie dies bereits Nasse mitgetheilt. Er fand nämlich ein R.-V. von 45—47. Mit 0,2 gr. Ptyalin gaben uns 10 gr. Amylum, nach 10 Stunden ein Reductionsvermögen von 54 und nach 24 Stunden von 58.

Glycogen gibt mit einer beträchtlichen Portion Diastas ein R.-V. von 36—37. Es sei hier noch bemerkt, dass Diastas weit weniger energisch auf Glycogen als auf Amylum wirkt.

Wir erhielten aus Glycogen mit Speichel in 6 Versuchen ein R.-V., welches zwischen 35—40 schwankte. Diese Zahlen stimmen gut mit denen, welche Seegen <sup>1)</sup> und Nasse mitgetheilt haben.

<sup>1)</sup> Centralblatt für die med. Wissensch. 1876 Nr. 48

Mit 0,2 gr. Ptyalin (isolirtes Ferment) zeigten 20 gr. Glycogen nach 10 Stunden ein R.-V. von 46°.

Mit wässerigem Pancreasextract vom Hunde erhielten wir aus Stärke einmal ein R.-V. von 47, einmal von 52 und einmal von 60, innerhalb 10 Stunden.

Glycogen gab nach 10 Stunden mit wässerigem Hundepancreasextract einmal ein R.-V. von 46 und einmal ein R.-V. von 65. Dieses Letztere stieg in den nächsten 20 Stunden bis auf 72. Das hierzu verwendete Pancreas stammte von einem Hunde, der seit 36 Stunden vor dem Tode nüchtern war.

Diese Zahlen dürften genügen, um zu zeigen, wie grossen Schwankungen das Reductionsvermögen, welches Stärke oder Glycogen in Gegenwart von Fermenten gibt, unterworfen ist.

Weitere Betrachtungen hieran zu knüpfen unterlassen wir für jetzt, da wir uns zur Zeit noch mit diesem Gegenstande beschäftigen.

Da Speichel und Diastas aus Glycogen Maltose und Traubenzucker sowie reducirendes Dextrin liefern und da Stärke mit Pancreassaft dieselben Producte gibt, so können wir auch behaupten, ohne hierüber bis jetzt genauere Versuche angestellt zu haben, dass Glycogen mit Pancreassaft ebenfalls reducirendes Dextrin, Maltose und Traubenzucker gibt.

#### Ueber die Umwandlung des Glycogens in der todtenstarren Leber.

Die vollkommen todtenstarre Leber enthält nach O. Nasse Traubenzucker, d. h. eine Zuckerart, deren Reductionsvermögen durch Erhitzen mit Schwefelsäure nicht weiter erhöht wird und ist es nach ihm unentschieden, ob nicht Achroodextrin und Ptyalose als intermediäre Producte auftreten.

Die Angabe Nasse's, dass die todtenstarre Leber

Traubenzucker enthält, ist richtig, denn wir haben zweimal in der todtstarrten Hundeleber Traubenzucker nachgewiesen. Die Organe stammten von zwei gut genährten grossen Hunden und wurde die eine Leber 1 Stunde, die andere Leber 5 Stunden post mortem untersucht. In beiden Lebern konnten wir mehrere Gramm Traubenzucker durch Bestimmung der Drehung und Reduction sowie Gährung nachweisen.

Ferner gelang uns in beiden Fällen der sichere Nachweis von Maltose.

Obgleich wir Dextrin mit Sicherheit nicht nachweisen konnten — vielleicht untersuchten wir die Organe zu spät — so vermuthen wir doch, dass es gelingen wird, in der todtstarrten Leber Dextrin aufzufinden. Wie Speichel, Diastas und Pancreasferment, so wird auch das Leberferment aus Glycogen ausser Maltose und Traubenzucker Dextrin bilden.

Ist das bei verschiedener Ernährungsweise der Thiere gewonnene Glycogen identisch?

Nachdem wir jetzt die Umwandlungsprodukte des Glycogens kannten, hielten wir es für wichtig das Glycogen, welches nach Einführung von Kohlenhydraten erhalten wurde, mit dem zu vergleichen, welches nach Fütterung von Albuminaten auftritt. Seegen sprach zuerst die Vermuthung aus, dass es ja nach der Nahrung verschiedene Modificationen von Glycogen gebe und Schtcherbakoff<sup>1)</sup> will diese Vermuthung bewiesen haben. Seegen hält es besonders für möglich, dass das Leberglycogen je nachdem es aus Kohlenhydraten oder aus Eiweisskörpern entsteht, eine verschiedene Resistenz gegenüber jenen Fermenten habe, welche seine Umwandlung in Zucker bewirken.

Vor zwei Jahren hat bereits der Eine<sup>2)</sup> von uns die Seegen'sche Hypothese zurückgewiesen und behauptet, dass nach Fütterung mit den verschiedensten Substanzen in der

<sup>1)</sup> Schtcherbakoff, Bericht der chem. Gesellschaft in Berlin, 1870.

<sup>2)</sup> v. Mering, Pflüger's Archiv Bd. XIV

Leber Glycogen auftritt, welches sich gegen Fermente (Speichel, Diastas etc.) gleich verhält und auch in den übrigen Reaktionen von einander nicht abweicht, und hiernach angenommen, dass es nur ein Glycogen gibt, mag dieses nach Kohlenhydrate- oder Albuminatenzufuhr entstanden sein.

Dieser Angabe können wir heute noch mehr Beweiskraft geben, da es uns gelungen ist, aus Glycogen, welches nach Fibrinfütterung und aus Glycogen, welches nach Amylaceennahrung auftritt, dieselben Spaltungsprodukte nachzuweisen.

Wir nahmen 20 gr. Glycogen, welches von Amylaceenfütterung herrührte, versetzten es mit Speichel und konnten als Zersetzungsprodukte reducirendes Dextrin und Maltose, sowie geringe Mengen von Traubenzucker nachweisen. Ganz dieselben Produkte und zwar annähernd in denselben Gewichtsverhältnissen erhielten wir aus 20 gr. Glycogen, welches von Hunden stammte, die 21 Tage gehungert und hierauf ausschliesslich mehrere Tage Fibrin gefressen hatten.

Wir erhielten ferner reducirendes Dextrin, Maltose und geringe Mengen Traubenzucker auch aus Pferde- und Katzensglycogen durch Speichel sowohl als durch Diastase.

Durch den Nachweis, dass das Glycogen, welches nach Einführung von Kohlehydraten entsteht, identisch ist mit dem, welches Albuminaten seinen Ursprung verdankt, findet Seegen's Behauptung, dass die Zuckerausscheidung in jeder Form des Diabetes die Folge einer anomalen Umwandlung des Leberglycogens in Zucker sei, sicherlich keine Stütze.

Nachdem wir die Zersetzungsprodukte, welche aus Stärke durch Speichel und Pancreassaft entstehen, festgestellt haben, ist es von hohem Interesse, die Umwandlung des Amylums während der Verdauung, sowie die Resorption der hierbei entstehenden Kohlenhydrate zu studiren. Hieran reihen sich Versuche, welche das Verhalten des Dextrins und der Maltose im Blute, sowie deren eventuellen Uebergang in den Urin zu prüfen haben. Zur Zeit sind wir mit Ausführung dieser Versuche beschäftigt und werden wir hierüber seiner Zeit berichten.

Wir wollen hier noch hervorheben, dass nicht jedes reducirende rechtsdrehende Kohlehydrat, welches im Organismus angetroffen wird, jetzt mehr als Traubenzucker betrachtet werden darf, da Dextrin und Maltose dieselben Eigenschaften haben. Auch ein Gährungsversuch allein genügt nicht, da auch Maltose gährungsfähig ist.

Zum Schlusse stellen wir hier die wichtigsten Ergebnisse unserer Arbeit zusammen:

I. Amylum sowohl wie Glycogen wird durch Diastas, Speichel und Pancreasferment in Achroodextrin, welches alkalische Kupferlösung reducirt und in Maltose gespalten; gleichzeitig tritt Traubenzucker in geringer Menge auf.

II. Nach verschiedener Ernährung (Kohlenhydraten und Albuminaten) gibt es in der Leber nur **ein** Glycogen.

III. In der todtenstarren Leber findet sich Maltose und Traubenzucker.