

86. A. Beyhler: Ueber künstliche Diastase.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Wenn man frisch bereiteten Weizenkleber, bei einer Temperatur von 30—40°, mit einer sehr verdünnten Säure digerirt, so gelingt es leicht nach wenigen Stunden beträchtliche Mengen des Eiweisskörpers zur opalescirenden Flüssigkeit zu lösen.

Angewandt wurden: Salzsäure, Kaliumbisulfit, Phosphorsäure und Alkalimonophosphate; Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure und Milchsäure. Unter den Eigenschaften der so erhaltenen Lösungen sind folgende hervor zu heben.

Durch Kochen wird die Lösung nicht coagulirt.

Durch wenige Tropfen äusserst verdünnter Kalilauge entsteht ein Niederschlag. Ein sehr geringer Ueberschuss an Kalilauge löst diesen wieder auf.

Durch ein Paar Volume Alkohol wird die Lösung geklärt; durch viel Alkohol in den meisten Fällen getrübt.

Kaliumferrocyanür bewirkt einen in viel Essigsäure löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid scheint ohne Wirkung zu sein. Eine geringe Trübung könnte allerdings durch die Opalescenz der Lösung verdeckt bleiben.

Mit Guajactinctur und Wasserstoffsperoxyd entsteht eine intensive Blaufärbung. Diese Reaction bleibt aus, wenn die Glutenlösung gekocht wurde, oder mit zu viel Säure versetzt.

Eine Lösung von z. B. dem Kleber aus 10 g Weizenmehl in 50 ccm Essigsäure à $\frac{1}{10000}$ liefert diese Blaufärbung vortrefflich.

Nach Lintner wäre dieses Verhalten für Diastase charakteristisch.

Meine Glutenlösungen zeigen übrigens diastatische Wirkung, und diese wird durch Kochen, sowie durch Alkalinität oder Anwesenheit von zu viel Säure vermindert oder ganz aufgehoben.

Da ich in diesen Berichten nicht zu viel Platz beanspruchen will ¹⁾, gebe ich hier nur ein Beispiel einer derartigen Verzuckerung.

Der Kleber aus 20 g Weizenmehl wurde einige Stunden mit 100 ccm einer Lösung von 1 g Kaliummonophosphat in 500 ccm Wasser digerirt. Nach erfolgter Verflüssigung wurde ein Kleister von 2 g Stärke (à 88 pCt.) in 250 ccm Wasser mit 2 ccm des dargestellten Fermentes versetzt und 5 Stunden auf 40—50° erwärmt. Die so erhaltene

¹⁾ Eine ausführliche Abhandlung erscheint in den Bulletins de l'Académie de Belgique.

Lösung war im Stande 135 ccm alkalischer Kupferlösung¹⁾ zu reduciren. Mit anderen Eiweisskörpern (Albumin, Gelatin) ist es mir nicht gelungen ein gleich wirksames Ferment zu bereiten.

Auch mit den löslichen Eiweissstoffen, welche im Weizenmehl enthalten sind, lässt sich die Lintner'sche Diastasereaction hervorrufen²⁾, und eine gewisse Saccharification bewirken. Ein wenig Säure erhöht die diastatische Kraft.

Ein ziemlich dicker Kleister aus 4 g Stärke und 100 ccm Wasser erhielt einen Zusatz: einerseits vom wässrigen Auszug aus 1.6 g Weizenmehl und andererseits von eben demselben Auszug und 2 ccm Salzsäure a $\frac{1}{1000}$.

Nach einer zweistündigen Digestion bei 60—66° war in beiden Proben noch unveränderte Stärke vorhanden. Die diastatische Wirkung war aber nicht ausgeblieben: die Stärkelösung No. 1 hatte einen reducirenden Werth von 100 ccm alkalischer Kupferlösung; No. 2 hatte einen solchen von 210 ccm der Titrirflüssigkeit.

Dieselbe Stärkemenge, in Malz vorhanden und industriell verzuckert, hätte eine Reduktionskraft gehabt von etwas mehr als 400 ccm Soxhlet'scher Lösung.

Auch in ungekeimter Gerste lässt sich die diastatische Wirkung der löslichen Eiweisskörper durch das Experiment bestätigen.

Zusatz einer äusserst geringen Säuremenge erhöht die Umsetzung der Stärke um einige Procente. Eine zu grosse Quantität einer starken Mineralsäure hat nach den Versuchen von Bouchardat einen nachtheiligen Einfluss auf die Verzuckerung durch Malz. Auch die Selbstverzuckerung ungekeimter Gerste kann dadurch gehemmt werden. Es ist deshalb in den meisten Fällen vorzuziehen, Essigsäure oder eine andere organische Säure anzuwenden.

Auch lässt es sich empfehlen, nicht gleich anfangs die Verzuckerungs-Temperatur zu erreichen, sondern längere Zeit auf 30—45° vorzuwärmen. Es gelingt so die Lösung eines Theiles des Klebers, ohne dass eine all zu grosse Retrogradation des Fermentes durch Temperaturerhöhung zu befürchten wäre.

Im Tableau I habe ich einige Versuchsangaben zusammengestellt, welche in folgender Weise zu verstehen sind.

Erster Versuch. 15 g unserer Gerste No. 1 wurden mit 60 g Wasser etwa 3 Stunden auf 40—50° und weitere $1\frac{3}{4}$ Stunden auf 60° bis 64° erwärmt. Die erhaltene Maische wurde auf 500 ccm verdünnt.

¹⁾ Nach Soxhlet.

²⁾ Schon von Lintner beobachtet.

Von dieser neuen Lösung waren zur Reduction von 20 ccm alkalischer Kupferlösung 10.8 ccm erforderlich.

15 g Gerste à 70.8 pCt. = 10.62 g Stärke.

Entwickelte Reduktionskraft: 926 ccm Kupferlösung nach Soxhlet.
1 g Stärke reducirt 87 ccm.

Als matière première wurden verarbeitet:

Gerste No. 1: klein, sehr trocken, aus Esthonien. 70.8 pCt.
Stärke.

» » 2: aus Ungarn, weniger trocken. 63 pCt.

Malz mit 71.3 pCt. Stärke.

Mais mit 64.5 pCt. Stärke.

Die Buchstaben aus der sechsten Colonne bedeuten:

G: Essigsäure, 1 g im Liter.

W: Metaphosphorsäure, 1 g im Liter.

(Siehe Tabelle auf Seite 417)

Eine Reduktionskraft von etwa 95 ccm alkalischer Kupferlösung auf 1 g Stärke entspricht einer nur noch sehr schwachen Violet- oder Rothfärbung durch Jod.

Bei den oben eingehaltenen Versuchsbedingungen kann die rohe Stärke etwas schwierig angegriffen werden. Weit leichter erfolgt die Umwandlung, wenn man eine relativ geringe Menge ungekeimter Gerste auf Stärkekleister einwirken lässt.

Es werden z. B. 8 g unserer Gerste No. 1, 20 ccm Wasser und 7 ccm unserer Lösung G während etwa 2 Stunden auf 30—45° erwärmt.

Ein bei Siedetemperatur bereiteter Stärkekleister, aus 16.3 g Stärke und 300 ccm Wasser, wird auf 60° abgekühlt und mit der lauwarmen Gerstenmaische versetzt. Die Mischung wird sodann noch zwei Stunden auf Verzuckerungstemperatur erhalten.

Die Verflüssigung erfolgt bald. Die Verzuckerung, mit Soxhlet-scher Lösung gemessen, erreicht einen ziemlich hohen Werth: 1 g Stärke = 65 ccm der Titrirflüssigkeit.

Die anfangs vorhandene Stärke beträgt 20 g. Nach der Umwandlung liefert die wässrige Lösung 18 g Extract.

Aehnliche Versuche beschreibt folgende Tabelle:

a bis f: Weizenstärke (88 pCt.) durch unsere Gerste No. 1 und No. 2 umgewandelt.

g bis k: Kartoffelstärke (80.7 pCt.) mit denselben Gerstensorten behandelt.

(Siehe Tabelle auf Seite 418)

| Gerste 1 g | Gerste 2 g | Mais κ | Malz g | Wasser ccm | Säure ccm | Temperatur | | Vorhandene Stärke g | Derer Re- ductionskraft ¹⁾ ccm | 1 g Stärke reducirt ccm |
|---------------|---------------|-----------|-----------|---------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------|
| | | | | | | 40—50° St. | 60—66° St. | | | |
| 15 | — | — | — | 60 | — | 3 | 1 ³ / ₄ | 10.62 | 926 | 87 |
| — | 15 | — | — | 60 | — | 1 | 2 | 9.45 | 752 | 79.5 |
| — | — | — | 15 | 45 | — | 1 | 1 | 10.69 | 1285 | 115.5 |
| 15 | — | — | — | 55 | 5 G | 2 | 7 | 10.62 | 990 | 93 |
| 15 | — | — | — | 55 | 5 G | 1 | 2 | id. | 893 | 84 |
| — | 15 | — | — | 55 | 5 G | 1 | 2 | 9.45 | 778 | 82.5 |
| — | — | 15 | — | 55 | 5 G | 2 | 2 ³ / ₄ | 9.68 | 427 | 44 |
| 10 | — | — | 5 | 60 | — | — | 2 | 10.64 | 1099 | 103.5 |
| 15 | — | — | 0.75 | 60 | — | 5 | 2 | 11.15 | 1111 | 99.5 |
| 15 | — | — | 0.75 | 53 | 5 G 2 W | 5 | 2 | id. | 1149 | 103 |
| 14.25 | — | — | 0.75 | 30 | 5 G | 2 | 2 ¹ / ₄ | 10.62 | 1064 | 100 |
| — | 10 | — | 5 | 60 | — | 1 ¹ / ₂ | 1 ¹ / ₂ | 9.86 | 1058 | 107.5 |
| — | 14.25 | — | 0.75 | 55 | 5 G | 2 | 7 | 9.51 | 1081 | 108.5 |
| 5 | — | 10 | — | 55 | 5 G | 2 | 2 ³ / ₄ | 9.99 | 833 | 83 |
| 4.25 | — | 10 | 0.75 | 45 | — | 1 | 1 ¹ / ₂ | id. | 862 | 86 |
| 4.25 | — | 10 | 0.75 | 41 | 4 G | 1 | 1 ¹ / ₂ | id. | 926 | 92.5 |
| 4.25 | — | 10 | 0.75 | 42 | 3 G | 1 | 3 | id. | 934 | 93.5 |
| 4.25 | — | 10 | 0.75 | 42 | 3 G | 1 | 4 ¹ / ₂ | id. | 985 | 98.5 |
| — | 5 | 10 | — | 45 | — | 1 | 2 ¹ / ₄ | 9.60 | 680 | 71 |
| — | 5 | 10 | — | 41 | 4 G | 1 | 2 ¹ / ₄ | id. | 719 | 75 |
| — | 4.25 | 10 | 0.75 | 45 | — | 1 | 1 ¹ / ₂ | 9.66 | 855 | 88.5 |
| — | 4.25 | 10 | 0.75 | 41 | 4 G | 1 | 1 ¹ / ₂ | id. | 889 | 92 |
| — | 4.25 | 10 | 0.75 | 42 | 3 G | 1 | 3 | id. | 971 | 100.5 |
| — | 4.25 | 10 | 0.75 | 42 | 3 G | 1 | 4 ¹ / ₂ | id. | 1031 | 106.5 |

¹⁾ In Cubikcentimetern alkalischer Kupferlösung ausgedrückt.

| Gerste | Wasser | Lösung | Contact-Dauer | Stärke | Wasser | Auf 60—66° während | Verflüssigung erfolgt nach | Vorhandene Stärke | 1 g Stärke reducirt | Extract |
|-------------|--------|--------|-----------------|--------------------|--------|--------------------|----------------------------|-------------------|---------------------|---------|
| g | ccm | ccm | Std. | g | ccm | Std. | Min. | g | ccm ⁵⁾ | g |
| Gerste 1: 8 | 20 | 7 | 2 ¹⁾ | Weizen 16.3 | 300 | 2 | 15' | 20 | 65 | 18 |
| 8 | 27 | | 2 ¹⁾ | 16.3 | 300 | 2 | schnell | 20 | 63.5 | |
| Gerste 2: 8 | 20 | 7 | 2 ¹⁾ | 17 | 300 | 2 | weniger schnell | 20 | 63.5 | 16.6 |
| 8 | 24 | 3 | 2 ¹⁾ | 17 | 300 | 2 | id. | 20 | 63.5 | 16.7 |
| 8 | 27 | | 2 ¹⁾ | 17 | 300 | 2 | langsam | 20 | 61 | 16.44 |
| Gerste 1: 4 | 20 | 4 | 5 ²⁾ | Kartoffeln 8.88 | 150 | 2 | 7' | 10 | 87.5 | |
| 4 | 20 | 4 | 5 ²⁾ | 8.88 | 150 | 2 | 10' | 10 | 98 | 10 |
| 4 | 20 | 4 | 5 ²⁾ | 8.88 | 80 | 2 | 17' | 10 | 96 | |
| Gerste 2: 4 | 20 | 4 | 5 ²⁾ | 9.27 | 150 | 2 | 30' | 10 | 82 | 9.8 |
| Malz: 3.5 | 20 | | 5 ²⁾ | 9.29 | 150 | 2 | sogleich | 10 | 113 | 10.43 |

¹⁾ Bei etwa 40°.

²⁾ Bei gewöhnlicher Temperatur.

³⁾ Der Stärkekleister wurde bei Siedetemperatur bereitet.

⁴⁾ Um die Bildung von schwierig angreifbaren Klumpen zu vermeiden, wurde nur einen Augenblick auf 65° erhitzt.

⁵⁾ Alkalischer Kupferlösung.

Die unmittelbaren Schlüsse aus meinen Versuchen sind leicht zu ziehen. Als wichtigere Folgerung dürfte ich diese hervorheben: es ist nicht unwahrscheinlich, dass beim Keimungsprocess der Gerste und anderer Samen die Löslichkeit und Fermentkraft eines Theiles der Eiweisskörper durch ähnliche Reactionen bewirkt werde, wie beim Auflösen des Klebers in einer sehr verdünnten Säure.

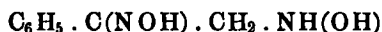
87. H. Strassmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Bromacetophenon.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Im Jahre 1883 untersuchte Schramm¹⁾ im Laboratorium V. Meyer's in Zürich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Mono- und Dibromacetophenon. Aus dem zweiten erhielt er das zu erwartende Phenylglyoxim:



aus dem ersteren dagegen eine Substanz, welche in ihrem Verhalten dem Phenylglyoxim so ähnlich war, dass ein erheblicher Unterschied in ihren Eigenschaften nicht constatirt werden konnte. Obwohl nun Schramm gemäss der zunächst liegenden Annahme dem Körper die Formel:



ertheilt hatte, welche sich von der des Phenylglyoxims nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, so hegte doch V. Meyer von Anfang an die Vermuthung, dass beide Substanzen identisch seien. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath V. Meyer das Studium dieser Reactionen von Neuem aufgenommen und erlaube mir in folgendem kurz meine Resultate anzugeben.

Das als Ausgangsmaterial dienende Mono- und Dibromacetophenon wurde nach der bewährten Vorschrift Staedel's²⁾ leicht in einer Ausbeute von 60—70 pCt. in wohlausgebildeten Krystallen erhalten.

Aus dem Dibromid erhielt Schramm durch 10—12stündiges Erhitzen mit Hydroxylaminlösung nach bekannter Reaction das Phenylglyoxim als weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 152° C., während

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2183.

²⁾ Diese Berichte XIII, 386 und XVI, 22.