

stimmung des Vanadins erfordert, wurde trotz der günstigen Resultate, die Holverscheid erhielt, diese Methode auf ihre Anwendbarkeit erstens nochmals für reine Vanadate und zweitens für Wolframvanadate untersucht. Eine Reihe diesbezüglicher Analysen ergab für beide Fälle die günstigsten Resultate. Ein Zusatz von Phosphorsäure bei wolfram-vanadinsäuren Verbindungen ist unerlässlich, obwohl die Wolframsäure nicht durch die Bromwasserstoffsäure reducirt wird.

In Betreff der Titrationsmethode mittelst Kaliumpermanganat sei noch angeführt, dass ich in Uebereinstimmung mit Rosenheim eine hinreichende Genauigkeit derselben durch mehrere quantitative Versuche feststellte. Eine Reduction der Wolframsäure tritt, wie Rosenheim, irregeleitet durch die violettgraue Farbe der Lösung, annimmt, bei Gegenwart einer grösseren Menge Phosphorsäure durch das Behandeln mit schwefliger Säure nicht ein. Als Beweis hierfür diene neben den quantitativen analytischen Versuchen der Umstand, dass eine Lösung von Vanadintetroxyd, aus der die schweflige Säure völlig entfernt ist, mit Phosphorwolframiaten die schmutzig violette Färbung hervorbringt, deren Veranlassung nach Rosenheim die theilweise erfolgte Reduction der Wolframsäure ¹⁾ sein soll.

Geht nun aus dem Vorhergesagten hervor, dass die Methode keine directen Fehlerquellen in sich schliesst, so erfordert sie immerhin eine grössere Uebung, da der Endpunkt der Reaction, das Auftreten eines schwach rothen Scheines in einer gelben Lösung, nur einem geübten Auge sofort kenntlich ist. Für einen ungeübten Beobachter liegt die Gefahr nahe, überzutitriren, indess differirten selbst bei den zu allererst ausgeführten Bestimmungen die Resultate nicht mehr als um ca. 1 pCt., während nach Friedheim ²⁾ Differenzen bis zu 4 pCt. erhalten werden.

Berlin, im October 1890. Privat-Laboratorium.

498. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Studien über die Stärke.

[I. Mittheilung.]

A) Geschichtliches.

Von den Stoffen, welche die Pflanze in ihrem Körper zu erzeugen vermag, spielt die Stärke eine der wichtigsten Rollen für das Leben der Pflanzen, selbst auch für das der Thiere. Dieser Umstand in Verbindung mit der hohen wirthschaftlichen und technischen Bedeutung dieser Substanz hat viele Chemiker zur Untersuchung derselben ver-

¹⁾ Dissertation, Berlin 1888, S. 20.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 353.

anlasst. Jedoch der dem Amorphismus ähnliche Zustand der Stärke und fast aller ihrer näheren Zersetzungsproducte, sowie ihre organisirte Form und ihre chemisch nicht einheitliche Zusammensetzung, ferner der Mangel an Derivaten, welche zur Bestimmung der Moleculargrösse der Stärkebestandtheile und ihrer Abkömmlinge brauchbar wären, sind die hauptsächlichsten Ursachen, dass über das Wesen der Stärke und ihrer näheren Zersetzungsproducte noch kein endgiltiges Urtheil erreicht worden ist. Wie immer in solchen Fällen mangelt es jedoch an den verschiedensten, sich oft widersprechenden Meinungsäusserungen über diesen Gegenstand durchaus nicht.

Von den zahlreichen Arbeiten, welche sich in das Kapitel der Chemie der Stärke einreihen, können wir hier nur auf diejenigen kurz hinweisen, welche von bemerkenswertheren Resultaten begleitet waren.

Die Bildung von Zucker durch Einwirkung mineralischer Säuren auf Stärke wurde zum erstenmale im Jahre 1811 von Kirchoff¹⁾ beobachtet. Diese Wahrnehmung wurde im darauf folgenden Jahre von Vogel²⁾ erweitert, welcher fand, dass bei der Einwirkung von Säuren auf Stärke neben Zucker auch ein Gummi sich bilde. Auf anderem Wege, nämlich durch Erhitzen, hatten Bouillon-Lagrange und Vauquelin³⁾ 1811 ebenfalls aus Stärke einen gummiähnlichen Körper dargestellt. Man hielt diese als Stärkegummi bezeichnete Substanz anfänglich identisch mit Pflanzengummi, da sie in physikalischer Hinsicht ähnliche Eigenschaften wie dieses zeigte. Erst später wurde diese Ansicht verworfen, als man fand, dass die beiden Körper in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel und gegen polarisirtes Licht wesentliche Unterschiede zeigten. Von grosser Bedeutung war die weitere Beobachtung Kirchoff's⁴⁾, welcher 1814 fand, dass Getreideaufguss, besonders wenn das Getreide vorher dem Keimungsprocess unterworfen wurde, eine ähnliche Wirkung wie Säuren bei Einwirkung auf Stärkekleister hervorbringt, nämlich Gummi aus Stärke bildet.

Die Bildung eines gummiähnlichen Körpers aus Stärke suchte Raspail⁵⁾ durch die Annahme zu erklären, dass das Stärkekorn aus zwei Substanzen sich zusammensetze: aus dem in Wasser löslichen Gummi und aus einer dieses umschliessenden wasserunlöslichen Hülle; indem durch die verschiedenen Agentien die Hülle zerrissen bzw. zerstört wird, tritt das Gummi in Berührung mit Wasser und wird

¹⁾ Schweigger's Journal 4, 108.

²⁾ Schweigger's Journal 5, 80.

³⁾ Bull. Pharm. 3, 54, 395.

⁴⁾ Schweigger's Journal 14, 389.

⁵⁾ Annales des sciences naturelles 6, 334.

gelöst. Diese Ansicht, welche viele Anhänger fand, wurde von Fritzsche¹⁾ mit gewichtigen Gründen bekämpft.

Biot und Persoz²⁾, welche sich der Hypothese Raspail's angeschlossen, gaben dem Stärkegummi den Namen Dextrin auf Grund ihrer Beobachtung, dass die Lösung desselben die Ebene des polarisirten Lichtstrahls stark nach rechts ablenkt.

Auf Grund von Elementaranalysen gab Payen³⁾ 1836 der Stärke und dem Dextrin die Formel $C_6H_{10}O_5$. Er ist der Ansicht, dass die auf verschiedenem Wege erhaltenen Dextrine nur physikalisch von einander verschieden sind.

Eine neue Ansicht über die Bildung von Dextrin und Zucker stellte im Jahre 1860 Musculus⁴⁾ auf. Während bisher angenommen wurde, dass Zucker nicht ein directes Zersetzungsproduct der Stärke sei, sondern erst aus primär gebildetem Dextrin entstehe, behauptete Musculus auf Grund seiner Versuche, dass bei Einwirkung starker Säuren oder von Diastase Dextrin und Zucker nicht in aufeinander folgenden Zersetzungen, sondern beide gleichzeitig gebildet werden. Nach Payen⁵⁾ dagegen besteht die Säure- und Diastasewirkung nicht in einer derartigen Spaltung, sondern in einer gradweisen Umsetzung. Auch Schwarzer⁶⁾, Nägeli⁷⁾, Herzfeld⁸⁾ hielten die Hypothese von Musculus für unrichtig, während Brown, Morris, Heron⁹⁾, O'Sullivan¹⁰⁾ dieselbe zu stützen suchten.

Bei allen Untersuchungen über die Umsetzungen der Stärke nahm man an, dass der durch Einwirkung von Säuren und Diastase auf dieselbe entstehende Zucker Traubenzucker sei. Im Jahre 1847 wies jedoch Dubrunfaut¹¹⁾ nach, dass der durch Wirkung von Diastase entstehende Zucker nicht identisch ist mit Traubenzucker, sondern eine besondere Zuckerart darstelle, welche ein bedeutend höheres optisches Drehungsvermögen besitzt. Er gab ihr den Namen Maltose. Denselben Zucker hatte schon Saussure¹²⁾ 1819 in den Händen gehabt

¹⁾ Poggendorff's Annalen 1834, 129.

²⁾ Ann. chim. phys. [2], 52, 72.

³⁾ Ann. chim. phys. [2], 61, 355; [2] 65, 225.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [3], 60 202. — Compt. rend. 54, 194. — Ann. chim. phys. [4], 6, 177.

⁵⁾ Compt. rend. 53, 1217. — Ann. chim. phys. [4], 4, 286 und [4] 7, 382.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. Neue Folge I, 212.

⁷⁾ Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe 1874, 104.

⁸⁾ Diese Berichte XII, 2120.

⁹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 145 und 231, 72.

¹⁰⁾ Journ. Chem. Soc. [2], 10, 579; [3], 1, 478; [3] 2, 125.

¹¹⁾ Ann. chim. phys. 11, 379.

¹²⁾ Ann. chim. phys. 11, 379.

und einige Eigenschaften beschrieben. Trotz dieser Untersuchungen der Beiden blieb auch fortan noch die Annahme bestehen, dass der durch Malzferment aus Stärke sich bildende Zucker Traubenzucker sei, bis 1873 O'Sullivan¹⁾ und Schulze²⁾ die Unrichtigkeit dieser Annahme wiederholt nachwiesen und die Resultate Dubrunfaut's bestätigten.

Ursprünglich betrachtete man das Dextrin als die einzige zwischen Stärke und Zucker stehende Substanz. Einen zwischen Dextrin und Stärke stehenden Körper stellte Jaquelin 1840 dar, der wohl identisch mit Schulze's 1840 erhaltenem Amidulin war. Aehnliche Substanzen sind Béchamp's lösliche Stärke, Musculus' unlösliches Dextrin und W. Nägeli's Amylodextrin I. Das gewöhnliche Dextrin beschrieb man als einen durch Jod sich nicht färbenden Körper. 1871 entdeckte Griessmeier ein zweites Dextrin, dessen Lösung durch Jod rothgefärbt wird und welches Brucke später als Erythro-dextrin bezeichnete, während das durch Jod sich nicht färbende den Namen Achroodextrin erhielt. Auch dieses wurde im weiteren als nicht einheitliche Substanz erkannt. Ein neues der Maltose nahe- stehendes Dextrin fand Herzfeld 1879 und nannte es Maltodextrin³⁾.

Die Stärke selbst ist als Gemenge zweier isomerer Körper zu betrachten, von denen der eine Granulose genannt, die Hauptmasse bildet, der andere Bestandtheil, die Stärkecellulose, ist beständigerer Natur gegen Zersetzungsmittel und kann daher von der Granulose getrennt werden, indem diese durch Säuren oder Fermente in lösliche Producte verwandelt wird, wobei die Stärkecellulose zurückbleibt. Einen Weg zur Reindarstellung der Granulose giebt es nicht. Da letztere jedoch den Hauptbestandtheil des Stärkekornes bildet, so können fast alle Reactionen der Stärke als die der Granulose betrachtet werden; desshalb wird auch oft der Name Stärke in gleichbedeutendem Sinne mit Granulose gebraucht.

B) Theoretische Betrachtungen.

In der nachfolgend mitgetheilten Untersuchung waren wir bemüht, neues Material zur Beurtheilung der chemischen Natur der Granulose aufzufinden. Zu diesem Zwecke war es vor allem nöthig, die Stellung der Granulose unter den verschiedenen Arten der Kohlenhydrate genauer darzulegen.

Die Kohlenhydrate können, wie im Nachfolgenden ausgeführt wird, in zwei Hauptgruppen eingetheilt werden:

¹⁾ Journ. Chem. Soc. [2], 10, 579, [3], 1, 478, [3], 2, 125.

²⁾ Diese Berichte VII, 1047.

³⁾ Diese Berichte XII, 2120.

I., in die einfachen Zuckerarten, zu welchen die Triosen, Tetrosen, Pentosen u. s. w. gehören;

II., in die zusammengesetzten oder höheren Zuckerarten, deren bekannteste Glieder der Rohr- und Milchzucker sind.

Der charakteristische Unterschied dieser beiden Hauptgruppen besteht darin, dass die Glieder der zweiten durch Einwirkung starker Säuren in die Zucker der ersten Gruppe übergeführt werden.

Die zusammengesetzten Zuckerarten können wir wieder in zwei Hauptklassen unterscheiden:

A) in solche, welche noch eine Aldehyd- oder Ketongruppe, also allgemein eine Carbonylgruppe $C=O$ enthalten; dazu gehört beispielsweise der Milchzucker.

B) in solche, bei welchen dieses nicht mehr der Fall ist, wozu u. a. der Rohrzucker zu zählen ist.

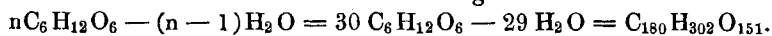
Die Verschiedenheit dieser beiden Klassen in Bezug auf ihre chemische Constitution drückt sich durch verschiedene charakteristische Reactionen aus, durch welche es leicht ist, zu entscheiden, ob eine zusammengesetzte Zuckerart zu der einen oder anderen Klasse zu zählen ist. Diese hauptsächlichsten Reactionen sind folgende: Verdünnte Alkalilauge wirkt beim Erwärmen auf eine Zuckerart der ersten Klasse zersetzend bezw. zerstörend ein, was sich durch Gelb- und Braunfärbung und durch schliessliche Bildung von Huminkörpern zu erkennen giebt; die zusammengesetzten Zuckerarten der zweiten Klasse werden unter denselben Verhältnissen nicht zersetzt. Ferner bewirken die Glieder der ersten Klasse beim Kochen mit Fehling'scher Lösung Reduction der Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul, die Zuckerarten der zweiten Klasse dagegen nicht. Endlich ist noch hervorzuheben, dass die Zuckerarten der ersten Klasse mit Phenylhydrazin Verbindungen bilden, welche wichtige Eigenschaft diejenigen der zweiten Klasse nicht besitzen.

Dass die Granulose zu den zusammengesetzten Kohlenhydraten gehört, folgt aus der längst bekannten Thatsache, dass sie durch Säuren in Traubenzucker übergeführt werden kann. Aus ihrem weiteren Verhalten geht hervor, dass sie zu derjenigen Klasse der zusammengesetzten Kohlenhydrate zu zählen ist, welche keine Carbonylgruppe besitzen; denn Stärke wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge nicht zersetzt, sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht und bildet keine Verbindung mit Phenylhydrazin.

Fast von allen zusammengesetzten Zuckerarten, welche in Krystallform erhalten wurden, sind jetzt die Moleculargrößen bestimmt. Auf Grund derselben können wir diese Zucker durch Zusammentritt von einfachen Zuckerarten unter Wasseraustritt entstanden denken. Maltose, Milchzucker, Rohrzucker u. s. w. besitzen demnach die Zusammensetzung $2 C_6H_{12}O_6 - H_2O$; Melitose und Melecitose sind ge-

bildet aus $3 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - 2 \text{H}_2\text{O}$. Wir können demnach die Zusammensetzung aller dieser bei der Hydrolyse Hexosen bildenden Zuckerarten durch die allgemeine Formel ausdrücken: $n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - (n - 1)\text{H}_2\text{O}$.

Diese Formel stimmt ohne Ausnahme mit allen auf experimentellem Wege gefundenen und begründeten Formeln der höheren Zuckerarten überein, so dass wir dieselbe auch auf solche Körper in Anwendung bringen dürfen, die sich auf Grund der allgemeinen Reactionen denjenigen Kohlenhydraten zugehörig erweisen, welche bei Einwirkung von Säuren einfache Zucker von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ liefern. Dazu gehört, wie schon bemerkt, die Granulose. Der einfachste Ausdruck der Ergebnisse zahlreicher Elementaranalysen ist die Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Aus dem Verhalten der Stärke geht hervor, dass die thatsächliche Moleculargrösse eine viel höhere ist. Es haben daher u. a. Brown und Morris¹⁾ vermuthungsweise die Formel $\text{C}_{180}\text{H}_{300}\text{O}_{150}$ aufgestellt. Würde das Granulosemolekül wirklich 180 Kohlenstoffatome enthalten, so wäre seine wahrscheinlichste Moleculargrösse:



In welcher Weise die Glucosegruppen der zusammengesetzten Zuckerarten mit einander verbunden sind, darüber sind bis jetzt nur Vermuthungen geäußert worden. Wir wollen hier nur an die von Tollens²⁾ und E. Fischer³⁾ aufgestellten Formeln erinnern.

Wir haben schon früher zwei Bindungsarten unterschieden. Bei der einen ist die Carbonylgruppe eines einfachen Zuckers durch Bindung mit Carbinolgruppen eines zweiten verschwunden, während die Carbonylgruppe dieser zweiten Glucose unverändert blieb. Diese Bindungsweise müssen wir bei allen zusammengesetzten Zuckerarten der Gruppe A annehmen, also z. B. bei dem Milchzucker. Diese Verkettung zweier einfachen Zucker haben wir als milchzuckerartige Bindung bezeichnet. Wir wollen sie von nun an mit dem allgemeinen Ausdruck Monocarbonylbindung bezeichnen.

Die zweite Bindungsart, nach welcher zwei Glucosen zusammen treten können, haben wir als rohrzuckerartige bezeichnet. Bei dieser sind beide Carbonylgruppen von zwei verbundenen Glucosen als solche verschwunden, weshalb die dazu gehörigen Zuckerarten nicht mehr Fehling'sche Lösung reduciren, nicht mehr mit Phenylhydrazin reagiren u. s. w. Wir geben dieser Verkettung in folgendem den Namen Dicarbonylbindung.

Um keine der aufgestellten Hypothesen über die Bindungsart der Glucosereste benutzen zu müssen und um die Schreibweise der oft umfangreichen Formeln einfacher zu gestalten, bezeichnen wir im

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 125.

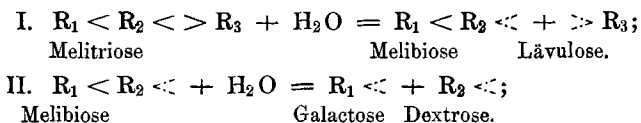
²⁾ Diese Berichte XVI, 921.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2633.

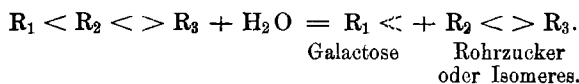
Folgenden die Glucosen und Glucosereste mit R, R_1, R_2 u. s. w. und verbinden dieselben durch Zeichen $<$ in der Weise, dass durch die Stellung derselben leicht zu erkennen ist, ob die Formel einen Zucker mit Mono- oder Dicarboxylbindung bezeichnen soll. Vorhandene unveränderte Carbonylgruppen seien durch das Zeichen $<<$ ausgedrückt.

Demnach bezeichnen wir die Glucosen $C_6H_{12}O_6$ mit $R << \text{ bez. } >> R$; die Formeln des Milchzuckers, der Maltose u. s. w. von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ drücken wir aus: $R_1 < R_2 <<$, die des Rohrzuckers u. s. w. von derselben Molecularzusammensetzung: $R_1 < > R_2$; die Formel der Melitriose ist demnach nach unsern früheren Resultaten: $R_1 < R_2 < > R_3$.

Diese Formeln drücken nicht die Moleculargrösse in genauer Zahlenangabe aus; nach oben entwickelter allgemeiner Formel: $n C_6 H_{12} O_6 - (n - 1) H_2 O$ ist dieselbe jedoch im einzelnen Falle leicht festzustellen. Mittelst dieser Formelzeichen drückt sich z. B. die in zwei Phasen verlaufende Hydrolyse der Melitriose folgendermaassen aus:



Es lässt sich aus dieser Art von Melitrioseformeln noch eine zweite Art partieller Hydrolyse ableiten, nämlich:



Diese Art von Hydrolyse ist aber deswegen unausführbar, weil bei hydrolysirenden Eingriffen immer zuerst die schwächere Dicarboxylbindung gelöst wird.

Führen wir diese Betrachtungen auch für solche Kohlenhydrate weiter aus, die aus mehr als drei Glucosegruppen gebildet sind, so kommen wir zu folgenden Schlussfolgerungen:

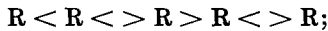
Zuckerarten, deren Glucosereste ausschliesslich durch Monocarboxylbindungen verkettet sind, besitzen noch eine reactionsfähige Carbonylgruppe. Die Formel einer derartigen Verbindung wäre z. B.:



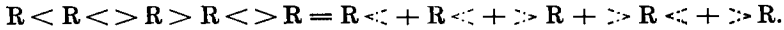
Es müssen also solche Zuckerarten, welche keine Carbonylgruppen mehr enthalten, ausser Monocarboxylverbindungen auch eine Dicarboxylverbindung enthalten. Ein derartiges Kohlenhydrat kann durch folgendes Formelbild veranschaulicht werden:



Mehr als eine Dicarbonylverbindung kann das Molekül eines höheren Kohlenhydrates nicht besitzen; folgende Verbindung z. B.:

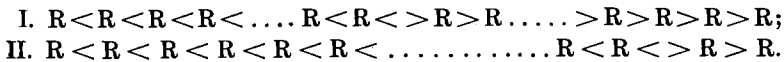


könnte nie als eine in der Natur vorkommende Zuckerart betrachtet werden; denn bei vollständiger Hydrolyse würde entstehen:



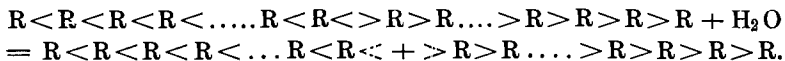
Unter den Producten wäre also ein Körper $>>R<<$, d. h. eine Glucose, welche zwei Carbonylgruppen besitzen würde. Eine derartige Verbindung ist aber als Hydrolyseproduct eines Kohlenhydrats noch nie beobachtet worden.

Wenden wir nun diese Schlussfolgerungen auf die Granulose an. Das Molekül derselben besteht aus einer noch nicht bekannten Anzahl von Glucosegruppen, die mittelst Monocarbonyl- und, da den Reactionen zufolge die Granulose keine freie Carbonylgruppe besitzt, auch mittelst einer Dicarbonylbindung verknüpft sein müssen. Von den vielen denkbaren Formeln sind folgende zwei die Grenzfälle:



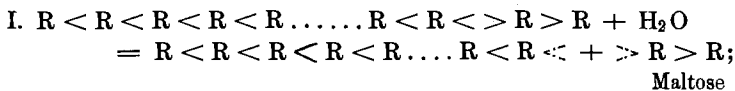
Im ersteren Falle nimmt also die Dicarbonylbindung eine die Formel symmetrisch theilende Mittelstellung ein, im zweiten Falle eine Seitenstellung.

Schliesst man sich der Ansicht an, dass bei der Hydrolyse der Stärke zunächst nur Dextrine und dann aus diesen Zucker entsteht, so wird die Zersetzung in der wahrscheinlichsten Form durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

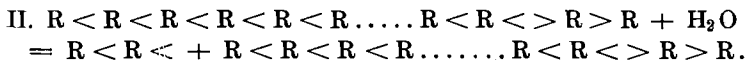


Wie die Formeln zeigen, würden die Producte Carbonylverbindungen sein, sie müssten also Aldehydnatur besitzen und zur Klasse A der zusammengesetzten Kohlenhydrate gehören.

Wenn man sich dagegen für die Hypothese entscheidet, dass Dextrine und Zucker gleichzeitige Producte der Hydrolyse sind, so würde die erste Phase des Vorganges durch die eine oder andere der folgenden Gleichungen Ausdruck finden können:



oder



Es würde also im ersteren Falle zunächst neben Maltose ein Dextrin mit Aldehydnatur entstehen, im anderen Falle Maltose und ein Dextrin ohne Carbonylgruppe.

Es ist über die Natur der Stärkehydrolyse nicht soviel Thatsächliches bekannt, um von den vielen möglichen Formelgleichungen die wirklich zutreffende herauszufinden. So ist insbesondere über die Natur der Dextrine noch kein endgiltiges Resultat erreicht. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, den Process der Zersetzung der Stärke durch Säuren und Diastase, der bereits oft der Gegenstand chemischer Forschung gewesen ist, einem wiederholten Studium zu unterwerfen. Im Folgenden erlauben wir uns, die bis jetzt erreichten Resultate mitzutheilen.

C) Ueber die Natur der Dextrine.

Zur Untersuchung benutzten wir zunächst Dextrin, welches als Dextrin puriss. (alc. praec.) von den Fabriken bezogen werden kann. Trotz des versprechenden Namens erhielten wir dieses Präparat nie frei von Glucose, denn eine Prüfung mit essigsauerm Phenylhydrazin ergab stets ziemliche Mengen des Phenylglucosazons.

Die Reinigung des Handelsdextrins kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Wir haben es durch Fällung mit Alkohol, durch Dialyse (Osmose) und durch Gährung von Zucker zu befreien gesucht.

Auf ersterem Wege haben wir Dextrin durch dreimaliges Füllen mit Alkohol so rein erhalten, dass es mit essigsauerm Phenylhydrazin keine Abscheidung eines in Wasser bezw. in Dextrinlösung unlöslichen Osazones gab. Wird dann die Fällung noch 2 — 3 Mal wiederholt, so kann das Dextrin als zuckerfrei betrachtet werden. Bei der Fällung ist zu beachten, dass der Alkoholgehalt des Gemisches der Dextrinlösung mit Alkohol nicht über 85 pCt. beträgt.

Es ist von verschiedenen Seiten behauptet worden, dass durch Füllen mit Alkohol ein zuckerfreies Dextrin überhaupt nicht erhalten werden könne¹⁾, da das gefällte Dextrin in Folge von Molecularattraction stets Zucker zurückhalte. Dieser Irrthum rührt zweifelsohne daher, dass man zum Nachweis des Zuckers Fehling'sche Lösung benutzte und annahm, dass durch Dextrin keine Reduction erfolge. Fehling'sche Lösung wird jedoch, wie schon von anderen behauptet durch Dextrin reducirt. Die Ursache dieser Reducionsfähigkeit wird im Verlaufe dieser Mittheilungen klar werden.

Die Entzuckerung des Dextrins kann ferner durch Dialyse erreicht werden. Zu diesem Behufe bedienen wir uns folgender ein-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 231, 76 u. ff.

fachen Vorrichtung, die der Eine von uns seit vielen Jahren mit besten Erfolgen zur Reinigung verschiedener Producte benutzt.

Um einen Blechring wird Pergamentpapier¹⁾, das vorher durch Einlegen in Wasser schmiegsam gemacht worden ist, so befestigt, dass es einen Sack bildet. Man schiebt zu diesem Zwecke den Blechring über ein Becherglas, legt um dieses das Papier und befestigt es mittelst eines Bindfadens auf dem Ring, worauf das Becherglas wieder herausgeschoben wird. Den so erhaltenen Pergamentsack hängt man in eine auf einem Ringständer ruhende umgestürzte Glasglocke, welche am Boden eine Öffnung besitzt, durch die ein Glasrohr mit daran gefügtem Schlauch geführt wird. Durch Heben oder Senken des letzteren wird der Abfluss von Flüssigkeit verhindert oder herbeigeführt. Das der Osmose zu unterwerfende Dextrin wird in wenig Wasser zu einem dicken Syrup gelöst und damit der Sack auf ungefähr ein Viertel gefüllt; in die Glocke wird erwärmtes Wasser bis zum gleichen Niveau mit der Dextrinlösung gegossen und durch Nachgiessen während der Dialysirung darauf erhalten. Nach etwa 10 Stunden wird die Glocke entleert und wieder von Neuem mit destillirtem Wasser gefüllt. Nach abermaliger zehnstündiger Dauer der Osmose zeigt der nicht diffundirte Theil mittelst der Hydrazinprobe keinen Zucker mehr an. Er wird auf dem Wasserbade wieder concentrirt und dann noch 1 — 2 Mal auf oben angegebene Weise mit Alkohol gefällt.

Zur Entzuckerung des Dextrins ist auch die Gärung vorgeschlagen und angewandt worden. Es ist uns aber nicht gelungen, die Dextrinlösung auf diesem Wege vollkommen zuckerfrei zu erhalten; wir erhielten nach der Gärung mit essigsauerm Phenylhydrazin stets noch ein in heissem Wasser lösliches, in kaltem schwerlösliches Osazon in geringer Menge. Daher ist das Gärungsverfahren nicht empfehlenswerth.

Das zuckerfreie Dextrin ist, wie durch frühere Untersuchungen festgestellt ist, sicher kein einheitlicher Körper. Ein Weg zur Trennung der einzelnen Glieder des Gemenges ist nicht bekannt. Selbst wenn durch partielle und wiederholte Fällung mittelst Alkohol eine Trennung möglich wäre, so ist auf diese Weise das Ziel dennoch nicht zu erreichen, da wir für die einzelnen Gemengtheile keine Eigenschaften oder Reactionen kennen, mittelst welcher der Nachweis für die chemische Reinheit der einzelnen Bestandtheile möglich wäre.

Das aus dem Handelsdextrin dargestellte zuckerfreie Dextrin wird durch Erhitzen mit Kalilauge gelb und braun gefärbt und es reducirt deutlich alkalische Kupferlösung. Diese beiden Reactionen sind charakteristisch für die Kohlenhydrate der Gruppe A, zu welchen alle

¹⁾ Dasselbe wird jetzt in vorzüglicher Qualität für das Osmose-Verfahren den Zuckerfabriken geliefert.

diejenigen zu zählen sind, welche eine Carbonylgruppe besitzen. Man darf also schliessen, dass auch das Dextrin entweder ganz oder theilweise aus solchen Kohlenhydraten besteht. Das Verhalten des Dextrins zu Phenylhydrazin bestätigt die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung und führt ferner zu dem Resultate, dass es Kohlenhydrate der anderen Klasse nicht enthält.

Digeriren wir nämlich festes Dextrin mit überschüssigem Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur, so wird in wenigen Stunden ein grosser Theil des Dextrins gelöst, während der Rest im Verlauf von einem oder zwei Tagen ebenfalls vollständig in Lösung geht. Lassen wir diese Lösung in starken Alkohol unter Umschütteln des letzteren einträufeln, so erhält man einen rein-weissen Niederschlag, welcher auf dem Filter mittelst Alkohol und Aether zur Befreiung von Phenylhydrazin vollständig ausgewaschen und dann im Vacuum oder bei 100° getrocknet, ein blendend weisses, sehr feines und daher leicht zerstäubendes Pulver darstellt, das am Lichte nach einigen Tagen eine schwach gelbe Farbe annimmt. Es löst sich ebenso leicht wie Dextrin in Wasser und wird durch abermalige Fällung der concentrirten wässrigen Lösung mittelst starken Alkohols in reinem Zustande erhalten.

Es würde allen Erfahrungen über Lösungen von Körpern widersprechen, wenn man annehmen würde, dass das Dextrin mit Phenylhydrazin nur eine physikalische Lösung bildet. Es giebt nur sehr wenige und nur sehr sauerstoffreiche Lösungsmittel für das ebenfalls sauerstoffreiche Dextrin. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, dass das Dextrin als solches sich in Phenylhydrazin löst.

In der That zeigte eine Probe des aus der Lösung gefällten Körpers durch die qualitativen Prüfungen deutlich einen Gehalt an Stickstoff an, während das verwendete Dextrin stickstofffrei war. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs ergab folgende Resultate:

0.6970 g gaben bei $t = 18^{\circ}$ und Bar. 770.5 mm, 5.9 ccm Stickstoff, entsprechend 0.99 pCt. Stickstoff.

0.6972 g gaben bei $t = 15.5^{\circ}$ und Bar. 769.8 mm, 6.0 ccm Stickstoff, entsprechend 1.06 pCt. Stickstoff.

Die Verbindungen, welche die Dextrine mit Phenylhydrazin bilden, werden voraussichtlich eine ähnliche Constitution besitzen, wie diejenigen, welche die Base mit den bekannteren die Carbonylgruppe enthaltenden Zuckerarten z. B. Glucose, Maltose u. s. w., bildet. Wie bei diesen, so wird auch bei den Dextrinen die Stelle eines vorhandenen Carbonylsauerstoffes durch die 2-werthige Gruppe $=\text{NNHC}_6\text{H}_5$ ersetzt werden, indem gleichzeitig Wasser entsteht.

Aus folgendem Versuch ergibt sich, dass der aus der Lösung des Dextrins in Phenylhydrazin gefällte Körper, welcher natürlich wie

das Dextrin selbst kein einheitlicher Körper ist, sich den bekannten Hydrazinen der weniger hochmolecularen Zuckerarten an die Seite stellt.

5 g vollkommen getrocknetes Dextrinphenylhydrazin wird — nach Vorschrift E. Fischer's für die Zersetzung des Glucosephenylhydrazins ¹⁾ — portionenweise in 20 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 eingetragen, wobei es sich beim Umschütteln leicht zu einer rothgefärbten Flüssigkeit löst. Nach halbstündigem Stehen, wobei eine Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin nicht beobachtet wurde, wird die Lösung auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, mit kohlsaurem Bleioxyd neutralisirt, das Filtrat mit Barytwasser alkalisch gemacht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abscheiden des rothgefärbten Aethers mittelst Scheidetrichter wird derselbe abdestillirt und dadurch als Rückstand in geringer Menge ein rothgefärbtes Oel gewonnen. Dass dasselbe der Hauptsache nach aus Phenylhydrazin besteht, wird durch das Verhalten des Oeles gegen Fehling'sche Lösung bewiesen, welche durch dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit unter Gasentwicklung zu Kupferoxydul reducirt wird.

Das Dextrinphenylhydrazin verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Dextrin selbst. Speichel und Diastase wirken saccharificirend. Durch Jod wird es wie das ursprüngliche Dextrin roth gefärbt. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt.

Da die Dextrine bei vollständiger Hydrolyse nur Glucose bilden, welche Aldehydnatur besitzt, so kann die Carbonylgruppe der Dextrine ebenfalls nur einer Aldehydgruppe angehören. Die Sauerstoffatome der Dextrine sind also dreierlei Art:

a) solche, von welchen jedes mit einer Affinität an ein Kohlenstoffatom, mit der zweiten an ein Wasserstoffatom gebunden ist: Hydroxylsauerstoffatome; b) solche, welche die Bindungen zwischen den die Dextrine zusammensetzenden Glucosegruppen vermitteln, von denen also jedes mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist: Bindungssauerstoffatome; c) das Aldehydsauerstoffatom, welches mit beiden Verwandtschaftseinheiten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

Da das zur Darstellung des Dextrinphenylhydrazins verwendete Dextrin kein einheitlicher Körper ist, so kann auch aus dem gefundenen Stickstoffgehalt keine Formel aufgestellt werden. Immerhin wird aus dem analytischen Befunde einiges Licht über die Moleculargrösse dieser Körper verbreitet und wir setzen daher hier die gefundene Stickstoffmenge mit nach der Theorie berechneten Mengen vergleichsweise zusammen. Die theoretischen Dextrinformeln sind nach dem Ausdrucke

¹⁾ Diese Berichte XXII, 366.

$x\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - (x-1)\text{H}_2\text{O}$ aufgestellt und die entsprechenden Dextrinphenylhydrazine durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch die Gruppe $=\text{NNH C}_6\text{H}_5$ gebildet.

Gefundene mittlere Stickstoffmenge: 1.02 pCt.

Für die Formel

$\text{C}_{84}\text{H}_{142}\text{O}_{70}$	$\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$	berechnet sich die Stickstoffmenge:	1.18	pCt.
$\text{C}_{96}\text{H}_{162}\text{O}_{80}$	$\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$	»	»	» 1.04 »
$\text{C}_{108}\text{H}_{182}\text{O}_{90}$	$\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$	»	»	» 0.93 »
$\text{C}_{120}\text{H}_{202}\text{O}_{100}$	$\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$	»	»	» 0.84 »

Es lässt sich voraussehen, dass das Dextrinphenylhydrazin bzw. die Dextrine selbst, nach Analogie mit den einfacheren Zuckerarten Osazone bilden werden. Wir haben diese Vermuthung in folgender Weise geprüft.

Dextrin oder Dextrinphenylhydrazin wird in ungefähr der fünf-fachen Menge Wasser gelöst, mit der dem Gewichte der gelösten Substanz entsprechenden Menge Phenylhydrazin versetzt und nur soviel Essigsäure zugefügt als zur Neutralisation der Base nöthig ist. Diese Mischung erhitzt man auf dem Wasserbade ca. 2 Stunden lang. Hierauf wird die Reactionsmasse in starken Alkohol gegossen, wobei sich ein hellgelb gefärbter Niederschlag bildet, welcher nach vollständigem Auswaschen mittelst Alkohol und Aether in wenig Wasser gelöst und wiederholt mit Alkohol gefällt wird.

0.5184 g lieferten bei 744⁰ Barom. und 15⁰ C. ein Volumen von 7.4 ccm Stickstoff entsprechend 1.63 pCt. Stickstoff.

Die gefällte Substanz unterscheidet sich also sowohl durch die hellgelbe Farbe als auch durch den höheren Stickstoffgehalt von dem Dextrinphenylhydrazin. Diese beiden Eigenschaften deuten darauf hin, dass das Dextrin bzw. Dextrinphenylhydrazin in das Osazon sich verwandelt hat. Dieser Schluss wird dadurch bestätigt, dass es leicht gelingt, Ammoniak und Anilin unter den Einwirkungsproducten des essigsauren Phenylhydrazins auf Dextrin oder dessen Hydrazin nachzuweisen ¹⁾.

In Wasser löst sich das vermuthliche gelbe Osazon des Dextrins etwas langsamer als das Dextrinphenylhydrazin. Diese Löslichkeit in Wasser unterscheidet den Körper von den bis jetzt bekannten Osazonen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser unlöslich sind. Während jedoch die Osazone der einfachen Zuckerarten, wie z. B. das Phenylglucasazon in kaltem und heissem Wasser unlöslich sind, lösen sich die Osazone der zusammengesetzten Zuckerarten von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ schon ziemlich leicht in heissem Wasser. Es ist daher

¹⁾ s. E. Fischer, diese Berichte XX, 821.

nicht auffallend, dass Osazone von bedeutend höher molecularen Kohlenhydraten auch in Wasser von gewöhnlicher Temperatur sich lösen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Osazons aus Dextrinphenylhydrazin die vollkommene Umwandlung des letzteren in ersteres stattfindet. Das durch Alkohol gefällte Osazon wird daher auch unverändertes Dextrinphenylhydrazin beigemischt enthalten, welches von dem Osazon nicht zu trennen ist. Diese Vermuthung wird durch unsere Beobachtung unterstützt, dass bei verschieden langer Einwirkungsdauer des essigsauren Phenylhydrazins auf Dextrine Producte entstehen, deren Stickstoffmengen um 0.2 bis 0.6 pCt. verschieden sind; wir fanden den Stickstoffgehalt um so höher, je grösser die Einwirkungszeit war. Deshalb halten wir es nicht für zulässig, den gefundenen Stickstoffgehalt der Osazone zu dem der Dextrinphenylhydrazine quantitativ in Beziehung zu setzen. Für die Untersuchung der Dextrine und anderer höherer Kohlenhydrate sind daher mehr die Hydrazine als die Osazone geeignet.

Die Dextrine äussern ihren Aldehydcharakter auch im Verhalten gegen Reductions- und Oxydationsmittel.

Wird eine circa achtprocentige wässrige Dextrinlösung in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt, indem dasselbe von Zeit zu Zeit in kleinen Stücken der in schüttelnder Bewegung erhaltenen Lösung zugesetzt und die Entstehung freien Alkalis durch öfteren Zusatz kleiner Mengen von 50procentiger Essigsäure möglichst vermieden wird, so reducirt die Lösung, nachdem sie in dieser Weise einige Tage lang behandelt wurde, alkalische Kupferlösung auch nach längerem Erhitzen nicht mehr. Durch Fällen der schwach sauren Lösung mittelst Alkohol und durch öfter wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederfällung mit Alkohol wird schliesslich ein völlig weisses, fast aschefreies Product erhalten, das nun Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt, durch Erhitzen mit Kalilauge nicht mehr gelb gefärbt wird und in Phenylhydrazin selbst bei Erwärmung unlöslich ist. Aus der Darstellungsweise und aus diesen Reactionen folgt, dass das reducirte Dextrin, welches wir Dextrin nennen wollen, an Stelle der Aldehydgruppe des Dextrins eine Alkoholgruppe enthält. Durch Einwirkung starker Säuren auf Dextrinlösung entsteht eine Flüssigkeit, welche stark reducirend auf Fehling'sche Lösung wirkt. In ähnlicher Weise wirkt Diastase.

Die Ueberführung der Aldehydgruppe des Dextrins in die Carboxylgruppe haben wir in folgender Weise versucht. 8procentige Dextrinlösung wird unter Abkühlung mit einigen Tropfen Brom versetzt und bis zum Verschwinden des Broms, was nach sechs bis zwölf Stunden eintritt, öfters durchgeschüttelt; dann setzt man abermals einige Tropfen zu; ist auch dieses verschwunden, d. h. in Bromwasserstoffsäure übergeführt, so wird zur Entfernung dieser Säure das

Dextrin mittelst Alkohol gefällt, dann wieder in Wasser gelöst und wiederholt in der angegebenen Weise mit Brom behandelt. Auf diese Weise wird die Oxydation fortgesetzt bis das Dextrin die Eigenschaft, alkalische Kupferlösung zu reduciren, vollständig verloren hat. Das oxydirte Dextrin wird dann mit starkem Alkohol gefällt und durch Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Es stellt nach dem Trocknen ein rein weisses, aschefreies Pulver dar, dessen Lösung Lakmuspapier deutlich röthet und kohlen-sauren Kalk beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Durch Bleiessig und Kalkwasser tritt keine Fällung ein. Das Pulver wird durch Phenylhydrazin gelöst. Während es für sich Fehling'sche Lösung nicht reducirt, tritt starke Reduction ein, wenn es vorher mit einer Mineralsäure erhitzt wurde. Auch Diastase wirkt hydrolytisch.

Die Fähigkeit der Dextrine, durch Brom in der Kälte und verhältnissmässig leicht in Producte überzugehen, welche die Eigenschaften von Säuren zeigen, ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von Aldehydgruppen in den Dextrinmolekülen. Zum genaueren Studium dieser Säuren, welche sich wahrscheinlich auch zur Bestimmung der Moleculargrösse der Dextrine eignen werden, ebenso zum Studium der anderen Derivate werden wir von einem besser definirten Dextrin als es das des Handels ist, auszugehen suchen.

Während Dextrin der Einwirkung von Reductionsmitteln unseres Wissens früher noch nie unterworfen worden ist, hat man dasselbe öfters mit Oxydationsmitteln behandelt. Diese Behandlung hatte jedoch nur den Zweck, den auf Grund seiner Reductionsfähigkeit vermutheten Zuckergehalt zu zerstören, wobei angenommen wurde, dass Dextrin sich nicht verändere. So will Bondoneau¹⁾ zuckerfreies, nicht reducirendes Dextrin durch Kochen der Lösung des unreinen Dextrins mit Kupferchlorid und Natronlauge erhalten haben. Wiley²⁾ benutzt alkalische Cyanquecksilberlösung, um Glucose und Maltose zu zerstören und bestimmt nach dieser Behandlung auf optischem Wege das Dextrin. Dasselbe Reagens wenden Brown und Morris³⁾ zur Darstellung von nicht reducirendem Dextrin an. In allen diesen Fällen war jedoch die Annahme irrig, dass sich das Dextrin gegen die genannten Oxydationsmittel beständig verhält; die nach obigen Methoden erhaltenen Dextrine reducirten eben deshalb nicht mehr Fehling'sche Lösung, weil durch die Oxydationsmittel die Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wurde.

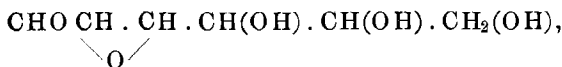
1) Wagner's Jahresbericht.

2) Chem. News 46, 175.

3) Ann. Chem. Pharm. 231, 109.

Vor Kurzem hat C. J. Lintner¹⁾ eine Mittheilung veröffentlicht, nach welcher er durch Oxydation der Stärke mittelst Kaliumpermanganat zu säureartigen Producten gelangt ist, die sich durch ihre Fällbarkeit durch Bleiessig von den durch Oxydation mittelst Brom erhaltenen Säuren unterscheiden.

Durch den Nachweis der Aldehydnatur der Dextrine ist die alte Streitfrage, ob reines Dextrin alkalische Kupferlösung reducire, entschieden²⁾. Von allen Denjenigen jedoch, welche annahmen, dass die Dextrine Fehling'sche Lösung reduciren, hat Keiner die Vermuthung geäußert, dass diese Eigenschaft durch eine Carbonylgruppe bedingt sei; man glaubte, dass die Dextrine durch das Seignettesalz oder durch das Alkali der Fehling'schen Lösung oder aus irgend einem Grunde eine Zersetzung erleiden, die von Zuckerbildung begleitet ist, und dass durch den gebildeten Zucker die Reduction bewirkt werde. Nur Fittig hat in seiner Abhandlung über die Constitution der sogen. Kohlenhydrate für das Dextrin unter andern Speculationen die Formel in Betracht gezogen:



welche sich zwar von der wirklichen Moleculargröße entfernt, aber der Aldehydnatur Ausdruck verleiht.

Im weiteren Verlaufe unserer Arbeiten beabsichtigen wir zu versuchen, Dextrine in möglichst einheitlicher Form darzustellen, um ihre Moleculargröße bestimmen zu können; ferner sei versucht, die einzelnen Phasen der Stärkehydrolyse festzuhalten und ihre Producte zu untersuchen. Als Endproduct der Hydrolyse ist bis jetzt nur Glucose gefunden worden. Auch wir haben bei genügend langer Einwirkung starker Säuren auf Stärke nur diesen Zucker nachweisen können. Der Stärkezucker des Handels dagegen enthält neben Glucose in geringer Menge einen dextrinartigen Körper, der durch Vergährung der Glucose von dieser getrennt werden kann. Aus diesem unvergährbaren Bestandtheil des käuflichen Traubenzuckers haben wir mit essigsauerm Phenylhydrazin ein Osazon erhalten, durch dessen Analyse das Vorhandensein eines Zuckers von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ nachgewiesen wurde. Ueber dieses Isomere der Maltose, welches wahrscheinlich aus der Stärkecellulose entsteht, und über andere Untersuchungsergebnisse hoffen wir bald berichten zu können.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 546.

²⁾ Siehe darüber Journ. f. pr. Chem. [2] 103, 73.