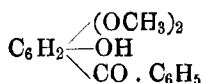


Das Methylhydrocotoïn ist in Aether und heissem Alkohol leichtlöslich, in Wasser und Aetzkalkalien dagegen unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt es nur eine hellgelbe Färbung.

Wir wollen ferner noch kurz angeben, dass das Hydrocotoïn, welches durch siedende Alkalien in wässriger und alkoholischer Lösung nicht zersetzt wird, der Einwirkung des alkoholischen Kali beim Erhitzen im Rohr nicht widersteht. Es wird dabei wahrscheinlich in Benzoësäure und einen phenolartigen Körper gespalten, dessen weitere Untersuchung wichtige Aufschlüsse über die Constitution des Hydrocotoïns abgeben dürfte.

Zum Schlusse sei uns noch gestattet zu bemerken, dass, wenn man die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über Hydrocotoïn überblickt, man nicht umhin kann, die Vermuthung auszusprechen, dass demselben die folgende Constitutionsformel



zukommt, die wir natürlich nur mit dem grössten Vorbehalt mittheilen möchten. Nach dieser Auffassung wäre das Hydrocotoïn ein ketonartiger Körper, und die weitere Untersuchung wird, wir wir hoffen, alsbald den experimentellen Beweis dafür erbringen.

Bologna. Chemisches Universitätslaboratorium, 25. Januar 1891.

**53. C. Scheibler und H. Mittelmeier:  
Studien über die Stärke. II. Ueber das Gallisin und dessen  
Entstehungsweise.**

(Eingegangen am 29. Januar.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte <sup>1)</sup> ist eine Mittheilung von E. Fischer, über die Synthese einer neuen Glucobiose enthalten, wodurch wir veranlasst sind, jetzt schon über ähnliche Beobachtungen, welche wir gleichzeitig mit E. Fischer gemacht haben, zu berichten.

In unserer letzten Mittheilung <sup>2)</sup> wurde erwähnt, dass wir auch die unvergärbaren Bestandtheile des Stärkezuckers in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben. Diese nicht vergärenden Substanzen werden erhalten, indem der Stärkezucker des Handels in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2, 3687.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2, 3060.

ungefähr der zehnfachen Menge Wasser gelöst, dann durch kräftige Hefe die vorhandene Glucose vollständig zerstört und darauf das Filtrat zum Syrup eingedampft wird.

Ueber diesen Körper, welchen Cobenzl und C. Schmitt Gallisin benannt haben, liegen eine ziemliche Anzahl von Veröffentlichungen vor, die aber weniger Aufklärung über seine chemische Zusammensetzung bringen, sondern sich mehr mit dem analytischen Nachweis und mit seiner Wirkung auf den menschlichen Organismus beschäftigen.

Anthon <sup>1)</sup> charakterisirt die unvergärbare Substanz des Stärkezuckers, indem er von ihr sagt, dass sie kein Gummi mehr ist, aber auch noch kein Zucker. Mehring <sup>2)</sup> bezeichnet sie dagegen als Dextrin. In ausführlicherer Weise haben sich Cobenzl, Rosenheck und C. Schmitt <sup>3)</sup> mit Untersuchungen über die chemische Natur des Gallisins beschäftigt. Sie behandelten die syrupförmige Lösung desselben mit absolutem Alkohol und Aether und erhielten so ein weisses, amorphes, hygroskopisches Pulver, welches saure Reaction zeigt, Fehling'sche Lösung leicht reducirt, durch Hydrolyse Glucose bildet und beim Erwärmen schon unter 100° Wasser abgibt und Kohlensäure entwickelt. Auf Grund von Elementaranalysen des Gallisins und einer Reihe von Abkömmlingen stellten sie als einzig mögliche Formel  $C_{12}H_{24}O_{10}$  auf. Ferner beschreiben sie Gallisinkalium, Gallisinbaryum und Acetylgallisin, welche alle amorph sind. Sie fassen das Gallisin als ein zwischen Stärke und Glucose liegendes Product auf und bezeichnen es als eine vollkommen bestimmte chemische Verbindung.

Die Resultate, welche wir bei Untersuchung des Gallisins erhielten, führen zu völlig anderen Schlussfolgerungen.

Vor Allem liegt kein Grund vor, den Körper als eine vollkommen bestimmte chemische Verbindung aufzufassen, wie es Cobenzl und C. Schmitt thun. Es konnte, ebenso wenig wie seine Derivate, noch nicht in Krystallform gewonnen werden; auch seine anderen Eigenschaften bieten kein Kriterium für seine chemische Einheitlichkeit.

Ebenso können wir die auffällige Thatsache, dass Gallisin beim Erwärmen schon unter 100° C. Kohlensäure entwickelt, nicht bestätigen. Wir haben zwar bei Erwärmung von Gallisin, welches nach Angabe von Cobenzl und C. Schmitt dargestellt war, schon unter 100° ein Aufschäumen beobachtet; dasselbe wurde jedoch nicht durch Entweichen von Kohlensäure verursacht, sondern durch Auftreten von Alkoholdämpfen. Es ist nämlich nicht möglich, Gallisin, das mittelst Alkohol und Aether im festen Zustande dargestellt wird, selbst durch

<sup>1)</sup> Dingler's Journal 151, 213.

<sup>2)</sup> Deutsche Vierteljahrs-Schrift für öffentl. Gesundheitspflege XIV, Heft 2.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1, 1000, 2, 2456.

wochenlanges Stehen über Schwefelsäure im Vacuum vollständig frei von Alkohol zu erhalten; dass auch C. Schmitt's Präparat alkohohaltig war, geht aus seiner Beobachtung hervor, dass dasselbe mit Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur viel Essigäther bildet.

Die Reinigung des durch Vergärung des käuflichen Traubenzuckers und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit erhaltenen syrupförmigen Productes haben wir in der Weise vorgenommen, dass wir die möglichst concentrirte Gallisinlösung mit absolutem Alkohol in starkem Ueberschusse fällten und diese Operation einige Male wiederholten. Man erhält so eine weisse, amorphe, dextrinartige, bei längerem Liegen in absolutem Alkohol festwerdende Masse, welche sehr hygroskopisch ist und sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser löst. Die Lösung verhält sich gegen Lakmuspapier indifferent, alkalische Kupferlösung wird stark reducirt.

Letzteres Verhalten gegen Fehling'sche Lösung lässt vermuthen, dass das Gallisin einen Zucker enthält, der noch eine freie Aldehydgruppe besitzt.

Diese Vermuthung wird durch das Verhalten der Gallisinlösung zu essigsaurem Phenylhydrazin bestätigt. Bei ungefähr einstündigem Erhitzen der beiden Lösungen auf dem Wasserbade entsteht eine gelbrothe Lösung, die beim Erkalten eine reichliche Menge von gelbgefärbtem Osazon ausscheidet. Durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird ein Product erhalten, das im äusseren Ansehen den bekannten Osazonen der Biosen sehr ähnlich ist. Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wird es braun; durch Verreiben im Mörser nimmt es wieder gelbe Farbe an. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigt sich das Osazon aus kleinen Kryställchen zusammengesetzt, die zu kugeligen Gruppen vereinigt sind.

Für die Analyse wurde der mehrmals umkrystallisirte Körper zuerst im Vacuum über Schwefelsäure und dann noch bei 100° getrocknet. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_9$
C	55.22	55.38 pCt.
H	6.34	6.15 »
N	10.69	10.77 »

Das Osazon löst sich wenig in Aether und Aceton, reichlicher in absolutem heissen Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten zum grösseren Theile wieder abscheidet. In heissem Wasser ist es etwas leichter löslich als die bekannten Osazone derselben Zusammensetzung. Beim Erhitzen sintert es gegen 145° und schmilzt zwischen 152—153°; über 200° zersetzt es sich unter Schwärzung und Gasentwicklung. Ist die Reinigung des Gallisins nicht genügend vorgenommen worden, so wird der Schmelzpunkt des Osazones selbst nach mehrmaligem

Umkrystallisiren leicht zu niedrig gefunden. Auch Spuren von Feuchtigkeit wirken erniedrigend auf denselben ein.

Aus der Analyse des Osazones folgt, dass das Gallisin einen Zucker von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{22}O_{11}$  enthält. Derselbe setzt sich, da das Gallisin bei der Hydrolyse durch Säuren nur Glucose bildet, aus zwei Glucoseresten zusammen, von denen der eine, wie aus der Fähigkeit der Osazonbildung folgt, noch eine unveränderte Aldehydgruppe enthält.

Ueber die Entstehungsweise dieses unvergärbaren Zuckers  $C_{12}H_{22}O_{11}$  haben wir in der letzten Mittheilung die Vermuthung geäußert, dass er ein Product der Hydrolyse der Stärkecellulose sei. Durch folgende Beobachtung gelangten wir jedoch zu einer anderen Anschauung.

Da die Menge des im käuflichen Stärkezucker enthaltenen Gallisins eine sehr geringe ist, so waren wir bestrebt, durch geeignetere Hydrolyse der Stärke die Menge des entstehenden Gallisins zu erhöhen. Ist das Gallisin in der That, wie wir vermutheten, ein Zwischenproduct zwischen den Bestandtheilen der Stärke und der Glucose, so musste die Bildung von Gallisin eine grössere sein, wenn der Process der Hydrolyse nur bis zur beginnenden Bildung von Glucose und nicht bis zur fast vollkommenen Umwandlung der Stärke in Glucose geführt wird. Versuche in dieser Richtung zeigten uns jedoch, dass gerade das Gegentheil der Fall war; denn wird die Hydrolyse der Stärke nur bis zur beginnenden Bildung von Glucose ausgeführt, so ist eine unvergärbare Biose nur spurenweise mittelst essigsaurem Phenylhydrazin nachzuweisen; dagegen wird der Nachweis von reichlicheren Mengen der Biose erst dann deutlich, wenn die Einwirkung der Säure genügend lange dauerte, um die Stärke vollständig in Glucose zu verwandeln.

Dieses Verhalten legte es nahe, die Bildung des Gallisins auf eine weitere Einwirkung der Säure auf den durch die Hydrolyse gebildeten Traubenzucker zurückzuführen. Folgender Versuch zeigt die Richtigkeit dieser Vermuthung.

50 g chemisch-reine Glucose wurden mit 500 ccm  $2\frac{1}{2}$  procentiger Schwefelsäure zwölf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf die Säure mittelst kohlenurem Baryt gefällt und das Filtrat mit der genügenden Menge von essigsaurem Phenylhydrazin ungefähr eine Stunde lang erhitzt. Während des Erhitzens scheidet sich in reichlicher Menge Phenylglucosazon ab. Dasselbe wird in der Wärme durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Letztere scheidet beim Erkalten ein weiteres Osazon in viel geringerer Menge ab, das auf einem Filter gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es dann weiter gereinigt. Wir erhielten ungefähr  $\frac{1}{5}$  g eines Osazons, das in allen Eigenschaften, so insbesondere im Schmelzpunkt, mit dem aus

Gallisin erhaltenem vollkommen übereinstimmte. Es kann also mit demselben als identisch betrachtet werden.

Als nächstes Ziel nach diesem Resultate war, zu versuchen, die Condensation des Traubenzuckers in einer von besserer Ausbeute an Biose begleiteten Weise herbeizuführen. Unterdessen ist nun die oben erwähnte Veröffentlichung E. Fischer's erfolgt, in welcher derselbe über ähnliche Arbeiten berichtet. Die Darstellung höherer Zuckerarten aus den Monosen durch Einwirkung von Säuren ist schon von mehreren Chemikern versucht worden<sup>1)</sup> und in der That die Bildung dextrinartiger Körper gelungen. Eine genauere Untersuchung dieser Körper war jedoch damals noch unmöglich, da sie nicht krystallisirten und nicht in krystallisirende Derivate übergeführt werden konnten. Nur Franchimont hat die aus Glucose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehende sogenannte Octacetylsaccharose, welche zuerst Schützenberger und Naudin dargestellt hatten, in krystallisirtem Zustande erhalten. E. Fischer hat nun diese Versuche der Condensation der Glucose mit Hilfe der Säuren wieder aufgenommen und aus den Reactionsproducten mit Hilfe seines ausgezeichneten Reagenzes, des essigsauren Phenylhydrazin, die Bildung einer Glucose, welche er Isomaltose nannte, nachgewiesen.

Das Isomaltosazon zeigt mit dem von uns aus Gallisin und aus Glucose erhaltenen Osazon, insbesondere im Schmelzpunkt und seiner leichteren Löslichkeit in heissem Wasser, solche Aehnlichkeit, dass wir die Identität der beiden nicht bezweifeln, zumal auch die Entstehung der beiden entsprechenden Zuckerarten auf der Einwirkung von Säuren auf Glucose beruht; E. Fischer liess concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Glucose einwirken, wir verdünnte Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur.

Auf Grund der E. Fischer'schen Mittheilungen werden wir die begonnenen Versuche, in möglichst glatter Weise durch Condensation der Glucose mittelst Säuren zu höheren Zuckerarten zu gelangen, nicht weiter verfolgen; dagegen hoffen wir durch Anwendung von Metallsalzen als Condensationsmittel von der Glucose und anderen Monosen zu höheren Zuckerarten zu gelangen. Es wurden in dieser Richtung bereits mit Zink-, Aluminium- und Calciumchlorid Versuche angestellt. Besonders mit letzterem haben wir durch Einwirkung der concentrirten Lösung desselben auf sehr concentrirte Glucoselösung bei Zimmertemperatur befriedigenden Erfolg gehabt. Bei Abschluss dieser Versuche werden wir uns erlauben, der Gesellschaft darüber Mittheilung zu machen.

---

<sup>1)</sup> Siehe die Literaturnachweise in E. Fischer's Abhandlung.