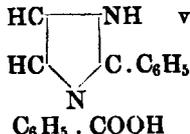


Dem Einwand, dass in einer unsrer beiden Substanzen das metamere Phenylglyoxalinbenzoat



vorliegt, begegneten wir durch den Nachweis, dass weder der α - noch der β -Körper bei (5 Minuten dauerndem) Erwärmen mit alkoholischem Kali irgendwie verändert wird.

Näheres über diese (als Ergänzung unserer früheren Notiz mitgetheilten) Dinge findet man in einer ausführlichen (an die Redaction von Liebig's Annalen eingeschickten) Abhandlung.

550. F. Röhmann: Ueber die Verzuckerung von Stärke durch Blutserum.

(Eingegangen am 29. Dezember.)

Durch die Untersuchungen von M. Bial (vergl. diese Berichte XXV, Ref. 912) ist gegenüber den bisherigen unsicheren und schwankenden Angaben zum ersten Mal in einwandfreier Weise gezeigt worden, dass das Serum des Blutes und der Lymphe ein Enzym enthält, welches unter Ausschluss jeder Bakterienwirkung die Fähigkeit besitzt, Stärke in einen reducirenden Zucker überzuführen. Aus dem Verhalten, welches eine Stärkelösung nach andauernder Einwirkung von Blutserum und hierauf erfolgter Entfernung des Eiweisses in Bezug auf ihr Reductions- und Drehungsvermögen zeigt, sowie aus der vollkommenen Vergährbarkeit des Zuckers mit Hefe schliesst M. Bial, dass der Zucker, welcher durch das Enzym des Blut- und Lymphserums aus der Stärke gebildet wird, Traubenzucker ist. Es unterscheidet sich hierdurch dieses Ferment von anderen saccharificirenden Fermenten, unter deren Einfluss bekanntermaassen aus der Stärke Maltose und nur bei langer Einwirkung kleine Mengen von Traubenzucker entstehen. Während ausserdem bei den letzteren neben Maltose fast die gleiche Menge Dextrin gebildet wird, findet M. Bial Dextrine in wesentlicher Menge nur, wenn die Verzuckerung noch nicht ihren Höhepunkt erreicht hat.

Es schien mir von Werth, die bei dieser Saccharification entstehenden Producte zu isoliren und einer genaueren Prüfung zu unterziehen.

Die Darstellung des Zuckers gelingt leicht und sicher in folgender Weise: 100 g Kartoffelstärke werden mit 5 Liter Wasser verkleistert und nach dem Abkühlen mit 1 Liter Rinderblutserum und

zur Verhinderung der Bakterienwirkung mit 100 ccm einer 10procentigen alkoholischen Thymollösung versetzt. Dieses Gemisch bleibt 24 Stunden bei 32° C. im Brutofen stehen. Zur Entfernung des Eiweisses wird die Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag der Globuline sich eben wieder zu lösen beginnt. Ein Tropfen der Flüssigkeit färbt rothes Lakmoidpapier eben noch schwach blau. Kocht man jetzt die Flüssigkeit auf, so scheidet sich das Eiweiss aus und man erhält eine schnell filtrirende wasserklare Flüssigkeit. Dieselbe wird auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft und mit absolutem Methylalkohol versetzt. Man erhält eine Fällung, auf die wir später noch zurückkommen und eine methylalkoholische Lösung. Letztere wird wieder zum Syrup abgedampft und dieser in das mehrfache Volumen Methylalkohol eingetragen. Der hierbei entstehende geringe Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat wird verdunstet. Das so erhaltene Methylalkoholextract erstarrt in einigen Tagen zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und zweimal aus Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse ergab für eines von den verschiedenen in dieser Weise dargestellten Präparaten folgende Werthe: Die über Chlorcalcium bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Krystalle verloren beim Erhitzen auf 95° C. 2.08 pCt., bei weiterem vorübergehenden Erhitzen auf 110° noch eine geringe Menge, im Ganzen 2.37 pCt. Wasser. Sie enthielten Chlor.

Aus der Titrirung mit Silbernitrat berechnete sich ein Gehalt von 13.56 pCt. Chlornatrium. Für $2 C_6 H_{12} O_6 \cdot ClNa + \frac{1}{2} H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	2.10	2.37 pCt.
ClNa	13.68	13.56 »

Die Elementaranalyse für die kurze Zeit bei 110° getrocknete Substanz ergab einen Gehalt von 5.82 pCt. Wasserstoff und 34.54 pCt. Kohlenstoff. $2 C_6 H_{12} O_6 \cdot ClNa$ erfordert 5.73 pCt. Wasserstoff und 34.40 pCt. Kohlenstoff.

Die Bestimmung des Reductionsvermögens mittelst einer frisch-bereiteten Kupferkaliumcarbonatlösung nach Ost und die Bestimmung des Drehungsvermögens im Soleil-Ventzke'schen Apparat ergaben Werthe, die zu der Annahme stimmten, dass die lufttrockenen Krystalle 84.22 pCt. Traubenzucker enthielten. Eine Lösung der Krystalle vergohr mit Hefe. Das aus der ursprünglichen saccharificirten Flüssigkeit nach dem Enteiweissen dargestellte Osazon schmolz bei 203° C., sein Stickstoffgehalt betrug 15.34 pCt. Phenylglycosazon erfordert 15.64 pCt. Stickstoff.

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass aus dem Stärkekleister unter dem Einfluss von Blutserum in der That Traubenzucker entsteht. Er scheidet sich bei dem oben geschilderten Ver-

fahren als Traubenzuckerchlorid aus. In einem mit 110 g lufttrockener Stärke angestellten Versuche betrug die Ausbeute 40 g.

Um festzustellen, ob und in welchem Umfange im Verlaufe des Saccharificationsprozesses Maltose entsteht, wurde derselbe in bestimmten Zeiten nach seinem Beginn unterbrochen. Die fermentirte Flüssigkeit wurde enteweisst und mit Knapp'scher Lösung titirt. Unter der Annahme, dass das Reduktionsvermögen nur von Traubenzucker herrühre, wurde sie nach dem Einengen mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauerm Natrium versetzt und im kochenden Wasserbade etwa ein und eine halbe Stunde erhitzt. Der gesammte Niederschlag, welcher sich nach dem Abkühlen ausgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf seinen Gehalt im Stickstoff untersucht. Er enthielt nach drei und einer halbstündigen Saccharification 12.75 pCt. Stickstoff, nach zwölfstündiger 14.76 pCt. und nach vierundzwanzigstündiger Saccharification 15.34 pCt. Stickstoff. Es deutet dies darauf hin, dass im Beginn der Fermentation neben dem Phenylglycosazon noch stickstoffärmere Osazone (Maltosazon?) vorhanden sind, dass aber die Flüssigkeit nach Ablauf der Saccharification fast nur Traubenzucker enthält.

Die Dextrine, welche sich bei der Fermentation bilden, wurden theils aus dem, wie oben beschrieben, durch Methylalkohol erzeugten Niederschlage, theils aus dem methylalkoholischen Filtrate gewonnen.

In ersterem sind sie verunreinigt mit nicht zur Saccharification gelangter Stärke und den geringen Mengen des bei der Coagulation in Lösung gebliebenen Eiweisses. Man kann beides gleichzeitig entfernen, wenn man den Niederschlag in Wasser löst und mit Tannin versetzt. Man filtrirt nach vierundzwanzigstündigem Stehen ab und fällt aus dem Filtrate durch Aethylalkohol die Dextrine aus. Dieselben sind aber, wie die Rothfärbung mit Natronlauge zeigt, mit Tannin verunreinigt, von dem sie sich auch durch oft wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol nicht vollständig befreien lassen. Es empfiehlt sich deswegen mehr in folgender Weise zu verfahren. Der durch Methylalkohol erzeugte Niederschlag wird in Wasser gelöst und mit Aethylalkohol versetzt, bis ein abfiltrirbarer Niederschlag entsteht. Hierdurch wird zunächst lösliche Stärke beseitigt. Das Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols mit Wasser auf dem Wasserbade abgedampft und nach dem Abkühlen mit Salzsäure und Phosphorwolframsäure versetzt. Es entsteht ein relativ geringer Niederschlag, welcher noch Spuren von Eiweiss und anderen Substanzen mit niederreist. Er wird durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Um die Salzsäure möglichst schnell unschädlich zu machen, wird das Filtrat in dem Maasse als es filtrirt mit Barytwasser bis zur Braunfärbung von Curcumapapier versetzt. Das gesammte Filtrat wird durch Einleiten von Kohlensäure von Baryt befreit, erhitzt und filtrirt. Diese Flüssigkeit enthält nun-

mehr neben Salzen nur noch Dextrine und Zucker. Sie wird auf dem Wasserbade concentrirt, mit verdünnter Salzsäure bis zur Rothfärbung von blauem Lakmoëdpapier angesäuert und nicht weniger als 48 Stunden in fließendem Wasser dialysirt. Die dialysirte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft, mit 94 pCt. Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird noch einmal in wenig Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, die Fällung wird mit Alkohol und wasserfreiem Aether gewaschen, abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet (Dextrin I). In ganz entsprechender Weise wurde das im Methylalkoholextract enthaltene Dextrin gewonnen, nachdem zuvor der Methylalkohol durch Abdampfen mit Wasser entfernt worden war. (Dextrin II).

Je nachdem man nun die Saccharification früher oder später, z. B. drei, zehn oder vierundzwanzig Stunden nach dem Zufügen des Serums zum Stärkekleister unterbricht, enthält der durch Methylalkohol erzeugte Niederschlag in verschiedener Menge, erstens lösliche Stärke (sie wird bei dem ersten Fällen mit Aethylalkohol [s. o.] mehr oder weniger vollständig entfernt), zweitens ein Dextringemisch, das sich mit Jod braun färbt und das ich deshalb als Porphyrodextrin zu bezeichnen vorschlage und drittens Dextrine, die sich mit Jod nicht färben, Achroodextrin. Das sogenannte Erythro-dextrin ist nicht ein Gemenge von löslicher Stärke und Achroodextrin (solche Gemische färben sich in jeglichem Verhältnisse nur blau), sondern im Gemenge von löslicher Stärke und Porphyrodextrin, je nach dem Ueberwiegen des einen oder anderen Bestandtheils erhält man Lösungen, die sich mit Jod rothblau bis blauroth färben.

Das aus dem Methylalkoholextract erhaltene Dextrin färbt sich mit Jod nicht, besteht also nur aus Achroodextrinen.

Die in obiger Weise erhaltenen Dextringemische drehen je nach ihrer Zusammensetzung die Ebene des polarisirten Lichtes mehr oder weniger nach rechts und zeigen ein grösseres oder geringeres Reducions- und Gährungsvermögen. Das Drehungsvermögen des aschefreien, trockenen Dextringemisches I schwankte zwischen $\alpha_D + 186$ bis 179; das des Dextrins II betrug $\alpha_D + 166$ bis 158, 100 Theile von Dextrin I reducirten, als ob sie enthielten 6.9 bis 14.2 Theile Traubenzucker, in entsprechender Weise Dextrin II 22.9 bis 35.9.

Erhitzt man etwa 10 ccm einer $\frac{1}{2}$ bis 2 proc. Lösung im kochenden Wasserbade mit 0.5 g salzsaurem Phenylhydrazin und 0.8 g essigsaurem Natrium, so scheidet sich beim Erkalten nur ein äusserst spärlicher Niederschlag ab, welcher, wie die mikroskopische Betrachtung zeigt, neben amorphen Massen und undeutlichen krystallinischen Schollen spärliche kleine Drusen oder auch garbenförmig angeordnete Krystallaggregate enthält.

Dextrin I gährte mit Hefe nur wenig, Dextrin II stark.