

Ich habe mich mehrmals überzeugt, dass Natriumglucosäat in concentrirter wässriger Lösung mit Phenylhydrazin zusammengebracht, wobei die Versuchsbedingungen ebenso gewählt wurden wie für die Darstellung von Glucosephenylhydrazon, nicht verändert wird. Eine Krystallisation des Glucosephenylhydrazons konnte nicht bemerkt werden. Daraus ist ersichtlich, dass die Glucosate ebenso constituirt sind wie die Glucoside (siehe obige Formel) und, meines Erachtens nach, dass die Glucose mit Hilfe der Tollens'schen oder Skraup'schen Formel formulirt werden muss. Denn es ist kaum möglich, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Natron eine Substanz von der Constitution eines Aldehyds in einen Körper übergeht, welchen die Tollens'sche oder Skraup'sche Glucoseformel versinnlicht.

Manchester, den 27. November 1893.

548. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Studien über die Stärke. III.

(Eingegangen am 30. November.)

In diesen Berichten haben vor Kurzem C. J. Lintner und G. Düll¹⁾ eine Abhandlung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung veröffentlicht, welche uns zu der nachstehenden Ausführung veranlasst.

Die Verfasser bringen ihre Untersuchungen nur in Beziehung auf eine zuletzt (1889) von Brown und Morris aufgestellte Hypothese über den Stärkeabbau. Dies ist jedoch nicht die zuletzt aufgestellte Hypothese oder Theorie. Wir haben im Jahre 1890 in diesen Berichten²⁾ auf Grund neuer, von uns aufgefundener Eigenschaften der Dextrine theoretische Ansichten aufgestellt, welche die Frage nach der chemischen Constitution der Stärke in ein ganz anderes Licht gestellt haben als alle bisherigen zahlreichen darüber geäußerten Anschauungen. Durch diese Thatsachen, die wir über die Natur der Dextrine mittheilten, hatte die Hypothese von Brown und Morris jeden Halt verloren, nicht aber durch die vor Kurzem veröffentlichte Arbeit von Lintner und Düll.

Es wäre von Interesse gewesen, wenn die Verfasser ihre Ansichten über die Beziehungen geäußert hätten, in welchen ihre Resultate zu unserer Theorie stehen. Da dies nicht geschehen ist, so wollen wir hier die Resultate von Lintner und Düll vergleichend mit unserer Theorie betrachten. Zugleich wollen wir diese etwas weiter entwickeln

¹⁾ Diese Berichte 26, 2533.

²⁾ Diese Berichte 23, 3060.

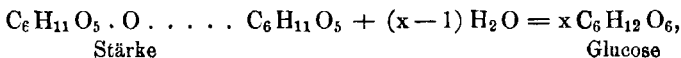
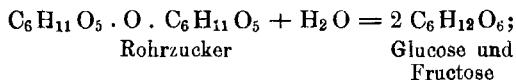
und ihr die von E. Fischer auf Grund seiner Forschungen über die Glucoside der Alkohole entwickelten Structurformeln der Biosen zu Grunde legen. In unserer früheren Mittheilung hatten wir die Glucosegruppen mit dem Buchstaben R bezeichnet. Wenn dadurch auch die Formeln sich einfacher darstellen lassen, so ist doch die nachfolgende Form die anschaulichere. Die folgenden Entwicklungen sollen die Einleitung sein zu Mittheilungen über experimentelle Arbeiten, die sich aus diesen ergeben haben, und die wir bald zum Abschluss zu bringen hoffen.

Unsere Ansichten über die Constitution der Stärke und der Dextrine leiteten wir von der Annahme ab, dass zwischen den niederen, besser gekannten Zuckerarten, wie Rohrzucker, Maltose, Melitriose, und den höheren, darunter die Stärke und die Dextrine, ein prinzipieller Unterschied nicht bestehe, dass die höheren von den niederen nur durch eine verschiedene Anzahl von Glucosegruppen sich unterscheiden, im Wesentlichen aber dieselbe Constitution besitzen und dasselbe Verhalten zeigen. Es lag auch über die Stärke und die Dextrine keine Beobachtung vor, welche dieser Ansicht widersprechend gewesen wäre. So einfach und natürlich dieselbe erscheint, so haben wir nirgends in den überreichlichen Veröffentlichungen über Stärke und ihre Zersetzungen eine Notiz gefunden, in welcher dieselbe und die Consequenzen, die sich daraus ziehen lassen, ausgedrückt wären.

Die Stärke stellten wir dem Rohrzucker zur Seite, denn wie dieser, wird sie durch Erhitzen mit Kalilauge nicht gelb gefärbt, sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin; nach Erhitzen mit Säure dagegen reduciren beide die alkalische Kupferlösung und bilden Glucosen.

Die Formel des Rohrzuckers ist: $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$. Dem entsprechend schreiben wir zunächst die Formel für Stärke $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot \dots \cdot C_6H_{11}O_5$, wobei die Punkte die Glucosegruppen andeuten, welche das Molekül der Stärke noch enthält.

Die Glucosebildung durch Hydrolyse mittels starker Säuren drückt sich entsprechend aus:

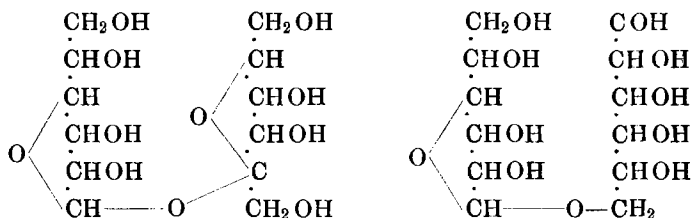


dabei ist x die noch unbekannte Anzahl der Glucosegruppen, welche die Stärke zusammensetzen.

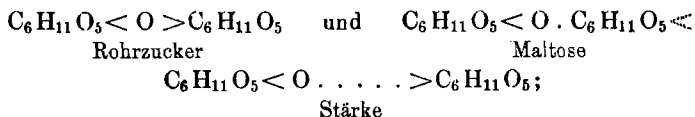
Weniger einfach ist die Zersetzung, wenn wir die Hydrolyse nicht soweit führen, bis alle Stärke sich in Glucose verwandelt hat, sondern den Process vor diesem Zeitpunkt unterbrechen; neben Glucose treten dann die nicht krystallisirenden Dextrine auf. Zum Studium dieses

Processes verfolgt man am besten die Art der Einwirkung, welche Diastase auf Stärke ausübt. Dieses Ferment wirkt in ähnlicher Weise hydrolysirend auf dieselbe wie die Säuren ein und zwar, wie man aus früheren Untersuchungen Anderer schliessen darf, im Wesentlichen in derselben Weise wie Säuren, nur führt die Diastase den Process nur bis zur Biose, welche sie nicht mehr weiter in Glucose zerlegen kann. Wir wollen hier in der Entwicklung der Stärkeformel vor der Hand die wichtige und interessante Entdeckung Lintner's, dass Diastase aus Stärke nicht nur Maltose, sondern noch eine zweite Biose bildet, unberücksichtigt lassen. Nehmen wir zunächst an, es bilde sich nur Maltose.

Die Maltose hat dieselbe Zusammensetzung wie der Rohrzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$, unterscheidet sich aber in ihrer Structur sehr wesentlich von dem Rohrzucker in der Art der Bindung, welche die Glucosegruppen der beiden Biosen verknüpft. Bei dem Rohrzucker findet die Verknüpfung zwischen den beiden Carbonylgruppen der Glucose und Fructose statt, welche den Rohrzucker unter Wasseraustritt aufbauen, so dass diese Carbonylgruppen verschwinden und der Zucker nicht mehr alkalische Kupferlösung reducirt. Bei der Maltose dagegen findet die Verkettung zwischen der Carbonylgruppe der einen Glucose und einer Alkoholgruppe einer zweiten Glucose statt, so dass die Carbonylgruppe dieser letzteren unverändert bleibt; daher zeigt Maltose noch alle qualitativen Eigenschaften der Glucosen, wie Reduction der Fehling'schen Lösung usw. Wir haben die erstere Art der Verkettung die Dicarboxylbindung genannt, die andere die Monocarboxylbindung. Die Structurformeln des Rohrzuckers und der Maltose sind nach den jüngst erfolgten Mittheilungen E. Fischer's sehr wahrscheinlich:



Wir wollen im Weiteren diese raumbeanspruchenden Formeln nicht benützen; die abgekürzte Formel $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, die schon oben verwendet wurde, würde die für den folgenden Gedankengang wichtige Art der Bindung nicht zum Ausdruck bringen. Wir nehmen daher wieder die Zeichen $<$ für die Monocarboxyl-, $< O >$ für die Dicarboxylbindung und \ll für eine freie Aldehydgruppe zu Hilfe, und drücken die Formeln, etwas modificirt gegen unsere frühere Schreibweise, aus:



diese abgekürzte Form drückt die Formeln so präcis aus, dass sie ohne Schwierigkeit in die Structurformeln übertragen werden können.

Den Rohrzucker und die Maltose stellen wir als Typen zweier Arten von zusammengesetzten Kohlenhydraten auf. Die Stärke haben wir auf Grund ihrer Reactionen zum Typus des Rohrzuckers gestellt. Die nächste, sich aus diesen theoretischen Erörterungen ergebende Frage ist nun: Gehören die Dextrine zum Rohrzucker- oder Maltosetypus, oder sind sie Gemenge von beiden Arten?

Ueber das Wesen der Dextrine hatte man früher keine bestimmte Vorstellung. Man stritt sich hauptsächlich um die Frage, ob die Dextrine Fehling'sche Lösung reducirten oder nicht. Die Einen nahmen an, die Reduction rühre von Zucker her, welcher vom Dextrin durch kein Mittel zu trennen wäre, die Dextrine selbst dagegen reduciren alkalische Kupferlösung nicht. Andere nahmen an, dass die Dextrine reducirende Eigenschaft hätten, führten dieselbe jedoch auf eine Zersetzung des Dextrins durch das Alkali oder das Seignettesalz der Fehling'schen Lösung zurück.

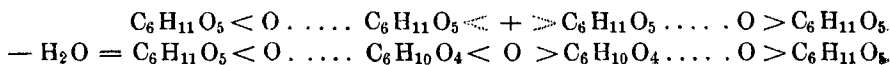
Wir haben nun gefunden, dass alle Dextrine dem Maltosetypus an die Seite zu stellen sind. Dies wurde bewiesen, indem gezeigt wurde, dass die Dextrine alle qualitativen Eigenschaften der Maltose besitzen, insbesondere die Verbindungsfähigkeit mit Phenylhydrazin.

Analogue der Maltoseformel: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5 < \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 <$ schreiben wir also als allgemeinen Ausdruck für die Dextrine die Formel:

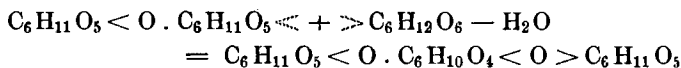


wobei die Punktreihe die fehlenden, für die verschiedenen Dextrine verschiedene Anzahl Glucosegruppen andeutet.

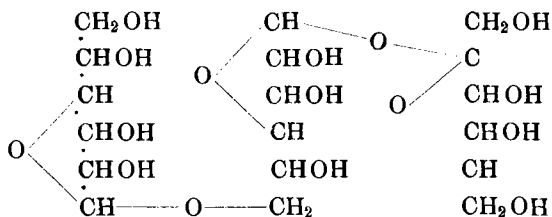
Wie durch Zusammentritt zweier Glucosen unter Wasserabspaltung der Rohrzucker gebildet gedacht werden kann, so müssen wir auch die Stärke durch Zusammentritt zweier höchstmolecularer Dextrine uns entstanden denken:



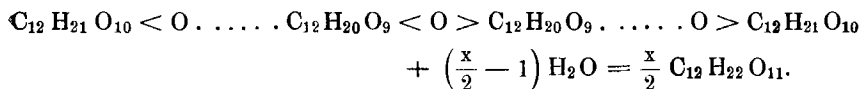
Die mittelständigen Glucosegruppen sind entsprechend ihrer Verbindung mit je 2 andern Gruppen um ein Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom ärmer als die beiden endständigen Gruppen. Von den niederen und besser gekannten Kohlenhydraten, die hier immer als Vorbild dieser Entwicklung dienen, hat eine solche Mittelgruppe die Melitriose $\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, welche zum Rohrzuckertypus gehört und durch Zusammentritt von Melibiose $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 < \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 <$ und Fructose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 <$ unter Wasseraustritt entstanden gedacht werden kann.



In die Strukturformel umgeschrieben entsteht für diese Triose, welche in unserer weiteren Betrachtung eine wichtige Rolle spielt, folgendes Formelbild:



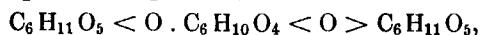
Durch Diastase wird Stärke im günstigsten Falle nahezu völlig in Maltose verwandelt. Berücksichtigen wir dabei die Bildung von Isomaltose noch nicht, so können wir die Stärke aus Maltosegruppen zusammengesetzt betrachten, deren Zahl der Hälfte der Glucosegruppen also $\frac{x}{2}$ gleich ist. Ziehen wir also die Glucosegruppen in Maltosegruppen zusammen, so drückt sich die totale diastatische Hydrolyse (die praktisch nie ganz erreicht wird) durch die Gleichung aus:



Wie erklärt sich nun nach unserer Theorie der Uebergang der Stärke durch die Zwischenglieder zur Biose. Mit Sicherheit ist über die Mechanik des Stärkezerfalls trotz der zahlreichen Arbeiten noch nichts bekannt. Der Process beginnt mit Verflüssigung des Stärkekleisters. In kurzer Zeit ist neben noch hochmolecularen Dextrinen bereits Biose gebildet. Musculus, welcher allerdings die reducirende Kraft der Dextrine auch von Zucker herrührend sich dachte, erklärte den Vorgang mit der Annahme, dass die Stärke zunächst in Dextrin und Zucker zerfalle, das Dextrin wieder in Zucker und ein niederes Dextrin u. s. w. Diese Theorie ist wohl von allen darüber aufgestellten die einfachste und mit der Beobachtung am besten im Einklange sich befindend. Wie aus Untersuchungen, die wir noch nicht veröffentlicht haben, hervorgeht, ist sie dennoch nicht richtig. Unterbricht man nämlich die Einwirkung der Diastase kurz nach der Verflüssigung der Stärke, dann sind neben hochmolecularen Dextrinen auch solche von kleinerem Molekül vorhanden, aber eine Biose ist noch nicht nachzuweisen.

Wir erklären uns den Vorgang wieder nach einem Vorbild, das wir den besser bekannten krystallisirenden zusammengesetzten Zuckerarten entnehmen. Die oben erwähnte Melitriose, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, giebt

mit Säuren Fructose, Glucose und Galactose. Die Hydrolyse findet jedoch, wie wir nachgewiesen haben¹⁾, in zwei Phasen statt. In der ersten Phase zerfällt die Melitriose in Fructose und eine Biose, die wir Melibiose genannt haben. Erst in der zweiten Phase, welche sich von ersterer scharf abgrenzt, wird die Melibiose in Glucose und Galactose zerlegt. Es zeigte sich, dass das Molekül der Melitriose,



zwei gegen Säuren sehr verschieden starke Bindungen besitzt, eine sehr schwache Dicarbonylbindung und eine sehr widerstandsfähige Monocarbonylbindung.

Wie sich die Melitriose und, wie Alechin²⁾ bald nach unserer Mittheilung gezeigt hat, auch die zweite noch bekannte Triose, die Melicitose, verhält, so wird sich auch die Stärke verhalten. Der Process der Hydrolyse der Stärke durch Säuren oder Diastase wird in seinem ganzen Verlaufe in allen seinen Phasen durch die Verschiedenheit der Bindungskräfte bedingt. An der schwächsten Bindung tritt die erste Spaltung ein, die gebildeten zwei Dextrine werden wieder an ihrer schwächsten Stelle in je zwei niedrigere Dextrine zerlegt und so geht der Process weiter, bei Säuren bis zur Glucose, bei Diastase bis zur Biose, deren beide Glucosereste so stark verknüpft sind, dass die Diastase dieselben nicht mehr zu trennen vermag.

Das baldige Auftreten von Zucker neben hochmolecularen Dextrinen erklärt sich also in der Weise, dass nach der ersten Spaltung neben einem widerstandsfähigen Dextrin auch zugleich ein solches sich gebildet hat, welches der Hydrolyse viel leichter unterliegt. Dieses leichter hydrolysirbare giebt die Isomaltose, die daher zuerst auftritt, das andere Maltose, die daher später auftritt. In ein und demselben kleinen Zeitraume gehen mehrere hydrolytische Spaltungen vor sich, was die Untersuchung des Vorganges sehr erschwert. Diejenigen Dextrine, welche sich am leichtesten hydrolysiren, verschwinden als solche zuerst.

Ganz andere Vorstellungen haben Lintner und Düll. Sie unterscheiden nur vier Stadien. Zuerst entsteht Amylodextrin, aus diesem Erythro-dextrin, dieses giebt weiter Achroo-dextrin, aus dem dann die Isomaltose entsteht. Durch eine stereochemische Wirkung der Diastase soll aus Isomaltose Maltose entstehen. »Diese 4 Stadien treten nun selbstverständlich nicht getrennt nach einander in der ganzen Masse auf, sondern sie laufen neben einander her. Den Gesetzen der chemischen Massenwirkung gehorchend, werden beispielsweise Amylodextrinmoleküle bereits am Ende des Zersetzungsvorganges angelangt sein, während andere im Beginne und wieder andere in

¹⁾ Diese Berichte 22, 1678.

²⁾ Diese Berichte 22, Ref. 759.

einer mittleren Phase stehen. Es ist daher durchaus nicht befremdend, dass man gleich in den ersten Stadien Isomaltose und Maltose nachweisen kann.«

Dem gegenüber möchten wir erwidern: Warum gehorcht die Melitriose nicht den Gesetzen der chemischen Massenwirkung? Dieses Kohlenhydrat kann man durch Säuren oder Invertin quantitativ in eine Monose und eine Biose zerlegen, erst durch weitere Einwirkung entstehen langsamer die anderen Monosen. Ebenso wenig wie hier die Säuren oder das Invertin auf die zunächst auftretende Fructose stereochemisch verwandelnd einwirken und Glucose und Galactose bilden, ebenso wenig wird Maltose aus Isomaltose durch die Diastase gebildet werden. Lintner und Düll leiten ihre nicht bewiesene Annahme daraus ab, dass Isomaltose stets vor Maltose auftritt, ein, wie hier dargelegt, ganz ungenügender Grund.

Dass bei der diastatischen Hydrolyse der Stärke nur 3 Dextrine auftreten sollen, ist nach Allem sehr unwahrscheinlich. Die Bildung zweier Biosen macht mit der Theorie die Bildung isomerer Dextrine wahrscheinlich. Es gilt noch immer, was Lintner selbst in einem Vortrage ¹⁾ im Jahre 1888 ausgesprochen hat: »Bei der Umwandlung der Stärke durch Diastase treten mehrere Dextrine auf. Wie viele, vermögen wir nicht anzugeben, da wir keine Mittel besitzen, so ähnliche Substanzen zuverlässig zu trennen«.

Die Formeln $(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ und $(C_{12}H_{20}O_{10})_5 C_{12}H_{22}O_{11}$, welche Lintner und Düll ihrem Erythro- und Achroodextrin zuschreiben, sind deswegen in ihrer Form zu verwerfen, weil $C_{12}H_{22}O_{11}$ einen gesättigten Körper darstellt, der also nach einem Grundsatz der Chemie nicht noch mit einem anderen in Verbindung stehen kann.

Zum Schlusse sehen wir uns gezwungen, die Art, in welcher die Genannten die Arbeiten Anderer in ihre Arbeit hineinziehen, im eigenen Interesse hier näher zu beleuchten.

Im Jahre 1890 haben wir in diesen Berichten die Entdeckung mitgetheilt, dass die Dextrine sich mit Phenylhydrazin verbinden und daraufhin die Theorie angedeutet, die wir im Vorstehenden näher entwickelt haben. Lintner und Düll schreiben nun in ihrer Arbeit: »Ein geeignetes Mittel, solche Amyloïne (Maltodextrine) zu trennen und zu charakterisiren, glaubte nun der eine von uns (L) in dem Phenylhydrazin zu erkennen, da ja die Amyloïne in der Maltosegruppe die Vorbedingung zur Osazonbildung enthalten mussten«. Was wir also früher bewiesen haben, das äussert später Lintner als seine eigene Vermuthung! Diese führte ihn, wie er erzählt, zur Auffindung der Isomaltose. Schlagen wir die erste Mittheilung Lintner's über diese Beobachtung nach, welche auch erst nach

¹⁾ Zeitschrift für das ges. Brauwesen 1888, 309.

unserer Mittheilung erschien, nämlich 1891, so finden wir von dem Gedankengang, welcher ihn zur Auffindung der Isomaltose geführt haben soll, nicht die geringste Andeutung. Das Wort Amyloïn oder Maltodextrin kommt darin gar nicht vor.

An einer anderen Stelle ihrer neueren Veröffentlichung ist zu lesen: »Die Dextrine geben entsprechend ihrem Reduktionsvermögen zwar auch Osazone, allein dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten weder aus Wasser noch aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten werden. Durch absoluteu Alkohol werden sie aus ihren wässrigen Lösungen gefällt. Man gewinnt sie nach dem Trocknen und entsprechender Behandlung als hellgelbes Pulver, von dem wir indessen noch nicht Analysen ausgeführt haben«. Auch diese Entdeckungen Lintner und Düll's sind in unserer eben citirten Abhandlung bereits viel ausführlicher mitgetheilt und dort sogar auf Grund von Analysen gezeigt, dass das, was jetzt Lintner und Düll als Osazon bezeichnen, sehr wahrscheinlich ein Gemenge von Hydrazon und Osazon ist.

Es ist in der wissenschaftlichen Welt üblich, dass bei Entdeckung neuer Reactionen den Entdeckern auch die Ausarbeitung derselben überlassen bleibt, was die Herren Lintner und Düll, wie wir erwarten dürfen, in der Folge berücksichtigen werden.

549. A. Michaelis und G. Schulze: Ueber die *n*-Oxychlorphosphine der aromatischen Amine.

Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.] (Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das normale Anilid der Orthophosphorsäure $(C_6H_5NH)_3PO$ und dessen Homologen werden leicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die aromatischen Amine erhalten und bilden sehr beständige, gut krystallisirende Körper, wie aus den Untersuchungen von Schiff¹⁾, Michaelis und v. Soden²⁾, und Rudert³⁾ hervorgeht. Neben diesen normalen Verbindungen entstanden auch die Chloride $(C_6H_5NH)_2POCl$, $(C_7H_7NH)_2POCl$, die jedoch nicht als solche isolirt, sondern gleich weiter in die leichter rein zu erhaltenden Säuren $(C_6H_5NH)_2PO.OH$ u. s. w. übergeführt wurden. Ein Dichlorid $C_6H_5NH.POCl_2$ bildete sich so überhaupt nicht. Durch die energische Wirkung des Thionylchlorids auf salzsaures Anilin angeregt, haben wir nun solche Dichloride durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf salzsaure aromatische Amine zu erhalten gesucht und

1) Ann. d. Chem. 101, 302. 2) Das. 229, 334. 3) Diese Berichte 26, 368.