

gleitung des nebenher entstandenen Glycerinaldehydes, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$, erhalten, in freiem Zustande jedoch nicht isolirt worden. Es erschien nicht unmöglich, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidoaceton das Dioxyaceton in reiner Form zu gewinnen. Ich verfuhr in folgender Weise.

2.53 g salzsaures Diamidoaceton werden in wässriger Lösung mit 4.62 g in Wasser sehr fein aufgeschlemmtem Silbernitrit versetzt. Von dem sich sofort ausscheidenden Chlorsilber filtrirt man ab; alsbald beginnt eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und man thut gut, die sich stark erwärmende Flüssigkeit zu kühlen. Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaction beendet.

Die gelbliche, neutrale, weder Salzsäure, noch Silber enthaltende Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung. Dunstet man die Flüssigkeit über Schwefelsäure ein, so hinterbleibt eine braune, sehr hygroskopische Masse, welche Fehling'sche Lösung noch immer reducirt.

Von einer Isolirung des Dioxyacetons musste deshalb abgesehen werden.

Um wenigstens ein Derivat desselben zu erhalten, wurde das Osazon dargestellt; es krystallisirt aus Benzol in glänzenden gelben Blättchen, die bei 131° zu einer braunen, bei ca. 170° sich zersetzenden Flüssigkeit schmelzen.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit dem von E. Fischer aus Dioxyaceton dargestellten Osazon, welches nach diesem Forscher bei 131° schmilzt und bei 165° sich zersetzt. Diese Annahme ward bestätigt durch die

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$.

Procente: N 20.9.

Gef. » » 20.7.

313. C. J. Lintner und G. Düll: Ueber den Abbau der Stärke durch die Wirkung der Oxalsäure.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In unserer Abhandlung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse der Diastasewirkung¹⁾ haben wir mitgetheilt, dass wir bereits mit einer Untersuchung über den Abbau der Stärke unter dem Einflusse von Säure beschäftigt sind. Die ausserordentlichen Schwierigkeiten, welche die Trennung der Spaltungsproducte darbot, die wir denn auch nicht völlig zu überwinden vermochten, sowie eine Reihe anderer Umstände bewirkten, dass wir heute erst in der Lage sind, die Ergebnisse der Untersuchung mitzutheilen. Abgeschlossen wurde

¹⁾ Diese Berichte 26, 2533.

dieselbe bereits im September 1894. Von besonderem Interesse erschien es uns, zu erfahren, ob man beim Abbau der Stärke durch Säure zu ähnlichen Spaltungsproducten gelangt, wie bei der Einwirkung von Diastase. Wie gleich hier bemerkt werden soll, ergab sich, dass eine völlige Uebereinstimmung zwischen den Producten der Diastase- und Säurespaltung, soweit es sich um Moleculargewicht, Reduction, Polarisation und Jodreaction handelt, nicht gefunden wurde¹⁾.

So fanden wir bei der Säurespaltung 3 Erythro-dextrine, während wir mit Diastase nur eines erhalten haben. Wir haben nun zwar das uns zur Verfügung stehende Erythro-dextrinmaterial von Neuem durchforscht, ohne indessen auf die 2 neuen Erythro-dextrine, welche wir mit Säure erhalten haben, zu stossen. Das eine Säuredextrin zeigte die gleichen Eigenschaften wie das diastatische. Ferner fanden wir 2 Säure-Achroodextrine, während wir mit Diastase ebenfalls nur eines erhalten haben. Als wir indessen daraufhin die ersten zuckerreichen Auszüge von unseren diastatischen Versuchen noch einmal vornahmen, ist es uns gelungen, dieses Achroodextrin, welches sich durch eine überraschende Neigung, Sphärokrystalle zu bilden, auszeichnet, auch unter den diastatischen Spaltungsproducten nachzuweisen. Wir haben über dieses zweite diastatische Achroodextrin in der Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1894, 339 Näheres mitgetheilt. Besonders bemerkenswerth erscheint uns endlich der Umstand, dass wir bei der Säurespaltung keine Maltose nachweisen konnten — ist solche vorhanden, so kann es daher nur in ganz geringfügigen Mengen sein —, dagegen erhielten wir reichlich Isomaltose.

Was die Wahl der Säure betrifft, welche wir auf die Stärke einwirken liessen, so sind wir nach zahlreichen Vorversuchen, welche sich auch auf die Anwendung von Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Milchsäure, Salicylsäure u. A. erstreckten, bei der Oxalsäure stehen geblieben, einerseits ihrer energischen Wirkung, andererseits ihrer leichten Abscheidbarkeit als Calciumoxalat wegen.

Von der Anwendung von Schwefelsäure oder Salzsäure nahmen wir Abstand, da nach den Arbeiten von Wohl²⁾ jene Säuren Anlass zur Bildung von Reversionsproducten geben konnten, deren Anwesenheit bei der Reinigung der Dextrine störend gewesen wäre. Dass die Oxalsäure sich in dieser Hinsicht günstig verhält, war schon den Versuchen von Salomon³⁾ zu entnehmen, welcher die Oxalsäure als besonders geeignet zur Darstellung von Dextrose im Kleinen empfiehlt.

¹⁾ Gleichwohl dürfte sich in der Folge eine solche im Wesentlichen herausstellen. L.

²⁾ Diese Berichte 23, 2084.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 28, 145.

In der That kann man sich durch Verzuckerung der Stärke mit Oxalsäure leicht reine krystallisirte Dextrose im Kleinen verschaffen. Da Salomon bei gewöhnlichem Drucke arbeitete, so musste er eine ziemlich bedeutende Menge von Oxalsäure im Verhältniss zur Stärke anwenden. Mit einer geringeren Säuremenge und rascher kommt man zum Ziel, wenn man, nebenbei bemerkt, folgendermaassen vorgeht:

100 g Kartoffelstärke werden mit 500 ccm Wasser, in welchem 2 g Oxalsäure gelöst sind, verkleistert und im Dampftopf 1 Stunde auf 3 Atm. erhitzt. Nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat wird das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und das klare Filtrat zum Syrup eingedampft. Letzterer krystallisirt beim Stehen nach dem Einrühren einiger Kryställchen oder auch für sich sehr bald. Durch Umkrystallisiren aus 80procentigem Alkohol ist die Dextrose leicht rein zu erhalten.

Die Ausführung der im Folgenden mitzutheilenden Versuche zur Gewinnung der Dextrine aus den Einwirkungsproducten geschah in derselben Weise wie früher, so dass wir uns darauf beschränken können, auf den II. Experimentellen Theil A und C unserer oben citirten Abhandlung zu verweisen.

In Bezug auf die Jodreaction ist jedoch zu bemerken, dass bei der Prüfung eines Gemisches von Säuredextrinen unter Umständen zuerst eine rothbraune und dann bei verstärktem Zusatz eine blaue bezw. violette Reaction auftritt. Diese Erscheinung zeigt sich bei Gegenwart von Erythroextrin II α und bei Abwesenheit von Amylodextrin. Ist Amylodextrin zugegen, so tritt bei Zusatz einer verdünnten Jodlösung stets zuerst eine Blaufärbung auf. Das eigenthümliche Verhalten des Erythroextrin II α erklärt denn auch die in der Literatur verbreitete Angabe, dass Erythroextrin eine grössere Anziehung auf das Jod ausübe als das Amylodextrin.

Amylodextrin. Die Gewinnung von Amylodextrin bietet naturgemäss am wenigsten Schwierigkeiten und kann auf verschiedene Weise mit gleich günstigem Erfolge bewerkstelligt werden. Sobald eben durch die Einwirkung der Säure die Lösung der Stärke eingetreten ist, scheint auch der grösste Theil der Stärkecomplexe in Amylodextrin übergegangen zu sein. Daneben finden sich jedoch augenscheinlich noch Complexe von höherem, nicht mehr bestimmbarem Moleculargewicht. Den in unserer oben citirten Abhandlung ermittelten Werth $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$ möchten wir daher als einen unteren Grenzwert für Amylodextrin betrachten. Zur Darstellung des Letzteren haben wir unter anderen die folgenden Bedingungen zweckentsprechend gefunden: 100 g Stärke, 400 ccm Wasser und 0.2 g Oxalsäure werden $\frac{1}{2}$ Stunde auf $2\frac{1}{2}$ Atm. im Dampftopfe erhitzt.

Nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat lieferte das blanke auf 0° abgekühlte Filtrat sofort eine reichliche Menge von Amylodextrin

in Sphärokrystallen. Schon nach 4 maligem Auflösen und Wiederabscheiden in der Kälte zeigt das Product nur mehr eine minimale Reduction. Je reiner das Product wurde, um so weniger war es in kaltem Wasser löslich und um so mehr nahm auch sein Krystallisationsvermögen ab. Dass die Bildung von Sphärokrystallen keineswegs ein Kriterium für die Reinheit der Substanz abgiebt, haben wir wiederholt beobachtet. Es ist das auch erklärlich, da ja die Sphärokrystalle bekanntlich nicht Krystallindividuen sind, sondern Aggregate von Nadelchen, welche in den Zwischenräumen stets mehr oder weniger Mutterlauge einschliessen. Die Mutterlauge von obiger Krystallisation wurde concentrirt und mit Alkohol gesättigt, so dass eine 30 proc. Lösung in 35 vol. proc. Alkohol entstand, welche in der Kälte eine weitere Krystallisation von Amylodextrin lieferte von den gleichen Eigenschaften, wie die zuerst erhaltene. Die nunmehr abgeschiedene Mutterlauge enthielt kein Amylodextrin mehr. Die Eigenschaften der erhaltenen Producte stimmten im Wesentlichen mit den aus Stärke durch Diastase erhaltenen überein.

Erythro-dextrine. Je 100 g lufttrockene Kartoffelstärke (7 Proben) wurden mit 400 ccm Wasser von 65° C. und 8 ccm einer 5 proc. Oxalsäurelösung angerührt, verkleistert, im Dampftopf möglichst rasch auf 1.5 Atm. gebracht und bei diesem Drucke 1 Stunde erhalten; mit Calciumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Das blanke farblose Filtrat gab eine stark rothbraune Jodreaction mit einem Stich ins Violette. $[\alpha]_D = 180^\circ$. Die Flüssigkeit wurde nun zum Syrup eingedampft und dieser in drei Fractionen zerlegt:

Fraction I wurde erhalten durch Sättigen des Syrups (1200 g) mit 490 g Wasser und 1400 ccm 88 proc. Alkohol bei Zimmertemperatur, so dass eine 20 proc. Lösung in 50 proc. Alkohol entstand. Eine geringe Menge flockiger Ausscheidungen wurde durch Filtration entfernt. Nach 2 tägigem Stehen hatte sich eine bedeutende syrupöse Ausscheidung untermischt mit Sphärokrystallen abgesetzt (Fract. I).

Fraction II wurde aus der Mutterlauge von I erhalten, indem dieselbe unter schwachem Erwärmen mit 600 ccm 85 proc. Alkohols gesättigt und die entstandene klare Lösung abermals der Winterkälte ausgesetzt wurde, wobei wieder eine starke Abscheidung (Fract. II) sich einstellte.

Fraction III wurde durch die Mutterlauge von II gebildet. Die Analyse der Fractionen ergab: Fract. I, $[\alpha]_D = 190^\circ$, $R_d = 12.8$. Fract. II: 190° und 13.2, Fract. III: 170° . — Jodreaction: rothviolet mit Spuren von Blau; bezw. rothviolet; bezw. tief rothbraun.

Fraction I und II wurden durch 6 bezw. 7 Fractionen mittels 70 proc. heissen Alkohols in 10—5 proc. Lösung von Achroodextrin thunlichst befreit. Die Reduction der Auszüge (des in Lösung ge-

bliebenen Antheils) fiel rasch auf ca. 8 pCt. (ber. auf Maltose), weitere 8 bzw. 7 Fractionen brachten die Reduction auf ca. 4 pCt. (M), worauf eine Reihe weiterer Fractionen eine bemerkenswerthe Erniedrigung nicht mehr erzielten. Die beiden Producte wurden daher analysirt, wobei sie nahezu die gleichen Ergebnisse lieferten; nämlich $R_m = 3-4$ pCt., $[\alpha]_D = 196^\circ$ und ein Moleculargewicht von 4500 bis 5000. Jodreaction — rothviolet.

Wir bezeichnen das Product als Erythro-dextrin I.

Fraction III wurde zunächst mit 80—75 proc. heissem Alkohol in ca. 20 proc. Lösung behandelt. 5 Fällungen genühten zur Entfernung des Zuckers. Das Drehungsvermögen der Auszüge stieg rasch von $[\alpha]_D = 100^\circ$ auf 185° , das Reduktionsvermögen fiel von 60 auf 25 (M). Jodreaction zeigten die Auszüge nicht. Diese zuckerreichen Auszüge mussten nun zweifellos Maltose enthalten, wenn dieselbe bei der Säurespaltung der Stärke in nennenswerther Menge auftritt. Die Untersuchung dieser Auszüge ergab jedoch lediglich die Anwesenheit von Dextrose und Isomaltose. Die Osazonprobe lieferte nur Dextrosazon und Isomaltosazon. Bei 15 maligem Fractioniren und Umkrystallisiren des in Wasser löslichen Osazons konnte niemals eine Fraction erhalten werden, deren Schmelzpunkt über $151-152^\circ$ gelegen wäre. Das hätte aber der Fall sein müssen bei Anwesenheit einer irgendwie nennenswerthen Menge von Maltosazon. Maltose scheint demnach wenigstens in dem Stadium, in welchem wir bei obigem Versuche den Hydrationsprocess unterbrochen haben, nicht aufzutreten. Dass sie später noch gebildet wird, ist unwahrscheinlich, da wir bei der Osazonprobe, die mit anderen einer späteren Phase angehörenden Spaltungsproducten ausgeführt wurden, niemals auf Maltose gestossen sind.

Das von Zucker befreite Dextrin der Fraction III zeigte im Gegensatz zu dem diastatischen Producte ein auffallendes Krystallisationsvermögen, indem eine mässig concentrirte heisse Lösung beim Erkalten zu Sphärokrystallen erstarrte. Durch Verreiben mit 20 proc. Alkohol und Abnutschen wurden zwei ziemlich gleich grosse Fractionen erhalten, welche gleiche Drehung und gleiches Reduktionsvermögen (42.5 pCt. M) zeigten, sich aber in ihrem Verhalten gegen Jodlösung wesentlich unterschieden. Das krystallisirte Erythro-dextrin gab mit verdünnter Jodlösung, wie sie gewöhnlich zur Ausführung der Jodreaction gebraucht wird, in wässriger Lösung die rothbraune Erythroreaction, mit conc. Jodlösung (Doppelnormal-Jodlösung) versetzt, trat aber allmählich eine rein-blaue Färbung auf, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstand dieselbe rasch und unter Ausscheidung einer reinblauen unlöslichen Jodverbindung. Das nicht krystallisirte in Lösung übergegangene Dextrin gab auch mit conc. Jodlösung lediglich die rothbraune Reaction.

Die beiden Dextrine wurden in gleicher Weise zur möglichsten Entfernung von Achroodextrin mit 80—75 proc. Alkohol in 5—1 proc. Lösung behandelt; nach etwa 10 Fällungen war das Reductionsvermögen der Auszüge auf 10 pCt. gefallen, nach weiteren 10 Fällungen gaben die Auszüge und die Rückstände von beiden Dextrinen die gleichen analytischen Werthe, so dass man nunmehr die Einheitlichkeit der Producte mit einiger Sicherheit annehmen durfte. Es ergab sich für beide Dextrine $[\alpha]_D = 194$, $R = 8 - 8.5$ (M), Moleculargewicht = 2900 (ber. für $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$ 2934).

Es konnten somit 3 Erythro-dextrine nachgewiesen werden:

Erythro-dextrin I $(C_{12}H_{20}O_{10})_{13} \cdot H_2O$; $[\alpha]^P = 196$, $R = \text{ca. } 3$ pCt. (M). Jodreaction: rothviolet. In Sphärokrystallen abscheidbar. In 60 proc. Alkohol ziemlich unlöslich. Vermuthlich identisch mit dem durch Diastasewirkung erhaltenen.

Erythro-dextrin II α $(C_{12}H_{20}O_{10})_9 \cdot H_2O$. $[\alpha]^P = 194^\circ$, $R = \text{ca. } 8$ pCt. (M). Jodreaction in verdünnter Lösung rein rothbraun, mit conc. Jodlösung besonders bei Gegenwart von Schwefelsäure rein blau. (Bei Anwesenheit von Amylodextrin müsste gerade das Umgekehrte eintreten s. o.) Zum Eintritt dieser Reaction ist indessen auch eine ziemlich conc. Dextrinlösung erforderlich. In verdünnter Lösung tritt auch mit viel Jod nur die Rothbraunfärbung auf. Der blaue Niederschlag, der sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Jodlösung bildet, lässt sich abfiltriren und mit verdünnter Schwefelsäure auswaschen. In wenig Wasser löst er sich mit tiefblauer Farbe, die indessen bald missfarbig wird und allmählich in Rothbraun übergeht. In viel Wasser löst sich der Niederschlag sofort mit bläulich-rother Farbe, die auf weiteren Zusatz von Wasser vollständig verschwindet, man erhält eine vollkommen farblose Lösung, welche auf Zusatz von etwas Jodlösung eine tief rothbraune Färbung giebt. Die blaue Färbung kann man in dieser stark verdünnten Lösung nicht mehr hervorrufen. Nach einiger Zeit, insbesondere nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, löst sich der blaue Niederschlag mit beständiger Blaufärbung in Wasser. In kaltem Wasser ist das Erythro-dextrin II α schwer löslich, in heissem leicht. Es bildet ungemein leicht Sphärokrystalle.

Erythro-dextrin II β isomer mit II α ; Jodreaction rein rothbraun auch mit conc. Jodlösung und Schwefelsäure. Sphärokrystalle nicht beobachtet. In 75 procentigem Alkohol unlöslich.

Die beiden Erythro-dextrine II α und β haben wir unter den diastatischen Umwandlungsproducten der Stärke nicht gefunden¹⁾.

¹⁾ Inzwischen sind von H. Mittelmeier mit Diastase zwei Erythro-dextrine erhalten worden, welche vermuthlich mit den beiden Erythro-dextrinen II identisch sind. (Mittheilungen der österr. Versuchsstation für Brauerei und Mälzerei in Wien, VII. Heft.)

In Bezug auf die Darstellung dieser Körper ist im Allgemeinen noch Folgendes zu erwähnen. Zur Gewinnung von Erythroextrin I ist die Einwirkung der Säure so zu leiten, dass die Drehung des Reactionsproductes 183—190° beträgt und die Reduction auf Dextrose ber. 10—14 pCt. Die Jodreaction ist dabei stark violet. Für Erythroextrin II sucht man eine Drehung von 180—185° und eine Reduction von 14—18 pCt. zu erzielen. Jodreaction rothviolet bis rothbraun.

Achroodextrine. Je 120 g Kartoffelstärke wurden mit 400 ccm Wasser von 65° und 20 ccm einer 5 procentigen Oxalsäurelösung angerührt und verkleistert. 1 St. bei 1.5 Atm. im Dampfstopf. Neutralisirt, filtrirt, $[\alpha]_D = 142^{\circ}$. Jodreaction schwach rothbraun. R = 46.9 pCt. (D). Die Osazonprobe quantitativ¹⁾ ausgeführt lässt auf einen Gehalt von etwa 21 pCt. Dextrose und 34 pCt. Isomaltose schliessen; auf Dextrin kämen demnach 45 pCt.

Der durch Eindampfen der Flüssigkeit erhaltene Syrup wurde der üblichen Behandlung mit heissem Alkohol von bestimmter Stärke und Menge unterworfen.

I.

Durch 6 Fällungen mit 82 procentigem Alkohol in ca. 20 procentiger Lösung konnte die Hauptmenge des Zuckers entfernt werden. Die Drehung der Auszüge stieg dabei von 100 auf 160°.

Der Dextrinrückstand lieferte bei der weiteren Behandlung mit 85 procentigem Alkohol in 10—5 procentiger Lösung nach der 12. Fällung Auszüge, deren Drehung und Reduction ziemlich constant blieben, wenn erstere 185—188° erreicht hatte.

Die weitere Verarbeitung ergab, dass diese auffallende Erscheinung von der Anwesenheit eines zweiten Achroodextrins herrührt. Zur Entfernung desselben musste verdünnter gearbeitet werden. Nach

¹⁾ Um einen ungefähren Anhalt zu gewinnen für die Menge der vorhandenen Dextrose und Isomaltose wurde folgendermaassen verfahren: 20 ccm Lösung enthaltend 1 g Trockensubstanz wurden mit 2 g Phenylhydrazin und 2 g 50 procentiger Essigsäure 1½ Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, darauf mit dem gleichen Volumen heissen Wassers verdünnt und durch ein kleines glattes Filter filtrirt. Der Filtrerrückstand (Dextrosazon) wurde zwei Mal mit je 20 ccm heissen Wassers nachgewaschen. Das Filtrat lieferte nach dem Abkühlen Isomaltosazon mit Spuren von Dextrosazon. Die Osazone wurden auf Thon gedrückt, 2 Stunden bei Zimmertemperatur und 2 Stunden im Trockenschranke bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten abgeschabt und gewogen. Unter diesen Verhältnissen lieferte 1 g Dextrose etwa 1.25 g Osazon und 1 g Isomaltose ungefähr 0.6 Osazon. Es zeigte sich indessen, dass mehr als 50 pCt. Dextrin bei dieser Probe nicht zugegen sein durften, da sonst zu viel Isomaltosazon gelöst blieb und brauchbare Werthe nicht erhalten wurden.

weiteren 30 Fällungen mit 85 procentigem Alkohol in 5 bis 2 procentiger Lösung ergaben die Auszüge eine Reduction von 11—12 pCt. bei einem spec. Drehungsvermögen von 192° und einem Moleculargewicht von 1800—2000, also Werthe, welche mit den für das früher beschriebene diastatische Dextrin erhaltenen nahe übereinstimmten.

II.

Die oben erwähnte Erscheinung eines Stillstandes in der Zerlegung der Dextrine bei einer mittleren Reduction von 23 pCt. legte die Vermuthung nahe, dass noch ein zweites Achroodextrin vorhanden sein könnte. Um der Sache auf den Grund zu kommen, war es daher nöthig, alle Auszüge, welche dieses Dextrin enthalten mussten, zu vereinigen und einer weiteren Fractionirung zu unterwerfen. Es waren dies besonders die Auszüge 5—20 mit einer Drehung von 155° bis 190° (etwa $\frac{1}{4}$ des Ausgangsmaterials). Durch 15 malige Behandlung mit 90 procentigem Alkohol in 10—3 procentiger Lösung wurde die Hauptmenge die Zuckers (haupts. Isomaltose) entfernt; die Drehung der ersten Auszüge stieg rasch durch 4 Fällungen von 135° auf 170° , dementsprechend fiel das Reductionsvermögen. Nach der 13. Fällung wurde sowohl der Rückstand als auch der Auszug als krystallinische Masse erhalten; letzterer zeigte bei einer Drehung von 181° ein Reductionsvermögen von ca. 30 pCt. (M.). Von der 16. Fällung an blieb das Drehungsvermögen der Auszüge bei 184° und das Reductionsvermögen bei 25 pCt. (M) während mehrerer weiterer Fällungen constant. Die Analyse des Rückstandes ergab $[\alpha]_D$ 188, R_m 20 pCt., Mol.-Gew. 1350, Werthe, welche auf ein Gemenge hindeuteten. Es wurde nun versucht, das fragliche Achroodextrin aus den Auszügen von Versuch II und den ersten 4 Auszügen (100 bis 140°) von Versuch I zu isoliren. Die letzteren, welche reich an Zucker waren, liess man zuerst zur Entfernung der Dextrose vergähren (370 g Trockensubstanz in 16 procentiger Lösung mit 30 g dickbreiiger Bierhefe bei Zimmertemperatur angestellt). Sobald mittels der Osazonprobe Dextrose nicht mehr nachzuweisen war, wurde die Gährung durch Filtration unterbrochen. Es waren 50 pCt. vergohren, der Gährrückstand enthielt etwa 72 pCt. Isomaltose und 28 pCt. Dextrin. Durch 3 heisse alkoholische Fällungen mit 90 procentigem Alkohol in 20—15 procentiger Lösung wurde die Hauptmenge des Zuckers entfernt; der 3. Auszug bestand aus ziemlich reiner Isomaltose $[\alpha]_D = 140^{\circ}$, $R = 82,4^{\circ}$, Mol.-Gew. 322. Die sämtlichen Auszüge mit der Drehung unter 170° — 175° wurden für sich mit 90—85 pCt. Alkohol in 10—5 procentiger Lösung vorgereinigt und die erhaltenen Dextrinrückstände mit einer Drehung von 175° vereint für die endgültige Zerlegung.

III.

Von den Dextrinen standen ungefähr 140 g zur Verfügung. Der ausserordentlichen Schwierigkeiten wegen, welche die Trennung der Dextrine mit sich bringt, kann man nicht weniger als 100 g in Arbeit nehmen. Die Alkoholstärke der heissen Mischungen wurde möglichst auf 90 V.-pCt. gehalten. Die Concentration der Lösungen wurde allmählich von 10 pCt. auf 3 pCt. erniedrigt. Schon nach der 4. Fällung zeigte das Product Neigung zur Bildung von Sphärokrystallen, aber erst nach 25 Fällungen war die Reduction des nun sich ebenfalls krystallinisch abscheidenden Rückstandes auf 29 pCt. (M) gefallen.

Die Analyse des krystallinischen Rückstandes ergab $[\alpha]_D = 180^\circ$, $R_m = 24$. Moleculargewicht 979. Letzteres würde einer Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot H_2O$, Moleculargewicht 990 entsprechen. Wegen Mangels an Material konnten wir die Fractionirung nicht weiter treiben. Immerhin glauben wir annehmen zu dürfen, dass die angegebene Formel der Wahrheit nahe kommt. In hohem Grade bemerkenswerth ist die Neigung dieses Achroodextrins, Sphärokrystalle zu bilden. Wir bezeichnen dasselbe als Achroodextrin II¹⁾.

IV.

Die Auszüge der vorhergehenden Verarbeitung (ca. 100 g Trockensubstanz) haben wir weiter zu trennen versucht. Nach 30 Fällungen mit heissem 90 procentigen Alkohol erhielten wir ein krystallinisch sich abscheidendes Dextrin mit einer Reduction von 28 (M), einer Drehung von 178° und einem Moleculargewicht von 820. Dasselbe war als ein Achroodextrin II mit etwa 4 pCt. Isomaltose anzusprechen.

Ein weiteres Achroodextrin konnten wir nicht auffinden. Das einfachste theoretisch mögliche Dextrin müsste die Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})_2 \cdot H_2O$ bzw. $C_{24}H_{42}O_{21}$ haben und bei der Hydrolyse durch Diastase oder Säure glatt in Maltose oder Isomaltose zerfallen. Wir haben vergebens nach einem derartigen Dextrin gefahndet.

Isomaltose. Wie bereits bemerkt, konnten wir bei der Spaltung der Stärke durch Oxalsäure keine Maltose auffinden, wohl aber Isomaltose, welche dasselbe Osazon und dieselben analytischen Daten liefert wie die mit Diastase erhaltene. Das Ergebniss der Osazonprobe gestattet den Schluss, dass unter geeigneten Bedingungen mit Oxalsäure reichliche Mengen von Isomaltose erhalten werden können. Unter den oben für die Darstellung von Achroodextrin angegebenen Bedingungen treten sicher 35–40 pCt. Isomaltose unter den Producten der Hydrolyse auf. Ob die Säureisomaltose aus einem Gemenge von zwei gegen verschiedene Hefearten sich verschieden verhaltenden

¹⁾ Vermuthlich identisch mit Mittelmeier's (s. o. Anm.) primärem Achroodextrin.

Isomeren besteht, wie das bei der diastatischen der Fall zu sein scheint, konnten wir noch nicht sicher ermitteln. Mit Bierhefe trat eine starke Gährung ein.

Stellen wir nun zum Schlusse die Spaltungsproducte der Stärke, welche einerseits mit Säure, andererseits mit Diastase erhalten wurden, zusammen, so ergibt sich folgende Reihe:

Mit Oxalsäure:	Mit Diastase:
Amylodextrin,	Amylodextrin,
Erythrodextrin I,	Erythrodextrin I,
Erythrodextrin II α ,	—
Erythrodextrin II β ,	—
Achroodextrin I,	Achroodextrin I,
Achroodextrin II,	Achroodextrin II,
Isomaltose,	Isomaltose,
—	Maltose.
Dextrose.	—

Es frägt sich nun, ob die Säure- und die diastatischen Dextrine gleicher Moleculargrösse bei weiterer Einwirkung von Säure und Diastase die gleichen Producte liefern, überhaupt sich gleich verhalten. Nach unseren bisherigen Versuchen scheint dieses der Fall zu sein.

Wären die Dextrine somit identisch und würden auch die Erythrodextrine II α und II β mit Diastase erhalten werden, so würden sich die beiden hydrolytischen Prozesse nur noch dadurch unterscheiden, dass bei dem einen (Säure-) Process keine Maltose und als Endproduct der Hydrolyse Dextrose gebildet wird, während bei dem anderen (dem diastatischen) Maltose, und zwar als Endproduct entsteht.

Wir haben uns begnügt, lediglich die Spaltungsproducte der Stärke anzuführen, wie wir dieselben bei unseren Versuchen isoliren konnten. Wir nehmen indessen davon Abstand, eine Hypothese über die Reihenfolge oder die Art ihrer Entstehung aufzustellen, da wir im Laufe der Untersuchung zu der Ueberzeugung gelangten, dass zu diesem Behufe erst noch weiteres experimentelles Material beizubringen ist, welches sich aus einer Untersuchung der isolirten Dextrine ergeben muss.