

Man stellt nun, nachdem alles gut schließt — wir benutzen Korkstopfen, die mit Leim und Kreide gedichtet werden — das Vakuum an. Hierbei muß man das Ventil B (Fig. 1) abdrosseln, um ein gutes Vakuum zu erhalten. Man kann so leicht ein Vakuum von 50 mm und weniger erzielen. Es kommt nur darauf an, daß man den Wasserdampf vor dem Überhitzer und nicht hinterher abdrosselt, um die Temperatur auf der erreichten Höhe auch im Destillationskolben zu erhalten. Würde man den Dampf hinter dem Überhitzer abdrosseln, so erzielte man bei der Entspannung desselben starke Temperaturerniedrigung¹⁾. — Der Effekt ist überraschend; Körper, die sonst nur äußerst langsam bei gewöhnlichem Druck mit noch so hoch erhitztem Wasserdampf übergehen, sausen nun mit Leichtigkeit über. Bemerkenswert ist, daß auch wäßrige Salzlösungen, die sonst nur schwer ihr Wasser abgeben, mit überhitztem Wasserdampf leicht vom Wasser zu befreien sind. Mit dem Übertreiben der Substanz kann man mit Hilfe dieses Apparates bei Gemengen eine ziemlich genaue Fraktionierung verbinden.

84. H. Maggi und G. Woker: Zur Frage des Stärkeabbaus durch Formaldehyd.

(Eingegangen am 20. Februar 1918.)

In einigen vorhergehenden Publikationen²⁾ haben wir über den Einfluß der Dialyse auf die Stärke-Formaldehyd-Gemische berichtet und angeführt, daß sich aus dem Dialysat nach dem Einengen (durch Verdunsten bei Zimmertemperatur) durch Zusatz der 10-fachen Menge 96-prozentigen Alkohols ein Niederschlag gewinnen läßt, den wir nach seinem Verhalten geneigt waren als Dextrin anzusprechen. Immerhin stand noch der bindende Beweis dafür aus, so lange es nicht gelungen war, denselben durch Inversion in Glykose überzuführen und den erhaltenen Zucker mittels der Osazonprobe als Glykose zu identifizieren.

Inzwischen ist uns nun die Überführung des fraglichen Dextrin-Niederschlages in Glykose gelungen. Wir sammelten die gesamten

¹⁾ Man könnte das Drosselventil auch hinter E vor dem Kühler anbringen, bei einem aus Glas hergestellten Apparat läßt sich dies aber schwer ausführen.

²⁾ Woker, B. 49, 2311 [1916]; 50, 679 [1917]; Maggi und Woker, ebenda, 50 1188 [1917]; Maggi, Z. f. allg. Physiol. (im Druck).

Dextrin-Niederschläge, die wir im Verlauf der Arbeit erhalten hatten, lösten dieselben in Wasser wieder auf und überließen die Lösung, zu deren Inversion wir vor den Sommerferien nicht mehr Zeit gefunden hatten, sich selbst während ca. 2 Monaten. Während dieser Zeit hatte sich eine reichliche Vegetation eines noch nicht näher untersuchten Pilzes angesiedelt, von welchem wir die stark reduzierende Lösung durch Filtration trennten. Das Filtrat behandelten wir in der gewöhnlichen Weise mit Natriumacetat und salzsaurem Phenylhydrazin und erhielten nach 20—30 Minuten langem Verweilen des Reaktionsgemisches im siedenden Wasserbad eine dichte, gelbe, krystallinische Abscheidung. Unter dem Mikroskop zeigte dieselbe die typische Krystallisationsart des Glykosazons und war von einem Vergleichspräparat des Osazons von Glykose, welches wir gleichzeitig und unter denselben Bedingungen hergestellt hatten, nicht zu unterscheiden. Auch der Schmelzpunkt der beiden abfiltrierten und getrockneten Niederschläge erwies sich als übereinstimmend und zeigte das für Glucosazon charakteristische Verhalten: Beim Erhitzen der Krystalle von Zimmertemperatur an war die Substanz erst bei ca. 209° vollständig geschmolzen. Wurde dagegen der Schmelzpunktapparat auf 190° vorgewärmt und dann langsam erhitzt, so schmolzen die aus dem durch Pilzenzyme zu Glykose aufgespaltenen Dextrin-Niederschlag erhaltenen Osazonkrystalle bei 201° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung, während das Glykosazon-Vergleichspräparat den Schmelzpunkt 201—202° zeigte.

Nach den Angaben von Emil Fischer¹⁾ beginnt das Glykosazon »gegen 205°«²⁾ zu schmelzen, wenn zu seiner Erhitzung für jeden Grad Temperaturerhöhung 2—3 Sekunden verwendet werden und vollendete sich auch bei dieser Temperatur, wenn man mit dem Erhitzen aufhörte, ziemlich bald. Dabei fand Gasentwicklung und starke Dunkelfärbung statt. Fuhr man dagegen in dem gleichen Tempo mit dem Erhitzen fort, so stieg das Thermometer, ehe die Schmelzung vollendet war, bis etwa 209° (korr. 213°). Wurde umgekehrt so langsam erhitzt, daß die Steigerung von 195° auf 200° 1 Minute in Anspruch nahm, so begann auch hier schon die Zersetzung unter starker Sinterung und Schmelzung.

Daß unsere Präparate durchschnittlich einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt zeigten, erklärt sich daraus, daß uns kein ganz reines Phenylhydrazin

¹⁾ Emil Fischer, B. 41, 74, 75 [1908]; Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente, ges. Abhandl. (Berlin 1909), 178, 179.

²⁾ In einer vorübergehenden Abhandlung, B. 17, 579 [1884], ges. Abhandl. S. 139.

zur Verfügung stand, und daß wir die aus Substanzmangel nicht weiter gereinigte erste Krystallisation verwendeten. Einen noch niedrigeren Schmelzpunkt erhielten wir, als wir die Krystallpräparate in pulverisierter Form in Anwendung brachten. Der Schmelzpunkt des Glykosazon-Vergleichspräparates war in diesem Fall 197°, derjenige des aus dem Dextrin-Niederschlag dargestellten Glykosazons 198° und der Mischschmelzpunkt der beiden Osazone betrug 196—198°.

Es kann daher keinem Zweifel unterliegen, daß das in der angegebenen Weise durch Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke und Weiterspaltung des aus dem Dialysat durch Alkoholfällung erhaltenen Niederschlages erhaltene Produkt wirklich Glykose ist.

Mit Rücksicht darauf, daß die Inversion des Dextrins mit Pilzenzymen statt in der üblichen Weise (mit Salzsäure) durchgeführt worden war, haben wir uns darüber vergewissert, daß der fragliche Pilz Dextrin in Glykose umzuwandeln vermag. Wir impften den in der Lösung unserer gesammelten Dextrin-Niederschläge gewachsenen Pilz auf eine konzentrierte Lösung von käuflichem Dextrin (Kahlbaum) über, filtrierten nach einer Anzahl Tagen — während welcher der Pilz sich gut entwickelt hatte —, die Lösung ab und verarbeiteten dieselbe auf Osazon. Die erhaltenen Krystalle zeigten den typischen Habitus des Glykosazons, und ihr Schmelzpunkt (198—202°) stimmte mit demjenigen unseres Osazons überein. Ein Kontrollversuch mit dem Dextrin allein ergab dagegen keine Spur eines Osazons.

Durch die angeführten Versuche ist somit der Beweis erbracht, daß in den Formaldehyd-Stärke-Gemischen ein zum Unterschied von der Stärke dialysables Spaltprodukt vom Charakter eines Dextrins entsteht, das sich in Glykose überführen läßt. Nun hätte vielleicht noch der Einwand erhoben werden können, daß lediglich der Ameisensäure-Gehalt des Formaldehyds für die Spaltung verantwortlich zu machen sei. Hiergegen sprachen allerdings die gänzlich negativen Resultate, die wir bei der Prüfung von Stärke-Ameisensäure-Gemischen mit Jod erhalten hatten, wobei immer nur die reinblaue Jodstärkefarbe zu konstatieren war. Nichtsdestoweniger haben wir auch hier einen Kontrollversuch mit Ameisensäure angestellt, der gerade so wie ein Formaldehyd-Stärke-Versuch behandelt wurde. Wir verbrachten ein Gemisch von Stärke und 5-proz. Ameisensäure in das innere Gefäß des Dialysators, wechselten anfangs 2—3-mal die Flüssigkeit im äußeren Gefäß des Dialysators mit reinem Wasser aus und überließen dann während der Sommerferien das Reaktionsgemisch sich selbst. Nach dieser Zeit war der ganze Inhalt des innern Dialysatorgefäßes eingetrocknet und im Gegensatz zu dem Formaldehyd-Versuch von pulveriger statt von gallertartiger Konsistenz. Am Boden des äußern Gefäßes fand sich

ein leichter weißer Anflug als gesamter Verdunstungsrückstand, und diese kaum wahrnehmbare Spur könnte noch die Folge einer geringen Pilzvegetation sein, die sich an einigen wenigen Stellen während der langen Zeit angesiedelt hatte. Zu irgend einer Untersuchung reichte der Rückstand nicht aus. Auch aus den ersten Dialysaten war nichts erhältlich. Es war demnach die Wirkung des Formaldehyds auf die Stärke als ein diesem eigentümlicher Effekt, nicht aber als eine Folge der Verunreinigung mit Ameisensäure zu betrachten.

Labor. f. Phys.-chem. Biol. d. Universität Bern.

86. Oskar Baudisch: Über Nitrat- und Nitrit-Assimilation. XIII.: Eisen und Sauerstoff als notwendige Agenzien für die Reduktion von Alkalinitriten mit autoxydablen Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Februar 1918.)

Es ist bisher nur auf lichtchemischem Wege gelungen, Stickstoffsäure, $H\{NO$, als labile Zwischenstufe bei der Nitrat- und Nitrit-Reduktion mit Bestimmtheit nachzuweisen¹⁾. Bei der Reduktion von Alkalinitriten mit Traubenzucker in Gegenwart von Eisen in alkalischer Lösung entsteht Stickoxyd und Ammoniak²⁾, genau wie bei der phytochemischen Reduktion der Alkalinitrate durch Cholerabakterien in alkalischer Peptonkultur³⁾. Diese Stickoxydbildung wurde von mir dahin gedeutet, daß die primär gebildete Stickstoffsäure in Stickoxyd und Wasserstoff ($H\{NO \rightarrow H + NO$) zerfällt.

Die Bildung von Stickstoffsäure durch Reduktion von Alkalinitriten konnte jetzt durch folgenden Versuch experimentell bewiesen werden.

5 g Traubenzucker, 0,5 g $FeSO_4$ und 5 g $NaHCO_3$ werden in 150 ccm destilliertem Wasser in Kohlensäure-Atmosphäre gekocht und hierauf 5 g Kaliumnitrit hinzugefügt. Das klare Destillat I gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Gibt man jedoch etwas Formaldehyd-Lösung in den Destillierkolben, so kann man im Destillat sehr bald die intensive Hydroxamsäure-Eisen-Reaktion nachweisen. Fügt man Formaldehyd zum Destillat I, so erhält man mit Eisenchlorid gar keine Reaktion, das beweist, daß Stickstoffsäure nicht vorhanden ist. Die außerordentlich leicht zersetzliche Stickstoffsäure kann nur identifiziert werden, wenn man Formaldehyd zu dem Reaktionsgemisch hinzufügt. $(CH_2O + HNO = HC \begin{matrix} \swarrow N.OH \\ \searrow OH \end{matrix})$

¹⁾ O. Baudisch, B. 44, 1009 [1911].

²⁾ O. Baudisch, B. 50, 652 [1917].

³⁾ O. Baudisch, B. 49, 1148 [1916].