

Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.

I. Abhandlung.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann, technische Hochschule in Brünn.)

Von **M. Hönig** und **St. Schubert**.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1886.)

In einer früheren Abhandlung¹ beschrieben wir die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf einige Kohlenhydrate, namentlich auf Cellulose und Stärke, und waren damals in der Lage, eine Reihe charakteristischer Verbindungen anführen zu können, die als Ätherschwefelsäuren der betreffenden Kohlenhydrate, respective als Salze dieser Säuren zum Ausdrucke gelangten. Das Studium dieser Verbindungen sollte einerseits womöglich einen näheren Einblick in die Moleculargrösse der beiden Kohlenhydrate gewähren, anderseits aber die Klarlegung jener Verhältnisse bezwecken, unter welchen Cellulose und Stärke durch concentrirte Säuren Veränderungen erleiden.

Bezüglich des ersten Punktes konnten nur bedingte und relative Zahlengrössen aufgestellt werden, um so befriedigender jedoch waren die Resultate bezüglich des zweiten Theiles der uns gestellten Aufgabe.

Bei der Bildung der Cellulose-, beziehungsweise Stärkeschwefelsäuren und deren Salze macht sich nämlich das Princip geltend, dass — unabhängig von der procentischen Zusammensetzung — die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen mit den Eigenschaften der verschiedenen Modificationen der Cellulose oder Stärke correspondiren.

Die ansehnliche Zahl von Verbindungen, die wir in bestimmter Folge von der Stärke erhalten konnten, entsprach der langen

¹ Monatsh. f. Chemie 1885, 708.

Reihe der in einander übergehenden Umwandlungsproducte, sowie sie beim Verzuckerungsprocess mit Hilfe verdünnter Säuren oder der Diastase entstehen, vom löslichen Amylum angefangen, bis zum untersten Dextrin herab.

Bei der Cellulose, von deren Umwandlungsproducten man bisher kaum ein Dextrin und dessen Bereitungsweise kannte, versprachen die gleich anfangs erzielten Resultate analog sich gestaltende Thatsachen, so zwar, dass die hier noch halb unaufgeklärten und bloß geahnten Verhältnisse eingehender studiren zu können, noch weit naheliegender war, als bei der Stärke.

Ein derartiges Studium war jedoch nur dann möglich, wenn es gelang, die den Schwefelsäureverbindungen der Cellulose und Stärke zu Grunde liegenden Modificationen oder Dextrine in reinem Zustande zu isoliren. In welcher Weise diese Aufgabe gelöst wurde, konnten wir bereits in der früher citirten Schrift mittheilen.

Die freien Ätherschwefelsäuren, denen die allgemeine Formel $C_6H_{10}O_{5n-x}(SO_4)_x$ zukommt, erleiden nämlich in ihren alkoholischen Lösungen eine allmähliche Zersetzung, indem der grösste Theil ihrer Säure an den Alkohol übergeht, sich mit diesem zu Äthylschwefelsäure verbindend, während schwefelsäurearme, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen zur Ausscheidung gelangen, die den Rest ihres Säuregehaltes erst bei höheren Temperaturen verlieren und in Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ übergehen, die als Cellulose-, respective Stärkedextrine angesehen werden müssen.

Damit war im Allgemeinen der Weg vorgezeichnet, den wir einzuschlagen hatten, um die den verschiedenen Schwefelsäureverbindungen zu Grunde liegenden Cellulose- und Stärkedextrine in reinem Zustande zu isoliren und ihre wichtigsten Eigenschaften festzustellen.

In der mehrfach citirten Abhandlung waren wir gleichzeitig in der Lage mitzutheilen, dass auch andere Kohlenhydrate, wie z. B. Glucose und ähnliche Zuckerarten, beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls Äthersäuren der Grundsubstanz $C_6H_{10}O_5$ liefern, und dass man in der gleichen Weise aus diesen Säureverbindungen dextrinartige Körper zu erhalten vermag.

Im Nachstehenden berichten wir nun über die Dextrine, welche unter den verschiedensten Bedingungen aus der Cellulose, der Stärke und dem Traubenzucker entstehen können und behalten uns vor, über die aus der Lävulose, Gallactose, dem Inulin, Rohr- und Milhzucker resultirenden Dextrine demnächst Mittheilung zu machen.

Dass wir es in allen vorliegenden Fällen mit wirklichen Dextrinen, d. h. Körpern von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zu thun haben, beweisen folgende Elementaranalysen, die mit, bei verschiedenen Darstellungen aus den drei früher erwähnten Kohlenhydraten erhaltenen Producten ausgeführt wurden.

Die zur Verbrennung gelangten Körper wurden nach sorgfältigem Entsäuern durch Kochen in absolutem Alkohol und wiederholtes Umfällen ihrer wässerigen Lösungen mit Alkohol oder Ätheralkohol gereinigt. Sie erwiesen sich in allen Fällen als völlig rein und insbesondere als aschenfrei.

Sämmtliche Substanzen wurden vor der Verbrennung im Vacuum bei $100^\circ C.$ getrocknet.

Cellulosedextrin 1 mit $[\alpha]_j = +47.67^\circ$; 0.2246 Grm. Substanz = 0.3652 Grm. CO_2 und 0.1251 Grm. H_2O .

Cellulosedextrin 2 mit $[\alpha]_j = +53.66^\circ$; 0.2375 Grm. Substanz = 0.3359 Grm. CO_2 und 0.1327 Grm. H_2O .

Cellulosedextrin 3 mit $[\alpha]_j = +118.04^\circ$; 0.2169 Grm. Substanz = 0.3500 Grm. CO_2 und 0.1226 Grm. H_2O .

Stärkedextrin 1 mit $[\alpha]_j = +178.87^\circ$; 0.2018 Grm. Substanz = 0.3286 Grm. CO_2 und 0.1131 Grm. H_2O .

Stärkedextrin 2 mit $[\alpha]_j = +136.24^\circ$; 0.2431 Grm. Substanz = 0.3919 Grm. CO_2 und 0.1389 Grm. H_2O .

Glucosedextrin 1 mit $[\alpha]_j = +90.86^\circ$; 0.2173 Grm. Substanz = 0.3528 Grm. CO_2 und 0.1222 Grm. H_2O .

Glucosedextrin 2 mit $[\alpha]_j = +107.21^\circ$; 0.1840 Grm. Substanz = 0.2997 Grm. CO_2 und 0.1048 Grm. H_2O .

Glucosedextrin 3 mit $[\alpha]_j = +132.83^\circ$; 0.1975 Grm. Substanz = 0.3200 Grm. CO_2 und 0.1116 Grm. H_2O .

In Procenten:

		Gefunden									
		Cellulosedextr.			Stärkedextr.		Glucosedextr.				
		1	2	3	1	2	1	2	3	Berechnet	
C. . . .		44·35	44·31	44·01	44·41	43·97	44·28	44·24	44·19	44·44	
H . . .		6·19	6·21	6·28	6·23	6·35	6·25	6·30	6·27	6·17.	

Cellulose.

Um die Veränderungen, welche die Cellulose bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure erleidet, genau studiren zu können, wurden sämmtliche Versuche unter Einhaltung derselben Bedingungen angestellt und nur die Entstehungstemperatur, welche auf die Beschaffenheit der gebildeten Dextrine den meisten Einfluss ausübt, variirt.

Das Verfahren, welches hiebei beobachtet wurde, war in allen Fällen folgendes:

Eine gewogene Menge Cellulose (in Form chemisch gereinigter Baumwolle) wurde in concentrirte Schwefelsäure portionweise eingetragen und gleichmässig verrieben. Auf je 1 Grm. des Kohlenhydrats kamen 2 CC. der Säure. Die Dauer der Einwirkung betrug durchwegs eine halbe Stunde. Die Temperatur, welche während des Processes eingehalten und stets genau abgelesen wurde, blieb um so constanter, je vorsichtiger beim Eintragen der Baumwolle verfahren wurde. Niedrige Temperaturgrade wurden durch Kühlung der Reibschale in Eis oder kaltem Wasser, höhere Temperaturen durch beschleunigtes Eintragen und Verarbeiten der Baumwolle erzielt.

Die verriebene Masse wurde stets in die 8—10fache Menge absoluten Alkohols gegossen und hierin vollständig zur Lösung gebracht. Da bei dieser Operation eine oft bedeutende Temperaturerhöhung unvermeidlich ist, so empfiehlt es sich, den Alkohol sowohl vor als auch während des Lösungsprocesses zu kühlen und die verriebene Masse unter fleissigem Umrühren in kleinen Antheilen einzutragen.

Die klaren, in der Regel gelb bis braun gefärbten alkoholischen Lösungen wurden durch ein Faltenfilter gegossen und in einem bedeckten Gefässe 12—24 Stunden stehen gelassen. Die

inzwischen zur Ausscheidung gelangten Äthersäuren (niedrigen Grades) wurden auf ein Papierfilter gebracht, durch anhaltendes Waschen mit absolutem Alkohol an der Wasserluftpumpe von der Mutterlauge befreit, hierauf in einer entsprechenden Menge absoluten Alkohols suspendirt und am Rückflusskühler behufs vollständiger Entsäuerung 1—2 Stunden lang erhitzt. In der Regel empfahl es sich, die so erhaltenen Dextrine nach dem Abfiltriren dieser Operation noch einmal zu unterwerfen, um die letzten Reste der Schwefelsäure zu entfernen.

Die bei höherer Temperatur erhaltenen Producte wurden ihrer hygroskopischen Natur wegen über Schwefelsäure getrocknet und aufbewahrt.

Bei der nun folgenden Anführung der diesbezüglichen Versuche ist stets die Entstehungstemperatur, d. h. die während des Verreibens beobachtete Temperatur, ferner das Rotations- und Kupferreductionsvermögen der entstandenen Dextrine sammt den entsprechenden Daten angegeben.

Die Kupferreduction wurde nach der gewichtsanalytischen Methode von Mäcker¹ durchgeführt.

Versuch I. Entstehungstemp. +3° C. (bei Eiskühlung). Die verriebene zähflüssige Masse löst sich leicht und vollständig in Alkohol zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Ausscheidung der Äthersäure beginnt bereits nach Ablauf einer halben Stunde in Form eines gelatinösen Niederschlages. Das entsäuerte Product repräsentirt ein weisses Pulver, welches leicht zerreiblich ist und unter dem Pistill wie Kork knirscht. Mit conc. Schwefelsäure und Jod in der bekannten Weise behandelt, liefert das Product die charakteristische Blaufärbung, wesshalb es als noch unveränderte und bloß desaggregirte Cellulose aufzufassen ist. Als solche ist es auch vollständig unlöslich in Wasser, wohl aber in sehr schwacher Kali- oder Natronlösung, aus welcher es jedoch durch Säuren nicht wieder gefällt wird. Die Polarisation konnte demnach nur in alkalischer Lösung von bekanntem Gehalte vorgenommen werden.

$$L = 100, \quad c = 1.2403, \quad a = +0.23\dots^2$$

$$[\alpha]_j = +6.40^\circ.$$

Die alkalische Lösung reducirt stark Fehling'sche Flüssigkeit.

¹ Landw. Vers. St., 25. Bd., p. 115.

² c = Grm. trockene Substanz in 100 CC. Wasser.

a = abgelesene Scalentheile für $[\alpha]_j = \frac{10^4 \cdot a}{L \cdot c}$, wobei

$\alpha = a \cdot 0.3455$ ist.

Versuch II. Entstehungstemp. 10–13° C. (bei Eiskühlung erzielt).

1. Fraction: Weisses, trockenes Pulver, nur in alkalihaltigem Wasser löslich. Dasselbe wurde behufs Polarisation durch Waschen mit Wasser von den anhaftenden löslichen Dextrinen befreit.

$$L = 100, \quad c = 1.3107, \quad a = +0.435 \\ [\alpha]_j = +11.46^\circ.$$

2. Fraction: Weisse, amorphe Substanz, die in Wasser zu einer hyalinen Masse aufquillt, sich endlich aber zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit auflöst.

$$L = 100, \quad c = 0.8939, \quad a = +0.995 \\ [\alpha]_j = +38.45^\circ.$$

3. Fraction: Die Substanz löst sich nur schwer zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit.

$$L = 100, \quad c = 0.8883, \quad a = +1.02 \\ [\alpha]_j = +39.67^\circ \\ S = 0.5836, \quad R = 0.0876 \\ R_1 = 0.1502 \dots^1$$

Versuch III. Entstehungstemp. 16° (bei Eiswasserkühlung).

1. Fraction: Weisses Pulver, nur in alkalihaltigem Wasser löslich.

$$L = 100, \quad c = 1.3107, \quad a = +0.7675 \\ [\alpha]_j = +20.23^\circ.$$

2. Fraction: Weisses, in Wasser lösliches Pulver.

$$L = 100, \quad c = 3.11575, \quad a = +4.84 \\ [\alpha]_j = +53.66^\circ \\ S = 0.62315, \quad R = 0.0717 \\ R_1 = 0.1151.$$

3. Fraction: Ebenso:

$$L = 100, \quad c = 1.1684, \quad a = +1.8 \\ [\alpha]_j = +53.22^\circ \\ S = 0.7458, \quad R = 0.0886 \\ R_1 = 0.1188.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 25° C. (bei gelinder Kühlung in Wasser).

¹ *S* = Grm. wasserfreier Substanz, die zur Reduction gelangte.
R = Grm. Kupferoxyd, die bei der Reduction geliefert wurden.
*R*₁ = Grm. Kupferoxyd auf 1 Grm. wasserfreier Substanz bezogen.

1. Fraction: Weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 10.4713, & a &= +14.45 \\ & & [\alpha]_j &= +47.67^\circ \\ S &= 0.62315, & R &= 0.0833 \\ & & R_1 &= 0.1344, \end{aligned}$$

Versuch V. Entstehungstemp. 29—30° C. (bei sehr gelinder Kühlung in Wasser).

1. Fraction: Schneeweisse, amorphe Substanz, die sich in Wasser zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit löst.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 1.8401, & a &= +2.565 \\ & & [\alpha]_j &= +48.16^\circ \\ S &= 0.3524. & R &= 0.0430 \\ & & R_1 &= 0.1221. \end{aligned}$$

2. Fraction: In Wasser leicht löslich.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 2.9179, & a &= +4.78 \\ & & [\alpha]_j &= +56.59^\circ \\ S &= 0.4286, & R &= 0.0486 \\ & & R_1 &= 0.1134. \end{aligned}$$

3. Fraction: Ebenso.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 2.6914, & a &= +4.985 \\ & & [\alpha]_j &= +63.99^\circ \\ S &= 0.3360, & R &= 0.0344 \\ & & R_1 &= 0.1025. \end{aligned}$$

4. Fraction: In Wasser löslich, weiss.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 1.0593, & a &= +1.965 \\ & & [\alpha]_j &= +64.07^\circ \\ S &= 0.4152, & R &= 0.0424 \\ & & R_1 &= 0.1020. \end{aligned}$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 30—32° C. Schneeweisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 1.3343, & a &= +3.46 \\ & & [\alpha]_j &= +89.30^\circ. \end{aligned}$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 32—34° C.

1. Fraction: Weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

$$\begin{aligned} L &= 100, & c &= 2.1759, & a &= +7.03 \\ & & [\alpha]_j &= +111.62^\circ. \end{aligned}$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 1 \cdot 4385, \quad a = +4 \cdot 60$$

$$[\alpha]_j = +110 \cdot 48^\circ.$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 36—38° C.

1. Fraction: Gelblich gefärbtes, leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \quad c = 1 \cdot 0153, \quad a = +3 \cdot 435$$

$$[\alpha]_j = +116 \cdot 89^\circ.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 1 \cdot 6185, \quad a = +5 \cdot 53$$

$$[\alpha]_j = +118 \cdot 04^\circ.$$

Versuch IX. Entstehungstemp. 38° C. Gelb gefärbtes, leicht lösliches Pulver.

$$L = 100, \quad c = 1 \cdot 2666, \quad a = +4 \cdot 46$$

$$[\alpha]_j = +121 \cdot 65^\circ$$

$$S = 0 \cdot 5700, \quad R = 0 \cdot 0425$$

$$R_1 = 0 \cdot 0745.$$

Versuch X. Entstehungstemp. 38—40° C.

Gesamtmfraction: Gelb, leicht löslich; wurde behufs Bestimmung des Rotations- und Reductionsvermögens aus concentrirter, wässriger Lösung mittelst Alkohol umgefällt.

$$L = 100, \quad c = 1 \cdot 7704, \quad a = +6 \cdot 545$$

$$[\alpha]_j = +127 \cdot 72^\circ$$

$$S = 0 \cdot 8852, \quad R = 0 \cdot 0414$$

$$R_1 = 0 \cdot 04676.$$

Der leichteren Übersicht wegen stellen wir die Versuchsergebnisse nachstehend in einer Tabelle, und zwar nach steigendem Rotationsvermögen der einzelnen Dextrine, zusammen.

Wie aus diesen Daten zu ersehen ist, finden die von uns u. a. O.¹ aufgestellten Behauptungen ihre volle Bestätigung: „Die Veränderungen, welchen die Cellulose durch die Schwefelsäure bei steigenden Temperaturen unterworfen ist, lassen sich dahin erklären, dass die gebildeten Äthersäuren verschiedenen Modificationen der Cellulose entsprechen, wie wir sie analog bei der Stärke in Form der löslichen Stärke und der verschiedenen Dextrine kennen.“

¹ Monatsh. f. Chem. 1885, 716.

Nr.	Entstehungs- temperatur	Löslichkeits- vermögen in Wasser	Rotation [α] _j	Kupfer- reduction R ₁	Jodreaction
1	+3° C.	Unlöslich	+ 6·4 °	—	blau
2	+10—13	"	+ 11·46	—	blau
3	16	"	+ 20·23	—	blau
4	13	schwer löslich	+ 38·45	—	blauviolett
5	13	"	+ 39·67	0·1502	blauviolett
6	25	"	+ 47·67	0·1344	blauviolett
7	29—30	"	+ 48·16	0·1221	violett bis roth
8	16	leicht löslich	+ 53·22	0·1188	—
9	16	"	+ 53·66	0·1151	—
10	29—30	"	+ 56·59	0·1134	—
11	"	"	+ 63·99	0·1025	—
12	"	"	+ 64·07	0·1020	—
13	30—32	"	+ 89·30	—	—
14	32—34	"	+110·48	—	—
15	"	"	+111·62	—	—
16	36—38	"	+116·89	—	—
17	"	"	+118·04	—	—
18	38	"	+121·65	0·0745	—
19	38—40	"	+127·72	0·0467	—

Sämmtliche hier angeführten Cellulosederivate entsprechen also analogen Äthersäuren, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure zunächst zur Bildung gelangen und demnach den Ausgangspunkt für jene bilden.

Die Derivate selbst, die uns hier allein interessiren, stellen eine Reihe wohlcharakterisirter Körper dar, deren Eigenschaften von der Entstehungstemperatur abhängig sind.

Die am niedrigsten rotirenden Producte (Nr. 1, 2, 3 der Tabelle) stehen der unveränderten Cellulose am nächsten und dürften, wenn auch äusserlich völlig verschieden, mit dem sogenannten Amyloid identisch sein. Ihr geringes Rotationsvermögen spricht dafür, dass der unveränderten Cellulose, sofern man dieselbe als solche in Lösung zu bringen vermöchte, kein Drehungsvermögen zuzuschreiben ist.

Von besonderem Interesse sind die unter Nr. 4—7 angeführten Producte, die an der Grenze der Löslichkeit stehen und gewissermassen den Übergang zwischen den unlöslichen Producten und den leicht löslichen wirklichen Cellulosedextrinen vermitteln.

Diese Übergangsglieder verhalten sich analog der löslichen Stärke und können demnach als „lösliche Cellulose“ aufgefasst werden.

Die übrigen in der Tabelle angeführten Producte repräsentiren wirkliche Dextrine, deren Rotationsvermögen mit der Entstehungstemperatur steigt und sich im Allgemeinen zwischen 50—130° bewegt.

Es ist uns nicht gelungen, ein über 130° rotirendes Dextrin zu erzeugen, obgleich, wie später gezeigt werden soll, viele Anzeichen darauf schliessen lassen, dass das Drehungsvermögen dieser Dextrinreihe erst bei ungefähr 140° seinen Höhepunkt erreicht.

Ein nicht unwesentliches Kriterium für die Cellulosenatur der zuerst angeführten Derivate und deren stufenweisen Übergang in die höher rotirenden Dextrine ist die Jodreaction, die — wenn mit der nöthigen Vorsicht ausgeführt — dieselben Farbtöne von Blau in Violett und Roth aufzuweisen vermag, wie wir sie bei den von der Stärke derivirenden höheren Dextrinen kennen. So zeigen die bei Eiskühlung erhaltenen, in Wasser unlöslichen Celluloseproducte noch die reine Blaufärbung, wie sie der unveränderten Cellulose und der löslichen Stärke eigen ist, während die als „lösliche Cellulose“ bezeichneten Producte sich violett bis roth färben, entsprechend den ähnlichen Reactionen der Erythro-dextrine. Die höher rotirenden, wirklichen Dextrine geben keine Jodreaction mehr.

Die in Wasser löslichen Cellulosederivate besitzen weiterhin in verschiedenem Grade die Fähigkeit, alkalische Kupferlösungen zu reduciren. Dieses Verhalten ist jedoch nicht auf etwa vorhandene, geringe Zuckermengen zurückzuführen, sondern ist sowohl den Producten der löslichen Cellulose, als auch den wirklichen Dextrinen als solchen eigenthümlich. Dass jedoch die von uns dargestellten Celluloseproducte frei von Zucker sind, beweist

nicht nur die Art und Weise ihrer Entstehung, sondern auch das Verhalten der Glucose gegen concentrirte Schwefelsäure; denn bei der gegenseitigen Einwirkung von concentrirter Säure und Cellulose ist ein Hydratationsprocess, demnach eine Zuckerbildung an und für sich nicht denkbar und erscheint erst völlig ausgeschlossen durch die Thatsache, dass Glucose und ähnliche Zuckerarten durch concentrirte Schwefelsäure Wasserverluste erleiden und selbst in dextrinartige Körper übergehen. Wir vermochten denn auch selbst in den concentrirtesten Lösungen unserer Dextrine mit Barfoed'schem Reagens keinen Traubenzucker nachzuweisen.

Die Zahlen in der fünften Columne unserer Tabelle weisen im Allgemeinen die grössten Reductionswerthe bei den schwerlöslichen Celluloseproducten und den höheren Dextrinen auf und sinken bei den Enddextrinen auf den dritten Theil des ursprünglichen Werthes herab.

Von keineswegs geringem Interesse scheinen uns auch die bereits mehrfach erwähnten, regelmässigen Ausscheidungen der hiehergehörigen Äthersäuren aus ihren alkoholischen Lösungen zu sein, indem die bei den verschiedenen Entstehungstemperaturen zum Vorschein gelangten Formen derselben fast allein schon geeignet waren, ein Urtheil über die näheren Eigenschaften der zu erwartenden Dextrine zu verschaffen.

So kamen die bei sehr niedrigen Temperaturen erhaltenen Äthersäuren meist sehr bald und nur in Form gelatinöser Niederschläge zur Ausscheidung, während bei den der „löslichen Cellulose“ entsprechenden, sowie allen folgenden Säureverbindungen unter dem Mikroskop die regelmässige Kugelform¹ nachgewiesen werden konnte, die bezüglich ihrer Grösse im Allgemeinen mit der Entstehungstemperatur variirt. Die grössten Formen, Kügelchen von 0·02—0·028 Mm. Durchmesser, wurden bei den Äthersäuren der löslichen Cellulose und der zunächst liegenden Dextrine beobachtet, die relativ kleinsten Formen hingegen bei den höher rotirenden Producten. (Fig. 1 und Fig. 6.)

Die Grösse der ausgeschiedenen Formen gestattet es ferner, in den meisten Fällen einen Schluss auf die Einheitlichkeit der Äthersäuren und folglich auch der Dextrine selbst zu ziehen. Die

¹ Nicht Scheibchen, wie a. a. O. von uns irrthümlich behauptet wurde.

bei niedrigen und mittleren Temperaturen erhaltenen Äthersäuren weisen stets Formen von verschiedener Grösse auf und sind demnach als Gemische verschiedener Cellulosemodificationen aufzufassen, wovon wir uns durch fractionirte Krystallisation oder Fällung mittelst Äther wiederholt überzeugen konnten. (Siehe Versuch II, III, IV.)

Vollkommen einheitliche Producte konnten nur bei höheren Temperaturen erzielt werden (Versuch VII, VIII), und hier wiesen auch die ausgeschiedenen Äthersäuren fast durchwegs gleiche Formen und Grössenverhältnisse auf.

Diese eigenthümlichen Ausscheidungen wurden jedoch nicht bei den Äthersäuren allein, sondern auch bei den entsprechenden Dextrinen beobachtet, sofern diese aus mehr oder weniger verdünnten alkoholischen Lösungen erhalten werden konnten. (Fig. 2.)

Diese mitunter sehr regelmässigen Gebilde erinnern an ähnliche Vorkommnisse, wie sie im Zellsaft verschiedener Pflanzen bereits mehrfach beobachtet wurden. Von sämmtlichen Dextrinen sind nur die niedrigen, respective die höher rotirenden, in starkem Alkohol etwas löslich.

Die verschiedenen Cellulosedextrine sind ferner durch ihr Verhalten gegen Diastase wesentlich von einander unterschieden und erinnern auch nach dieser Richtung an die Stärkedextrine, wie sie bisher bei den Verzuckerungsprocessen erhalten werden konnten.

Die Ermittlung der Einwirkung von Diastaselösungen auf die aus Cellulose entstehenden Dextrine wurde im Allgemeinen in folgender Weise durchgeführt:

Eine genau gewogene Menge des Dextrins, dessen Kupferreductionsvermögen vorher ermittelt ward, wurde auf ein bestimmtes Volumen gelöst und die Lösung mit 20 CC. eines nach der Angabe von Brown und Heron¹ frisch bereiteten Malzauszuges versetzt. Ein aliquoter Theil dieses Gemisches wurde nun durch 4—5 Stunden bei einer Temperatur von 60° C. im Wasserbade digerirt, und gleichzeitig auch eine genau abgemessene Menge des Malzextractes derselben Procedur unterworfen. Beide Kölbchen, in welchen der Versuch zur Ausführung kam, wurden während

¹ Annal. d. Ch. u. Ph. 199, 173.

desselben mit einer Rückflusskühlvorrichtung versehen, um die Concentration der Lösungen unverändert zu erhalten. Nach beendigter Operation wurde durch rasches Erhitzen bis zur Siedetemperatur die Einwirkung der Diastase unterbrochen, und hierauf sowohl in einem aliquoten Theile des Gemisches, als auch der Malzlösung das Kupferreductionsvermögen (nach Märcker's Methode) bestimmt. Durch eine einfache Rechnung war man dann in den Stand gesetzt, aus den erhaltenen Zahlen festzustellen, ob das Reductionsvermögen des ursprünglich angewendeten Dextrins sich verändert hatte, und damit auch gleichzeitig zu ermitteln, ob durch die Einwirkung der Diastase eine Veränderung des Dextrins herbeigeführt wurde oder nicht.

I. 1·2342 Grm. eines Cellulosedextrins mit dem Rotationsvermögen $[\alpha]_j = +119\cdot28^\circ$ wurden auf 50 CC. Lösung gebracht.

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten 0·0203 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirt die entsprechend gleiche

Quantität nach der Einwirkung 0·02768 „ „

Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge ent-

haltenen Malzauszuges 0·02531 „ „

Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der

Einwirkung 0·0237 Grm. CuO

Differenz gegen den ursprünglichen Werth +0·0034 Grm. CuO.

II. 0·62315 Grm. eines Dextrins von $[\alpha]_j = +53\cdot66^\circ$, wie oben angegeben, behandelt, ergaben:

12·5 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten 0·0209 Grm. CuO

Von dem Gemenge reducirt die entsprechend gleiche

Quantität nach der Einwirkung 0·3206 „ „

Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge ent-

haltenen Malzauszuges 0·2495 „ „

Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der

Einwirkung 0·0711 Grm. CuO

Differenz gegen den ursprünglichen Werth +0·0502 Grm. CuO.

III. 1·5707 Grm. Dextrin mit $[\alpha]_j = +47\cdot68^\circ$ der Einwirkung unterzogen:

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten 0·0472 Grm. CuO

Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche

Quantität nach der Einwirkung 0·3574 „ „

Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge ent-

haltenen Malzauszuges 0·2400 „ „

Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der

Einwirkung 0·1174 Grm. CuO

Differenz gegen den ursprünglichen Werth +0·0937 Grm. CuO.

Die vorstehenden Versuche ergaben demnach, dass die Enddextrine der Cellulose durch Diastase keine Veränderungen erleiden, wohingegen die höheren Dextrine eine deutlich nachweisbare Umwandlung erfahren, die sich insbesondere durch ein um das Mehrfache gesteigertes Kupferreductionsvermögen kennzeichnet.

Wir haben versucht, die bei der Einwirkung von Malzextract aus den höheren Cellulosedextrinen entstehenden Producte in der Weise zu isoliren, dass wir nach dem Eindampfen der Lösung, in ähnlicher Art wie bei der Gewinnung der Maltose, wiederholt mit 90% Alkohol den Rückstand extrahirten etc. Wir sind aber bis heute, des in grösseren Mengen schwer zu beschaffenden Rohmaterials wegen, nicht in die Lage gekommen, über die Zusammensetzung und die weiteren Eigenschaften des Reactionsproductes Endgiltiges mitzutheilen.

Stärke.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Stärke unter verschiedenen Bedingungen und die Isolirung der gewonnenen Dextrine wurde in derselben Weise bewerkstelligt, wie wir es bei der Cellulose des weiteren beschrieben haben, und es sei demnach diesbezüglich auf dieses Capitel verwiesen.

Versuch I. Entstehungstemp. 5—9° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Schneeweisses, amorphes Dextrin, färbt sich in wässriger Lösung mit Jod blau.

$$L = 100, \quad c = 0.9846, \quad a = +5.42$$

$$[\alpha]_j = +190.18^\circ.$$

2. Fraction: Schneeweisses, amorphes Dextrin, färbt sich mit Jod rothviolett.

$$L = 100, \quad c = 2.0296, \quad a = +10.63$$

$$[\alpha]_j = +180.95^\circ.$$

Versuch II. Entstehungstemp. 9° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Schneeweiss, färbt sich mit Jod rothviolett.

$$L = 100, \quad c = 1.8591, \quad a = +9.675$$

$$[\alpha]_j = +179.79^\circ.$$

2. Fraction: Weisses Pulver, gibt keine Jodreaction.

$$L = 100, \quad c = 1.7037, \quad a = +8.215$$

$$[\alpha]_j = +166.59^\circ.$$

Versuch III. Entstehungstemp. 8—10° C. (bei Eiskühlung).

1. Fraction: Die entsprechenden, aus der alkoholischen Lösung freiwillig sich ausscheidenden Äthersäuren erscheinen, unter dem Mikroskop besehen, aus regelmässig gestalteten Kügelchen (Fig. 4) zusammengesetzt, die selbst nach dem Entsäuern ihre ursprüngliche Form beibehalten (Fig. 5). Das rein weisse Dextrin färbt sich mit Jod blauviolett.

$$L = 100, \quad c = 4.6608, \quad a = +24.13$$

$$[\alpha]_j = +178.87^\circ$$

$$S = 1.2118, \quad R = 0.0538$$

$$R_1 = 0.0443.$$

2. Fraction: Die Äthersäure besteht aus etwas kleineren Kügelchen. Das Dextrin ist rein weiss, färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 0.8025, \quad a = +3.845$$

$$[\alpha]_j = +165.53^\circ$$

$$S = 0.7242, \quad R = 0.0400$$

$$R_1 = 0.0552.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 10—12° C. (bei gelinder Eiskühlung).

1. Fraction: Die Äthersäuren fallen wie bei Versuch III in grösseren Kügelchen aus, die in dem entsäuerten Dextrin noch erhalten sind. Jodreaction blauviolett bis roth.

$$L = 100, \quad c = 4.6086, \quad a = +20.375$$

$$[\alpha]_j = +175.61^\circ$$

$$S = 0.4360, \quad R = 0.0202$$

$$R_1 = 0.0465.$$

2. Fraction: Die Äthersäuren bestehen aus grösseren und kleineren Kügelchen. Das Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 2.1210, \quad a = +10.52$$

$$[\alpha]_j = +171.36^\circ$$

$$S = 0.5844, \quad R = 0.0304$$

$$R_1 = 0.0520.$$

3. Fraction: Äthersäure, siehe Fig. 9. Das Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 2.3113, \quad a = +10.98$$

$$[\alpha]_j = +164.13^\circ$$

$$S = 0.5286, \quad R = 0.0295$$

$$R_1 = 0.0560.$$

Versuch V. Entstehungstemp. 24—27° C.

1. Fraction: Äthersäure krystallinisch. Das rein weisse Dextrin färbt sich nicht mit Jod.

$$L = 100, \quad c = 4.2200, \quad a = +20.04$$

$$[\alpha]_j = +164.07.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 3.3098, \quad a = +15.19$$

$$[\alpha]_j = +158.56^\circ.$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 25—30° C.

1. Fraction: Die Äthersäure weist einheitliche Formen auf. Das Dextrin erscheint schwach gelb gefärbt.

$$L = 100, \quad c = 1.2906, \quad a = +5.43$$

$$[\alpha]_j = +145.36^\circ$$

$$S = 0.1874, \quad R = 0.0111$$

$$R_1 = 0.0595.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 0.7278, \quad a = +2.87$$

$$[\alpha]_j = +136.24^\circ$$

$$S = 0.3403, \quad R = 0.0217$$

$$R_1 = 0.0637.$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 25—30° C.

Gesamttfraction: Äthersäuren mit durchwegs einheitlichen Formen. Dextrin weiss.

$$L = 100, \quad c = 1.0900, \quad a = +4.43$$

$$[\alpha]_j = +140.41^\circ.$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 30—35° C.

1. Fraction: Äthersäure gleichmässig ausgeschieden; das Dextrin gelb gefärbt.

$$L = 100, \quad c = 1.4195, \quad a = +5.505$$

$$[\alpha]_j = +133.98^\circ$$

$$S = 0.2086, \quad R = 0.0126$$

$$R_1 = 0.0604.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 1.000, \quad a = +3.87$$

$$[\alpha]_j = +133.70^\circ.$$

$$S = 0.3795, \quad R = 0.02285$$

$$R_1 = 0.0602.$$

Der Übersicht wegen fassen wir auch hier die gewonnenen Resultate in nachstehender Tabelle zusammen.

Nr.	Entstehungs- temperatur	Rotation [α] _j	Kupfer- reduction R_1	Jodreaction
1	+ 5— 9°	+190.18°	—	blau
2	"	+180.95	—	rothviolett
3	9	+179.79	—	rothviolett
4	8—10	+178.87	0.0443	blauviolett
5	10—12	+175.61	0.0465	blauviolett—roth
6	"	+171.36	0.0520	—
7	9	+166.59	—	—
8	8—10	+165.53	0.0552	—
9	10—12	+164.13	0.0560	—
10	24—27	+164.07	—	—
11	24—27	+158.56	—	—
12	25—30	+145.36	0.0595	—
13	"	+140.41	—	—
14	"	+136.24	0.0637	—
15	30—35	+133.98	0.0604	—
16	"	+133.70	0.0602	—

Wenn wir in ähnlicher Weise, wie wir es früher bei der Cellulose gethan haben, die verschiedenen Dextrine auf ihre wichtigsten Unterscheidungsmerkmale hin untersuchen, so ergibt sich, dass sie von einander sowohl hinsichtlich ihres specifischen Drehungsvermögens und Kupferreductionsvermögens, als auch durch ihr Verhalten gegenüber von Jod und, wie unten bewiesen werden soll, gegen Diastase, ferner durch die Form ihrer Ausscheidungen und ihrer Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol scharf gekennzeichnet sind.

Die Rotation nimmt mit steigender Entstehungstemperatur allmählig ab, und die von uns beobachteten Grenzwerte liegen zwischen 190° — 133° .

Wir möchten zunächst darauf hinweisen, dass der durch concentrirte Schwefelsäure erzielte Degradationsprocess noch weiter geht als der bei der Diastaseeinwirkung allgemein beobachtete, und dass unsere Enddextrine nahezu dieselben Rotationswerthe zeigen, wie sie seinerzeit von Guérin-Varry¹ zu $+138.7^{\circ}$ und von Musculus² zu $+139^{\circ}$ festgestellt wurden.

Das Verhalten gegen Jod ist aus der Tabelle selbst ersichtlich und stimmt im Allgemeinen mit bereits bekannten Thatsachen überein.

Das Kupferreductionsvermögen muss als ein relativ sehr geringes bezeichnet werden und scheint wie bei der Cellulose, wenn auch in viel geringerem Masse, mit steigender Rotation zu fallen.

Bezüglich der mikroskopischen Form der ausgeschiedenen Äthersäuren konnten wir dieselben Wahrnehmungen machen wie zuvor bei der Cellulose. Die relativ grössten, in ihren Dimensionen jedoch verschiedensten Gebilde wurden wiederum bei den niedrigsten Temperaturen erhalten, die kleinsten, dann aber stets einheitlich gestalteten Producte bei Anwendung höherer Temperaturgrade. (Fig. 6.) Dasselbe gilt auch von den Dextrinen selbst, nur ist die jeweilige Ausscheidung derselben, wegen der geringen Löslichkeit der Producte in Alkohol, eine äusserst spärliche, wenn auch deutlich nachweisbare. Man kann die grösseren, theils regelmässig kugeligen, theils maulbeerartig gestalteten Gebilde der reinen Dextrine aus entsprechend verdünnten weingeistigen Lösungen, die kleineren Formen aus starkem oder auch absolutem Alkohol durch freiwillige Ausscheidung erhalten. Keine dieser Formen zeigt jedoch das den Krystallen und den Stärkekörnern selbst eigenthümliche Verhalten zum polarisirten Licht, wesswegen man diese Art von Gebilden nicht als Krystalle ansehen kann.

Da wir in der Lage waren, auch bei Dextrinen, die auf einem anderen als dem von uns eingeschlagenen Wege dargestellt

¹ Gmelin's Handbuch VII, pag. 633.

² W. Nägelli, Stärkegruppe, pag. 39.

wurden, dieselben Formen nachzuweisen, so scheint diese Art von Ausscheidungsvermögen sämmtlichen Dextrinen der Cellulose sowohl, als auch der Stärke eigenthümlich zu sein, wofür auch die von Musculus¹ gemachten Wahrnehmungen an seinem „unlöslichen Dextrin“ Zeugniß ablegen.

Bezüglich der Einwirkung von Diastase auf die hieher gehörigen Dextrine der Stärke gilt das bei demselben Anlasse von den Cellulosedextrinen Gesagte.

Deutlich wahrnehmbare Veränderungen erleiden nur die höheren, bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Producte, wohingegen die Enddextrine keiner nennenswerthen Einwirkung unterworfen sind.

Die einschlägigen Versuche wurden wie im vorigen Falle ausgeführt.

I. 0·7700 Grm. eines Stärkedextrins mit $[\alpha]_j = +158\cdot56^\circ$, wie bei der Cellulose behandelt, ergaben:

10 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten	0·0092 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche	
Quantität nach der Einwirkung	0·2599 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge ent-	
haltenen Malzauszuges	0·2502 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins	0·0097 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0005 Grm. CuO.

II. Ein bei Eiskühlung dargestelltes Stärkedextrin mit $[\alpha]_j = +179\cdot79^\circ$ der Einwirkung unterworfen, ergab:

10 CC. Dextrinlösung reduciren ursprünglich	0·0080 Grm. CuO
Von dem Gemenge reducirte die entsprechend gleiche	
Quantität nach der Einwirkung	0·2718 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemenge ent-	
halten Malzauszuges	0·1657 „ „
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der	
Einwirkung	0·1061 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0·0981 Grm. CuO.

Fasst man all das über die Stärkedextrine Gesagte zusammen, so sehen wir, dass die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Producte dasselbe Verhalten aufweisen, wie es für die nach anderen Methoden bisher erhaltenen Dextrine

¹ Compt. rend. 70. 857.

festgestellt wurde; nur in Bezug auf das Kupferreductionsvermögen ergibt sich eine den meisten bisherigen Annahmen gegenüber abweichende Thatsache, denu wir vermochten mit Sicherheit nachzuweisen, dass allen unseren Stärkedextrinen ein, wenn auch geringes Kupferreductionsvermögen zukommt, und wir wollen hier insbesondere hervorheben, dass alle Dextrine, welche auf diese Eigenschaft hin geprüft wurden, sorgfältig gereinigt waren und sich stets vollkommen zuckerfrei erwiesen.

Wir müssen daher das Kupferreductionsvermögen als eine allen Stärkedextrinen eigenthümliche Eigenschaft bezeichnen.

Traubenzucker.

Wie wir bei einem früheren Anlasse¹ Gelegenheit hatten anzuführen, bilden sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Glucose nicht Äthersäuren des Körpers $C_6H_{12}O_6$, sondern es entstehen den Cellulose- und Stärkeverbindungen isomere Producte, welche auf eine Grundsubstanz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zurückzuführen sind. Bei der Entsäuerung der hierhergehörigen Äthersäuren gelang es demnach, stets nur dextrinartige Körper zu isoliren, und es muss daher in diesem Falle die Einwirkung der Schwefelsäure in der Weise aufgefasst werden, dass zunächst Dehydratation und dann erst die Bildung der entsprechenden Äthersäuren erfolgt. Wir besitzen demnach in dieser Reaction das einfachste Mittel, um in der Classe der Kohlenhydrate von Körpern der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ zu jenen der Gruppe $C_6H_{10}O_5$ zu gelangen, und damit erscheint dieser, bisher noch von manchen Seiten angezweifelte Rückbildungsprocess in einfachster Weise ermöglicht.

Ähnlich wie in den beiden vorhergehenden Fällen, entstehen auch hier mit den wechselnden Bildungstemperaturen verschiedene Dextrine, die sowohl in ihrem Rotations- wie Reductionsvermögen, als auch bezüglich der anderen Eigenschaften von einander differiren.

Bei der Bereitungsweise der Äthersäuren und der entsprechenden Dextrine wurde in der bereits mehrfach beschriebenen Weise vorgegangen.

¹ Monatsh. f. Chem. 1885, pag. 746.

Versuch I. Entstehungstemp. 5—10° C. (bei Eiskühlung).

Der Traubenzucker kam, wie auch in allen folgenden Fällen, wasserfrei zur Verwendung. Derselbe verkleistert sich anfangs und bildet nach Verlauf der Reaction eine homogene, schwach gelb gefärbte, dickflüssige Masse. Aus der alkoholischen Lösung fällt eine krystallinische Äthersäure, jedoch in sehr geringer Menge. Aus dem Filtrate wurden demnach mittelst Äther zwei Fractionen hergestellt, welche sich als voluminöse, äusserst hygroskopische Niederschläge repräsentiren. Beide lösen sich in heissem Alkohol, aus dem sie nach langsamem Abkühlen in regelmässig ausgebildeten Kügelchen ausfallen. Desgleichen sind auch die entsäuerten Producte, also die Dextrine, zum Theil in heissem Alkohol löslich und weisen beim Ausscheiden auch dieselben Formen auf. Die entsäuerten Producte sind rein weiss und sehr hygroskopisch.

1. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 1.4800, \quad a = +3.85$$

$$[\alpha]_j = +89.87^\circ.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 1.4472, \quad a = +3.70$$

$$[\alpha]_j = +88.33^\circ.$$

Versuch II. Entstehungstemp. 10° C. (bei Eiskühlung). Die erste Fraction der Äthersäure scheidet sich aus ihrer alkoholischen Lösung nach eintägigem Stehen in den bekannten Formen aus. (Fig. 7.) Die zweite Fraction wurde mittelst Äther gefällt.

1. Fraction: Das Dextrin ist rein weiss, hygroskopisch, in heissem Alkohol etwas löslich und scheidet sich aus letzterem in denselben Formen wie die entsprechende Äthersäure aus. (Fig. 7.)

$$L = 100, \quad c = 2.9412, \quad a = +8.455$$

$$[\alpha]_j = +99.32^\circ$$

$$S = 0.1470, \quad R = 0.0172$$

$$R_1 = 0.1170.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 1.0437, \quad a = +2.745$$

$$[\alpha]_j = +90.86^\circ$$

$$S = 0.1409, \quad R = 0.0170$$

$$R_1 = 0.1206.$$

Versuch III. Entstehungstemp. 5—10° C. (bei Eiskühlung). Die Äthersäuren wurden mit Äther gefällt.

1. Fraction: Schneeweisse Masse, sehr hygroskopisch.

$$L = 100, \quad c = 0.5027, \quad a = +1.56$$

$$[\alpha]_j = +107.21^\circ$$

$$S = 0.6120, \quad R = 0.0539$$

$$R_1 = 0.0880.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 0.9260, \quad a = +2.625$$

$$[\alpha]_j = +98.58^\circ.$$

Versuch IV. Entstehungstemp. 14° C. (bei gelinder Kühlung). Die der ersten Fraction entsprechende Äthersäure fällt freiwillig heraus (Fig. 8), die folgende nach dem Versetzen mit Äther.

1. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 1.9559, \quad a = +6.385$$

$$[\alpha]_j = +112.78^\circ$$

$$S = 0.9458, \quad R = 0.0741$$

$$R_1 = 0.0784.$$

2. Fraction:

$$L = 100, \quad c = 2.6272, \quad a = +8.39$$

$$[\alpha]_j = +110.33^\circ$$

$$S = 0.8215, \quad R = 0.0718$$

$$R_1 = 0.0874.$$

Versuch V. Entstehungstemp. 18—20° C. (bei Wasserkühlung). Die dem Dextrin entsprechende Äthersäure fiel nach eintägigem Stehen freiwillig aus.

$$L = 100, \quad c = 2.6414, \quad a = +9.055$$

$$[\alpha]_j = +118.44^\circ$$

$$S = 0.3845, \quad R = 0.0293$$

$$R_1 = 0.0763.$$

Versuch VI. Entstehungstemp. 20—23° C. (Wasserkühlung). Die erste Fraction fällt freiwillig, die zweite und dritte nach dem Versetzen mit Äther. Die ausgeschiedenen Formen der Äthersäuren, sowie der Dextrine besonders schön ausgebildet.

1. Fraction: Weisses, ziemlich luftbeständiges Pulver.

$$L = 100, \quad c = 1.9772, \quad a = +7.105$$

$$[\alpha]_j = +124.15^\circ$$

$$S = 0.5380, \quad R = 0.0349$$

$$R_1 = 0.0649.$$

2. Fraction: Ebenso.

$$L = 100, \quad c = 2.6994, \quad a = +9.44$$

$$[\alpha]_j = +120.82^\circ$$

$$S = 0.6831, \quad R = 0.0487$$

$$R_1 = 0.0714.$$

3. Fraction: Ebenso.

$$\begin{aligned}
 L &= 100, & c &= 3\cdot3143, & a &= +11\cdot42 \\
 & & [\alpha]_j &= +119\cdot04^\circ \\
 S &= 0\cdot4785, & R &= 0\cdot0354 \\
 R_1 &= 0\cdot0740.
 \end{aligned}$$

Versuch VII. Entstehungstemp. 25—30° C. Das Dextrin bildet ein weisses, luftbeständiges Pulver.

$$\begin{aligned}
 L &= 100, & c &= 1\cdot8798, & a &= +6\cdot7 \\
 & & [\alpha]_j &= +123\cdot14^\circ.
 \end{aligned}$$

Versuch VIII. Entstehungstemp. 30—33° C. Die Ausscheidung geschieht freiwillig und in reicher Menge. Das erzielte Dextrin schwach gelb, luftbeständig, kaum in Alkohol löslich.

$$\begin{aligned}
 L &= 100, & c &= 0\cdot6454, & a &= +2\cdot31 \\
 & & [\alpha]_j &= +123\cdot66^\circ \\
 S &= 0\cdot3227, & R &= 0\cdot0226 \\
 R_1 &= 0\cdot0700.
 \end{aligned}$$

Versuch IX. Entstehungstemp. 32—34° C. Die Ausscheidung ist in beiden Fällen freiwillig. Die erzielten Dextrine verhalten sich wie im vorigen Falle.

1. Fraction:

$$\begin{aligned}
 L &= 100, & c &= 1\cdot9637, & a &= +7\cdot55 \\
 & & [\alpha]_j &= +132\cdot83^\circ \\
 S &= 0\cdot5305, & R &= 0\cdot0219 \\
 R_1 &= 0\cdot0412.
 \end{aligned}$$

2. Fraction:

$$\begin{aligned}
 L &= 100, & c &= 0\cdot47172, & a &= +1\cdot755 \\
 & & [\alpha]_j &= +128\cdot54^\circ.
 \end{aligned}$$

Versuch X. Entstehungstemp. 35° C. Erste und zweite Fraction der Säureverbindung freiwillig ausgeschieden, die dritte mit Äther gefällt.

1. Fraction: Dextrin gelb, luftbeständig, wenig in Alkohol löslich.

$$\begin{aligned}
 L &= 100, & c &= 1\cdot2123, & a &= +4\cdot865 \\
 & & [\alpha]_j &= +138\cdot64^\circ.
 \end{aligned}$$

2. Fraction: Ebenso.

$$\begin{aligned}
 L &= 100, & c &= 0\cdot87301, & a &= +3\cdot465 \\
 & & [\alpha]_j &= +137\cdot12^\circ.
 \end{aligned}$$

3. Fraction: Dextrin in heissem Alkohol ziemlich löslich.

$$L = 100, \quad c = 1.0850, \quad a = +3.965$$

$$[\alpha]_j = +126.25^\circ$$

$$S = 0.4825, \quad R = 0.0303$$

$$R_1 = 0.0629.$$

Nr.	Entstehungs- temperatur	Rotation [α] _j	Kupfer- reduction R_1	Jodreaction
1	+ 5—10° C.	+ 88.33°	—	
2	"	+ 89.87	—	
3	10	+ 90.86	0.1206	
4	5—10	+ 98.58	—	
5	10	+ 99.32	0.1170	
6	5—10	+107.21	0.0880	
7	14	+110.33	0.0874	
8	"	+112.78	0.0784	
9	18—20	+118.44	0.0763	
10	20—23	+119.04	0.0740	Keine
11	"	+120.82	0.0714	
12	25—30	+123.14	—	
13	30—33	+123.66	0.0700	
14	20—23	+124.15	0.0649	
15	35	+126.25	0.0629	
16	32—34	+128.54	—	
17	"	+132.83	0.0412	
18	35	+137.12	—	
19	"	+138.64	—	

Das Rotationsvermögen der gebildeten Dextrine steigt mit der Entstehungstemperatur und bewegt sich unseren Beobachtungen zufolge zwischen den Werthen 88° — 138° .

Beim Kupferreduktionsvermögen scheint die gleiche Gesetzmässigkeit wie bei der Stärke und Cellulose obzuwalten, nämlich ein allmähiges Fallen derselben mit steigender Rotation. Gegenüber Jod verhalten sich diese Art von Dextrinen durchwegs indifferent.

Bei den hier zur Ausscheidung gelangenden Äthersäuren konnten dieselben Formen- und Grössenverhältnisse beobachtet werden, wie in den beiden früheren Fällen. Die bei der Eiskühlung

erhaltenen Säuren weisen wieder, sofern sie aus alkoholischen Lösungen freiwillig zur Abscheidung kommen, die relativ grössten Formen auf; solche freiwillige Absonderungen erfolgten jedoch nicht immer, vielmehr mussten in den meisten Fällen die späteren Fractionen mittelst Äther gefällt werden. Bei höheren Temperaturen erfolgen die Ausscheidungen in leichter Weise, weil die dabei entstehenden Äthersäuren in Alkohol schwerer löslich erscheinen als die früher erwähnten. Damit erklärt sich auch der Umstand, dass die späteren Fractionen eines und desselben Versuches niedriger rotirenden Dextrinen entsprechen.

Dieselben Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol besitzen die Dextrine selbst und sie zeigen auch die gleichen Formen.

Das Verhalten gegenüber Diastase konnte nur bei den Enddextrinen festgestellt werden, und es ergibt sich auch hier, wie aus dem folgenden Versuch zu ersehen ist, dass diese von Diastase nicht verändert werden.

Versuch. Zur Einwirkung gelangt ein Dextrin mit $[\alpha]_D^{20} = 132.83^\circ$.	
50 CC. der ursprünglichen Lösung reducirten	0.0316 Grm. CuO
Von dem Gemisch reducirte die entsprechend gleiche	
Menge nach der Einwirkung	0.3260 „ „
Hievon ab der Reductionswerth des im Gemisch ent-	
haltenen Malzauszuges	0.2932 „ „
<hr/>	
Verbleibt als Reductionswerth des Dextrins nach der	
Einwirkung	0.0328 Grm. CuO
Differenz gegen den ursprünglichen Werth	+0.0012 Grm. CuO.

Bezüglich der Bildungsweise der verschiedenen Dextrine aus der Stärke mittelst concentrirter Schwefelsäure kann man auf Grund der Studien über die Verwandlungen der Stärke mit Hilfe von verdünnten Säuren und Diastase annehmen, dass auch hier ein Abbau des ursprünglichen Moleküls stattfindet. Die neueren Untersuchungen über die Einwirkung der Diastase auf Stärke lassen bekanntlich die Erklärung zu, dass das Stärkemolekül unter allmählicher Hydratation zerfällt in einen stets kleiner werdenden Dextrincomplex und in den sich gleichzeitig abspaltenden hydratisirten Rest, die Maltose. Die hiebei sich bildenden Dextrine dürfen nun mit den von uns dargestellten als identisch angesehen werden, und darum scheint uns die oben

ausgesprochene Annahme über die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure zulässig zu sein.

Der Unterschied zwischen beiden Vorgängen besteht darin, dass in unserem Falle die Dextrinbildung ohne gleichzeitige Entstehung von hydratisirten Producten (Zuckerarten) vor sich geht, das ursprüngliche Stärkemolekül demnach eine directe Spaltung erleidet.

Die Einwirkung der Schwefelsäure liesse sich demzufolge so auffassen, dass zunächst Verbindungen derselben mit dem noch wenig veränderten Stärkemolekül entstehen, dass aber diese Verbindungen wegen ihrer hochmolecularen Zusammensetzung nur bei sehr niedrigen Temperaturen (Eiskühlung) erhalten bleiben. Steigt hingegen unter anderen Versuchsbedingungen in Folge der Reactionswärme die Entstehungstemperatur, so zerfallen die Schwefelsäureverbindungen in kleinere, weit beständigere Complexe, wobei das Verhältniss zwischen der Grundsubstanz und der Säure unverändert bleiben kann.

Zu der Annahme, dass die Stärke einen Molecularcomplex von sehr labilem Charakter darstellt, wird man auch durch das Verhalten derselben beim Erhitzen geführt. Wie der Eine¹ von uns neuerdings nachgewiesen hat, entstehen nämlich aus der vollkommen entwässerten Stärke — also unter Ausschluss jeder Mitwirkung des Wassers — neben löslicher Stärke noch Producte, die, wie die auf anderem Wege dargestellten Dextrine die charakteristischen Jodreactionen in derselben Reihenfolge aufweisen. Die hier gebildeten Dextrine können offenbar nur durch Zerfall des Stärkemoleküles entstanden sein, und es lassen sich daher beide Vorgänge, die Einwirkung höherer Temperaturen und die der concentrirten Schwefelsäure, als völlig gleichartig verlaufende auffassen.

Ob dieser Abbau des Stärkemoleküles nun in der Weise erfolgt, dass dasselbe in unter einander gleich grosse Theile, oder von einander verschiedene Molecularcomplexe zerfällt darüber kann man aus unseren Versuchsergebnissen endgiltige Schlüsse nicht ableiten. Man vermag aus den letzteren sowohl für die eine, wie auch für die andere Behauptung mehr oder

¹ Monatsh. f. Chem. 1884, 475.

weniger stichhaltige Gründe ins Treffen zu führen. Stellt man sich auf den Standpunkt der ersteren Annahme, so ist die Entstehung mehrerer Dextrine aus der Stärke, wie sie nicht nur bei unserem Prozesse, sondern auch bei den übrigen Veränderungen dieses Körpers beobachtet wurden, nur dann annehmbar, wenn man für die Stärke ein sehr grosses Molekül, z. B. 15 ($C_{12}H_{20}O_{10}$) nach Brown und Heron¹, zu Grunde legt — es sind in diesem Falle sechs Dextrine möglich; dagegen erklärt sich unter dieser Voraussetzung die Bildung von wohlcharakterisirten Enddextrinen in sehr einfacher Weise und ebenso auch die Thatsache, dass man bei Entstehung der letzteren, da die Versuchsbedingungen eine möglichst gleichförmige Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke ermöglichen, stets nur ein einheitliches Product erhält.

Lässt man hingegen die zweite Annahme gelten, den Zerfall in, der Molekulargrösse nach von einander verschiedene Complexe, dann ist die Bildung mehrerer Dextrine auch bei Zugrundelegung eines kleineren Stärkemoleküles ohne weiters denkbar. In diesem Falle erscheint aber die Entstehung der höheren Dextrine stets von der gleichzeitigen Bildung sehr kleiner Dextrinmoleküle begleitet, und man müsste dann selbst unter jenen Bedingungen, wo wir durchwegs einheitliche Producte erhalten konnten, wenigstens zwei von einander verschiedene Dextrine nachzuweisen im Stande sein, wenn man nicht anders unsere thatsächlich beobachteten Endglieder als die Repräsentanten jener kleinsten Spaltungsproducte ansehen will. Unter letzterer Voraussetzung hätten wir aber stets neben der Bildung der höheren Reihenglieder jene unserer Enddextrine beobachten müssen und, da wir niemals in die Lage kamen, Derartiges feststellen zu können, so bliebe nur noch die Entstehung kleinerer Spaltungsproducte, als der thatsächlich beobachteten, die auf dem von uns eingeschlagenen Wege nicht zur Abscheidung gebracht werden können, zur Annahme übrig, eine Annahme, die insofern zulässig wäre, als wir thatsächlich aus unseren Versuchen die Gesetzmässigkeit abzuleiten vermögen, dass die Ätherschwefelsäuren der Dextrine um so leichter in Ätheralkohol löslich

¹ Annal. d. Chem. u. Pharm. 231, 125.

erscheinen, je tiefer in der Reihe das entsprechende Dextrin zu stehen kommt.

Diese Erklärungsweise besitzt aber sehr viel Gezwungenes an sich und es muss weiteren, eingehenderen Studien vorbehalten bleiben, sicherere Anhaltspunkte für eine endgültige Entscheidung dieser Frage zu gewinnen.

Nachdem wir bei der Cellulose gleichfalls im Stande waren eine Reihe von Dextrinen zu erhalten und der ganze Bildungsvorgang derselben überhaupt eine grosse Ähnlichkeit mit dem bei der Stärke sich abspielenden Prozesse zeigt, so kann die Wirkungsweise der Schwefelsäure auf die Cellulose in der gleichen Weise gedeutet werden.

Die Dextrine der Stärke und Cellulose miteinander nach einer bestimmten Richtung hin verglichen, weisen ähnliche Verhältnisse, wie wir sie beispielsweise bei der Rechts- und Linksweinsäure antreffen, auf; sie verhalten sich zu einander, wenn diese Bezeichnungsweise zulässig ist, in gewissem Sinne wie Spiegelbilder. Die Endglieder beider Reihen zeigen nämlich in allen ihren Eigenschaften eine derartige Übereinstimmung, dass wir nicht anstehen, sie als identisch anzusehen. Von hier aus bewegt sich nun das Drehungsvermögen bei der Stärke ebenso nach aufwärts, wie bei der Cellulose nach abwärts, bis es durch fast gleiche Abstände das eine Mal in der löslichen Stärke seinen höchsten, das andere Mal in der löslichen Cellulose seinen kleinsten Werth erreicht.

In Bezug auf das Reductionsvermögen dagegen bilden beide Zweige eine zusammenhängende Reihe, indem dasselbe von seinem grössten Werthe, welcher den Producten der löslichen Cellulose zukommt, allmählig bis Null, der löslichen Stärke entsprechend, abnimmt.

Auf die anderen Gesetzmässigkeiten, welche zwischen den Eigenschaften der Dextrine sowohl der einen, als auch der anderen Reihe bestehen, haben wir schon früher verwiesen.

Die Entstehung der Dextrine aus dem Traubenzucker muss, wie wir schon andeutungsweise hervorhoben, als das Resultat eines wesentlich complicirteren Vorganges angesehen werden. Hier wirkt die Säure unter Wasserabspaltung auf das Zuckermolekül zunächst condensirend ein, in ähnlicher Weise, wie dies

in neuerer Zeit bei einer grossen Anzahl von aldehyd- und ketonartigen Körpern beobachtet wurde. Es scheint, dass die Schwefelsäure im Stande ist, mehrere Zuckermoleküle zu condensiren, dass jedoch dieses Condensationsproduct, respective seine Äthersäuren, ähnlich wie bei der Stärke und Cellulose, nur bei niedrigen Temperaturen beständig ist; bei höheren Temperaturen erleidet es gleichfalls einen Zerfall, bis schliesslich bei den höchsten von uns eingehaltenen Temperaturen dasselbe Enddextrin resultirt, wie wir es von der Stärke und Cellulose erhalten haben.

Die bei niedrigen Temperaturen aus dem Traubenzucker entstehenden, nach unserer Anschauung hochmolecularen Dextrine weisen wohl in Bezug auf das Reductions- und Drehungsvermögen den Cellulosedextrinen ähnliche Verhältnisse nach, sie unterscheiden sich aber von denselben wesentlich durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol und ihre sehr bedeutende Hygroskopicität.

Erklärung der Tafel.

(Vergrösserung 500 mal.)

- Fig. 1. Celluloseschwefelsäure bei Eiskühlung dargestellt.
 „ 2. Cellulosedextrin aus alkoholischer Lösung erhalten.
 „ 3. Ausscheidungen der Celluloseschwefelsäure (Fig. 1) nach mehrwöchentlichem Liegen in der Mutterlauge (schwefelsäurehaltigem Alkohol). Eingetretene Schichtung.
 „ 4. Stärkeschwefelsäure bei Eiskühlung dargestellt.
 a) Ein zerdrücktes Kügelchen.
 b) Ein maulbeerartiges Gebilde.
 „ 5. Kügelchen der vorigen Säure, die nach vollständigem Entsäuern (durch Aufkochen in absolutem Alkohol) ihre ursprüngliche Form behalten haben;
 a) ein Bruchstück.
 „ 6. Formen sehr niedriger Dextrine der Cellulose, Stärke oder Glucose.
 „ 7. Äthersäuren und die entsprechenden Dextrine der Glucose, bei Eiskühlung erhalten.
 „ 8. Äthersäuren und die entsprechenden Dextrine der Glucose bei gelinder Kühlung erhalten;
 a) zerdrückt.
 „ 9. Die den Äthersäuren und Dextrinen der Cellulose, Stärke und Glucose gemeinsamen Ausscheidungsformen, bei mittleren Temperaturen erhalten.

M.Hönig u. St. Schubert: Zur Kenntniss der Kohlenhydrate.

