

Dies gilt insbesondere von der in letzter Zeit vielfach erörterten Frage der Erteilung abhängiger Patente. Der Herr Präsident erkannte die Auffassung durchaus als gerechtfertigt an, daß die Möglichkeit der Erteilung abhängiger Patente im Interesse der Industrie liege. Sehr bedauerlicherweise seien jedoch mit Rücksicht auf den bekannten, vom Reichsgericht konstant vertretenen Standpunkt dem Patentamt in dieser Beziehung die Hände gebunden. Der Unterzeichnate erlaubte sich bei dieser Gelegenheit auf eine am 13. Juni 1902 vom ersten Zivilsenat des Reichsgerichts erlassene (in Heft 9 des Jahrgangs 1902 des „Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen“ auf S. 205 abgedruckte) Entscheidung hinzuweisen, in welcher das Reichsgericht anscheinend seine frühere schroffe Auffassung etwas modifiziert hat. In diesem Urteil will das Reichsgericht zwar nach wie vor etwaigen, bei der Patenterteilung erfolgenden Erklärungen des Patentamts über technische Abhängigkeitsbeziehungen eine bindende rechtliche Wirkung nicht zuerkennen, dagegen spricht es diesen patentamtlichen Erklärungen ausdrücklich eine sehr erhebliche Bedeutung für die Frage der groben Fahrlässigkeit des betreffenden Patentinhabers in einem etwaigen Verletzungsprozeß zu. Der Unterzeichnate wies bei der Besprechung darauf hin, daß, wenn die Gerichte den patentamtlichen Erklärungen über technische Abhängigkeitsbeziehungen auch nur eine solche Berücksichtigung zu teil werden ließen, dies den Interessen der Industrie bereits vollständig genügen würde, und erlaubte sich die Anregung, ob es im Hinblick auf den in diesem Urteil zu Tage getretenen veränderten Standpunkt des Reichsgerichts sich nicht vielleicht doch ermöglichen ließe, daß in Zukunft bei der Patenterteilung auch technische Abhängigkeitsbeziehungen eines Patentes von einem früheren wieder zum Ausdruck gebracht würden. Der Herr Präsident erwiderte auf diese Anregung, daß das betreffende Urteil seitens des Kaiserlichen Patentamtes bisher nicht im Sinne der Zulässigkeit von Abhängigkeitserklärungen aufgefaßt worden sei. Er stellte jedoch eine nochmalige Prüfung desselben von den erwähnten Gesichtspunkten aus in Aussicht.

Auf die von dem Unterzeichneten weiter noch gegebene Anregung, ob es nicht anhangig sei, daß in den patentamtlichen Entscheidungen, ebenso wie in gerichtlichen Urteilen, die Namen der entscheidenden Mitglieder der betreffenden Abteilung angeführt würden, und ob es ferner nicht zu ermöglichen wäre, daß in solchen Fällen, wo die Anmeldeabteilung die Auslegung einer An-

meldung abgelehnt, die Beschwerdeabteilung jedoch die Auslegung beschlossen habe, auch einem solchen Beschuß der Beschwerdeabteilung, im Gegensatz zu der bisherigen Praxis, eine Begründung beigegeben werde, erwiderte der Herr Präsident, daß ihm, vorbehaltlich einer nochmaligen genaueren Prüfung, diese Anregungen als nicht unberechtigt und erfüllbar erschienen. Er gab weiter noch die sehr wertvolle Erklärung ab, daß seiner Auffassung nach bei der Beurteilung der Einheitlichkeit einer Erfindung das Patentamt einen möglichst entgegenkommenden Standpunkt dem Patentsucher gegenüber vertreten müsse.

Als Ergebnis der stattgehabten Besprechung möchte der Unterzeichnate feststellen, daß der sachliche Zweck der Düsseldorfer Verhandlungen durchaus erreicht ist, insofern als die dort besprochenen, für die chemische Industrie sehr bedeutungsvollen Fragen auch im Kaiserlichen Patentamt erneut auf das eingehendste geprüft worden sind. Insbesondere möchte der Unterzeichnate zum Ausdruck bringen, daß unser Verein dem Herrn Präsidenten Haub lebhaften Dank dafür schuldig ist, daß derselbe sich sofort nach seinem Amtsantritt in so eingehender und verständnisvoller Weise mit diesen für die chemische Industrie so sehr wichtigen Fragen befaßt hat.

Mit vorzüglicher Hochachtung  
ergebenst

(gez.) Dr. Kloeppel.

### Über die zuckerartigen Abbauprodukte der Stärke bei der Hydrolyse durch Oxalsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Lintnerschen Isomaltose.

(Mittheilung aus dem Techn.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.)

Von Heinrich Dierasen.

Mit dem Verlaufe der Hydrolyse der Stärke haben sich sehr viele Chemiker beschäftigt, ohne daß eine Übereinstimmung herbeigeführt wäre. Vor mehr als 80 Jahren war bekannt, daß Stärke, mit Säuren behandelt, einen krystallisierenden Zucker und „Gummi“ liefert; letzteres wurde von Biot und Persoz wegen seiner starken Rechtsdrehung als Dextrin bezeichnet. Payen und Persoz fanden Dextrin auch unter den Produkten der Einwirkung von Diastase auf Stärke; die Diastase wurde von ihnen isoliert. 1847 entdeckte Dübrunfaut die Maltose und erkannte sie als bestimmt verschieden von der durch Säuren aus Stärke

entstehenden Dextrose, doch erst 1874 wurde diese Zuckerart durch O'Sullivan näher bekannt. Die Maltose sollte sich nach Dubrunfaut u. a. auch beim Abbau der Stärke durch Säuren als Zwischenprodukt zwischen den Dextrinen und der Dextrose bilden. Seit 1860 stehen sich zwei Ansichten über den Verlauf der Stärkehydrolyse gegenüber. Musculus meint, daß Zucker und Dextrin nebeneinander entstehen, vom ersten Beginn der Hydrolyse an, während Payen u. a. die Ansicht vertreten, daß die Produkte nach einander gebildet werden und Zucker nur aus dem zunächst entstandenen Dextrin hervorgehe; die Frage ist heute noch nicht entschieden. Seit 1870 kennt man mit Bestimmtheit mehrere Dextrine; man unterscheidet sie zunächst nach ihrem verschiedenen Verhalten gegen Jod als Erythro- und Achroodextrine (Brücke 1872), dann weiter nach ihren verschiedenen Drehungs- und Reduktionsvermögen (Bordonneau, Musculus, Gruber, Nägeli, O'Sullivan u. a.). Es gelingt nicht, durch Diastase die Stärke vollständig in Maltose umzuwandeln, ein Rest von Dextrinen widersteht zunächst der Verzuckerung.

Ein eingehenderes Studium der Stärkehydrolyse durch Diastase beginnt mit den Arbeiten von Brown, Heron und Morris. Sie fanden durch anhaltendes fraktioniertes Fällen mit Alkohol-Wassermischungen eine große Anzahl verschiedener Dextrine und stellten zur Erklärung der Hydrolyse eine neue Theorie, die „Amyloin-Theorie“, auf. Sämtliche Dextrine sind „Amyloine“, d. h. lose Verbindungen von Maltose mit einem nicht reduzierenden hochmolekularen Dextrin ( $[\alpha]_D = + 195,0^\circ$ ) in wechselndem Verhältnis, sodaß alle Produkte der diastatischen Stärkehydrolyse Drehungs- und Reduktionsvermögen besitzen, welche sich aus den beiden Konstanten jenes Dextrins einerseits und der Maltose andererseits berechnen lassen. Dieses Gesetz („law of relation“) von Brown und Morris wird von Ost und Lintner bestritten, auch nach meinen Wahrnehmungen trifft es nicht zu. Weiter sind Brown und Morris der Ansicht, daß gewisse „Amyloine“, z. B. das sog. Maltodextrin von der Zusammensetzung  $(C_{12}H_{20}O_{10})_2, C_{12}H_{22}O_{11}$  ziemlich leicht vergärbar sind, andere dagegen von höherem Molekulargewichte (mit mehr Gruppen  $C_{12}H_{20}O_{10}$ ) schwer oder nicht vergären; die Nachgärung der Bierwürzen röhre von der Existenz von „Amyloinen“ im Jungbier her.

An diesen Punkt knüpfen die Arbeiten von Lintner und Düll<sup>1)</sup> an; sie schreiben

diese Nachgärung einer Isomaltose zu. Nachdem E. Fischer die schwerlöslichen Abkömmlinge der Zuckerarten, die Osazone, und synthetisch eine Isomaltose durch Kondensation von Dextrose<sup>2)</sup> hergestellt und Scheibler und Mittelmeyer<sup>3)</sup> dieselbe Isomaltose vermittelst des Osazons in den unvergärbaren Bestandteilen des käuflichen Stärkezuckers aufgefunden hatten, fanden Lintner und Düll eine Zuckerart, die sie nach den Eigenschaften ihres Osazons als Isomaltose bezeichneten; sie glauben die Nachgärung der Jungbiere einem Gehalte an schwer vergärbarer Isomaltose zuschreiben zu dürfen. Lintner und Düll unternahmen dann eingehende Studien über die Stärkehydrolyse sowohl durch Diastase, wie durch Oxalsäure und isolierten durch oft wiederholte fraktionierte Fällungen mit Alkohol eine Anzahl von Dextrinen und Zuckerarten, welche nach beiden Methoden zum Teil identisch waren, nämlich:

Mit Diastase	Mit Oxalsäure
Amylodextrin	Amylodextrin
Erythrodextrin	Erythrodextrin I
—	— $II\alpha$
—	— $II\beta$
Achroodextrin I	Achroodextrin I
II	II
Isomaltose	Isomaltose
Maltose	—
—	Dextrose

In beiden Fällen fanden sie in einem bestimmten Stadium der Hydrolyse Isomaltose in erheblichen Mengen, am meisten mit Oxalsäure, welche 35—40 Proz. von der angewendeten Stärke als Isomaltose lieferte. Sie beschreiben diese Isomaltose als einen nicht krystallisierenden, süß schmeckenden Stoff, in Wasser leicht löslich, von etwa  $[\alpha]_D = + 140^\circ$  Drehungsvermögen und 80 Proz. Reduktionsvermögen, das der Maltose = 100 gesetzt. Durch weitere Einwirkung der Diastase gehe diese Isomaltose in Maltose über<sup>4)</sup>. Mit Hefe vergäre sie schwerer als Maltose.

Lintner und Düll hielten ihre Isomaltose anfangs für identisch mit derjenigen von E. Fischer wegen der Eigenschaften der Osazone, die namentlich in dem niedrigen Schmelzpunkte (ca.  $150^\circ$ ) übereinstimmten und durch diesen sowie durch die leichtere Löslichkeit von dem Osazone der Maltose verschieden waren. Nachdem aber E. Fischer für seine synthetische Isomaltose die völlige

<sup>2)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1890, **23**, 3687.

<sup>3)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1891, **24**, 303.

<sup>4)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1893, S. 2538.

<sup>1)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1893, S. 2533; 1895, S. 1523.

Unvergärbarkeit nachgewiesen hatte<sup>5)</sup>), war die Identität mit der Isomaltose von Lintner und Düll nicht aufrecht zu halten. Die Eigenschaften der letzteren fingen an schwankend zu werden, man erklärte sie für ein Gemenge einer vergärbaren und einer nicht vergärbaren Modifikation,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomaltose<sup>6)</sup>; andere bezweifelten ihre Existenz überhaupt. Brown und Morris<sup>7)</sup>, Ost<sup>8)</sup> und Prior<sup>9)</sup> haben bei ihren eingehenden Prüfungen unter den Produkten der Stärkehydrolyse durch Diastase eine Isomaltose nicht aufgefunden, sie konnten zeigen, daß eine durch Dextrine verunreinigte Maltose ein Osazon von bedeutend niedrigerem Schmelzpunkte als reine Maltose besitzt, und sind der Ansicht, daß die Lintnersche Isomaltose unreine Maltose sei. Auch ich habe mich überzeugt, daß aus einem künstlichen Gemisch von Maltose mit Dextrin ein Osazon von den Eigenschaften der Lintnerschen Verbindung unter Umständen erhalten werden kann. Es kommt hinzu, daß Maltose bei Gegenwart von Dextrin oft schwer vergärbar ist, und daß sie in Bierwürzen selbst durch die hochvergärenden Hefen, Frohberg und Logos, zum Teil unvergoren bleibt<sup>10)</sup>.

Der Streit der Meinungen ist nicht geschlichtet; insonderheit sind die Ergebnisse Lintners, welche er bei der Hydrolyse der Stärke mit Oxalsäure erhalten hat, bisher nicht nachgeprüft. Auf Veranlassung des Herrn Professor Ost habe ich eine solche Prüfung unternommen. Ich stelle nochmals die Eigenschaften der Isomaltose von E. Fischer und derjenigen von Lintner und Düll zusammen:

Fischers	Lintners
Isomaltose	
Sirup, nicht krystallisierbar	Sirup, nicht krystallisierbar
$[\alpha]_D = \text{ca. } +70^\circ$ <sup>11)</sup>	$[\alpha]_D = \text{ca. } +140^\circ$
Unvergärbar	Schwer vergärbar
Löslich in 80-proz. Alkohol	Löslich in 80-proz. Alkohol
Kaum löslich in 95-proz. Alkohol	Kaum löslich in 95-proz. Alkohol
Red. = ca. 66 Proz. <sup>11)</sup> (Maltose = 100)	Red. = ca. 80–83 Proz.
Osazon, leicht löslich - sternförmige Aggregate	Osazon, leicht löslich - sternförmige Aggregate
- Schmp. 150 bis 153°	- Schmp. 150 bis 153°
- $[\alpha]_D =$ ca. $-20^\circ$ <sup>11)</sup>	- $[\alpha]_D$ nicht bekannt

<sup>5)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1895, **38**, 3024.

<sup>6)</sup> A. Bau, Zeitschr. f. ges. Brauw. 1892, S. 106.

<sup>7)</sup> Trans. Chem. Soc. 1895, 709.

Meine Aufgabe bestand vor allem darin, unter den Produkten der Stärkehydrolyse etwa vorhandene Maltose sicher nachzuweisen und diese von einer Isomaltose zu trennen. Die sichere Methode, Maltose aus den unkristallisierbaren Sirupen durch Krystallisation zu entfernen, haben Lintner und Düll nicht angewendet, sondern zuletzt die Reinigung ihrer Isomaltose-Sirupe durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äthylalkohol vorgenommen. Ost<sup>12)</sup> hat gezeigt, daß Methylalkohol in diesem Falle ganz ungeeignet ist, da, wie doch aus Soxhlets Arbeiten bekannt ist, krystallisierte Maltose sich in Methylalkohol kaum, sirupförmige und Dextrinsirupe dagegen in jedem Verhältnisse lösen und auch die Isomaltose nach Lintner und Düll in Methylalkohol leicht löslich sei. Ost gibt an, daß Fraktionen vom ungefährnen Drehungsvermögen  $140^\circ$ , welche sich gegen Methyl-(Äthyl)alkohol-Wassermischungen anscheinend homogen verhielten, durch Äthylalkohol-Wassermischungen leicht in verschiedene Produkte gespalten werden, daß man dagegen im Krystallisierenlassen und Waschen mit Methylalkohol ein sicheres Mittel hat, die Maltose von allen nicht krytallisierenden Sirupen zu trennen.

In der Ausführung der Arbeit schloß ich mich im allgemeinen der Arbeitsweise Lintners an. Zur Bestimmung der Trockensubstanz diente mir ein kleines Saccharimeter nach Brix, das ich auf seine Genauigkeit prüfte, und mit dem ich noch  $1/10$  Proz. mit Sicherheit ablesen konnte. Je nach der Herkunft der betreffenden Fraktion wurde der Saccharosegehalt mit Hilfe der spezifischen Gewichtstabellen von Dextrose- resp. Maltoselösungen von Salomon<sup>13)</sup> umgerechnet, und diese Zahlen bei der Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens berücksichtigt. Fraktionen unter 3 g wurden pyknometrisch ebenfalls mit Hilfe der Salomonschen Tabellen bestimmt. Da nach Brown, Heron und Salomon das spezifische Gewicht der Abbauprodukte der Stärke von der Stärke bis zur Dextrose allmählich abnimmt, so vermutete ich, daß die gesuchte Isomaltose ein etwas höheres spezifisches Gewicht als die Maltose besitzen würde. Eine direkte Bestimmung der Trockensubstanz eines reinen Isomaltosesirups, worüber später zu berichten ist, bestätigte meine Vermutung; nach dieser neuen

<sup>8)</sup> Chem.-Ztg. 1895, S. 1501.

<sup>9)</sup> Bayr. Brauer-Journ. V, 325.

<sup>10)</sup> Prior, Zentralblatt f. Bakteriologie, Parasitenkunde etc. 1896, S. 571.

<sup>11)</sup> Nach Ost, Chem.-Ztg. 1896, **27**, No. 79.

<sup>12)</sup> Chem.-Ztg. 1895, S. 1501.

<sup>13)</sup> Journ. f. pr. Chem. N. F. **28**, 82.

Konstanten wurden die übrigen analytischen Daten der reinen Isomaltosefraktionen berechnet. Das spez. Drehungsvermögen wurde im großen Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch ermittelt. So lange die Bestimmung des Drehungsvermögens lediglich zur Orientierung bei der Trennung der noch unreinen Produkte diente, galten bei der Berechnung direkt die Angaben des Saccharimeters, da es sich doch nur um Annäherungswerte handelte.

Das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung wurde nach der Methode von Wein bestimmt. R bezeichnet das Reduktionsvermögen, ausgedrückt in Prozenten des Reduktionsvermögens der Maltose. Eine gelegentliche Nachprüfung ergab jedoch, daß das Reduktionsvermögen der Maltose nach der Weinschen Methode nur 96,5 Proz. betrug. Ich habe diese Versuche mit verschiedenen reinen Maltosepräparaten mehrmals wiederholt, doch niemals Werte über 97 Proz. erhalten. Auf diese Verhältnisse haben Ling und Baker<sup>14)</sup>, die R nur 95,5 Proz. fanden, bereits aufmerksam gemacht. Es war daher nötig, alle gefundenen R-Werte um 3,5 Proz. zu erhöhen. Zur Hydrolyse der Stärke befolgte ich die von Lintner gegebene Vorschrift: „Je 120 g Kartoffelstärke wurden mit 400 ccm Wasser von 65° C. und 20 ccm einer 5-proz. Oxalsäurelösung angerührt und verkleistert, 1 Stunde bei 1,5 Atm. im Dampftopf erhitzt, mit CaCO<sub>3</sub> neutralisiert und filtriert.“ Der durch Eindampfen der Flüssigkeit erhaltene Sirup wurde der Behandlung mit heißem Alkohol von bestimmter Stärke und Menge unterworfen. Es wurden 14 Proben der „Primärstärke“ des Handels, ohne sie vorher zu reinigen, hydrolysiert. Das Drehungs- und Reduktionsvermögen der unter diesen Bedingungen hydrolysierten Lösungen lag zwischen:

$$[\alpha]_D = 150-187^\circ$$

$$R = 73-33 \text{ Proz. (M)*}$$

während Lintner und Düll

$$[\alpha]_D = 142^\circ \text{ und}$$

$$R_{(M)} = 77 \text{ Proz.}$$

angeben.

Die Jodreaktion war mehr oder weniger rotbraun. Die Osazonprobe, quantitativ nach Lintner<sup>15)</sup> bei Probe VII von der Drehung  $[\alpha]_D = 150,8^\circ$  ausgeführt, ließ auf einen Gehalt von 14 Proz. Dextrose und 10 Proz. Isomaltose schließen, sodaß etwa 75 Proz. aus Dextrinen bestünden; Lintner und Düll finden in ihrem hydrolytischen Gemisch 21 Proz.

<sup>14)</sup> Journ. Chem. Soc. 1897, pag. 513.

<sup>\*</sup>) Maltose = 100.

<sup>15)</sup> Ber. d. chem. Ges. 1895, S. 1528; Ann. 1.

Dextrose, 34 Proz. Isomaltose und demnach nur 45 Proz. Dextrine, machen aber darauf aufmerksam, daß bei diesen Proben nicht mehr als 50 Proz. Dextrine enthalten sein durften, da sonst zu viel Isomaltosazon gelöst blieb und brauchbare Werte nicht erhalten wurden. Ich kann die überaus große Löslichkeit des Isomaltosazons bei Gegenwart von viel Dextrin bestätigen. Ich habe daher die Osazonprobe mit denjenigen Auszügen angestellt, welche in 82-proz. Alkohol löslich waren und den größten Teil der Isomaltose enthielten, wonach etwa 23 Proz. Isomaltose in meinem hydrolytischen Gemisch entstanden sein mußten; auch die später durch Berechnung aus dem Drehungs- und Reduktionsvermögen gefundenen Mengenverhältnisse der hydrolytischen Bestandteile stimmen damit überein. Meine Reduktionswerte stimmen nicht mit den aus dem S. 123 erwähnten Gesetz von Brown und Morris berechneten überein; sie fielen bei dem Gesamtgemisch zu hoch, bei den dextrosefreien Fraktionen dagegen zu niedrig aus. Ebenso wenig passen die gefundenen Zahlen auf das Gesetz von Rolfe<sup>16)</sup> und Defren, das diese Forscher aus der unbegründeten Annahme ableiten, daß die Stärke durch die Wirkung der Säure in Dextrose, Maltose und Dextrin in „molecular aggregates“ zerfalle.

Diese Art von Gesetzmäßigkeit ist auch von Harald Johnson<sup>17)</sup> verworfen. Johnson stellte nach seiner „Glucoamylintheorie“, auf die ich später wegen der vielfachen Widersprüche mit meiner Arbeit näher einzugehen habe, ein neues Gesetz auf, mit dem meine Zahlen nur zuweilen und zwar zufällig im Einklang stehen. Es ist klar, warum diese verschiedenen Gesetze nicht zutreffen; denn einerseits ging man von Abbauprodukten aus, die wenig einheitlich waren, resp. nicht entstehen, andererseits wurde die gebildete Isomaltose nicht berücksichtigt. Ich habe mich damit begnügt, lediglich die Unrichtigkeit der aufgestellten Gesetze festzustellen, nehme indessen davon Abstand, ein neues zu geben, da ich im Laufe der Untersuchung zu der Überzeugung gelangt bin, daß dazu noch weiteres experimentelles Material beizubringen ist.

Im Verlaufe der Fraktionierung merkte ich bald, daß sie nur fortschreitet, wenn die Alkoholstärke und die Konzentration an fester Substanz in der Gesamtlösung genau geregelt wird. Von einer anfänglichen Behandlung mit 82-proz. Alkohol<sup>\*</sup>) ging ich allmählich zu 87-proz., 90-proz., 92-proz. und endlich

<sup>16)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 1896, 869.

<sup>17)</sup> Journ. Chem. Soc. 1898, S. 490.

<sup>\*</sup>) 82 Gewichtsteile Alkohol in 100 Gewichtsteilen Flüssigkeit

zu 95-bis 96-proz. Alkohol über. Über 96-proz. kommt man nicht hinaus, da der absolute Alkohol durch das Wasser des zu fraktionierenden Sirups etwas verdünnt wird. Zu Anfang wurde gewöhnlich in 20-proz.\* Lösung gearbeitet, bis nur noch wenig gelöst wurde. Zum vollständigen Ausziehen der Dextrose resp. Isomaltose mußte zuletzt die Konzentration der Lösung auf 5 Proz. herabgemindert werden. Die fraktionierende Wirkung des Alkohols war am bedeutendsten, wenn der Sirup, dessen Wassergehalt natürlich jedesmal bestimmt werden mußte, mit so viel Alkohol heiß vermischt wurde, als er, ohne sich zu trüben, aufnehmen konnte, und wenn dieser leichtflüssige Sirup dann in kochenden Alkohol in dünnem Strahle eingegossen wurde. Ein bloßes Auskochen mit Alkohol wirkte bei weitem nicht so günstig. Die Gesamtflüssigkeit ließ ich dann unter wiederholtem Schütteln erkalten, wobei sich die anfangs milchige Flüssigkeit bald klärte, und goß dann vom Ungelösten ab. Beim Abdestillieren des Alkohols schied sich bei einer gewissen Konzentration der Lösung Sirup ab, der in Lösung gebliebene Teil zeichnete sich durch das auffallende niedrige Drehungsvermögen aus; wurde das Abdestillieren des Alkohols vor der Abscheidung des Sirups unterbrochen, so trübtet sich die Flüssigkeit beim Erkalten, und nach längerem Stehen hatten sich zwei deutliche klare Schichten gebildet, die sich ebenfalls durch ihr Drehungsvermögen bedeutend von einander unterschieden. Dieser Umstand wurde ferner als ein willkommenes Mittel zur weiteren Fraktionierung benutzt.

Von den 20 den Gang und die Arbeitsweise der Fraktionierung darstellenden Tabellen sollen hier nur einige und zwar die wichtigeren als Beispiel wiedergegeben werden. Im Text sei kurz das Resultat der ersten Tabellen angeführt und auf wichtige Punkte derselben aufmerksam gemacht. Die einzelnen Fraktionen habe ich fortlaufend mit A, B, C... bezeichnet, die ihrerseits weiter in A<sub>1</sub>; A<sub>2</sub>; A<sub>3</sub>; resp. L1 a, L1 b, L2 a, L2 b u. s. w. zerlegt wurden.

Die ersten Produkte der Hydrolyse wurden zunächst mit 82-proz. Alkohol in 20-proz. Lösung ausgezogen. Nach viermaligem Ausziehen war der Rückstand ( $[\alpha]_D = 185^\circ$ ) gewöhnlich dextrosefrei. Mit Phenylhydrazin schied sich nur noch in der Kälte eine ganz geringe Menge eines Osazons von den Eigenschaften der Lintnerschen Isomaltose aus. Das Drehungsvermögen der 4 Auszüge stieg von 100—138°. Die vereinigten Auszüge A B C

zusammen 360 g ( $[\alpha]_D = 104,7^\circ$  a. Sacch. ber.; R = 115 Proz. (M)) wurden mit 90-proz. Alkohol in der üblichen Weise weiter fraktioniert. Der Rückstand nach dem 9. Auszuge (Bg  $[\alpha]_D = 160^\circ$ ) mit 50 g Trockensubstanz und  $[\alpha]_D = 170^\circ$  wurde ausgeschaltet. Bemerkenswert ist, daß dieser anfänglich dextrosefreie Sirup nach etwa 10-monatelangem Stehen ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = 156^\circ$  zeigte und nach der Osazonprobe Dextrose enthielt. Seine saure Reaktion, jedenfalls infolge von Bakterienwirkung, erklärt die weitere Hydrolyse. Die 9 Auszüge wurden vereinigt (= 300 g  $[\alpha]_D = 99^\circ$ ) und 12 mal einer Fraktionierung mit 92,5-proz. Alkohol in 20-proz. Lösung unterworfen. Der erste Auszug (= 100 g) zeigte die Drehung  $[\alpha]_D = 54,3^\circ$ , die folgenden Auszüge nahmen an Gelöstem immer mehr ab, bis der letzte nur noch 3 g ( $[\alpha]_D = 120^\circ$ ) an fester Substanz enthielt. Der Rückstand zeigte nach dem

3. Auszug	ein Drehungsvermögen von	115°
7. -	-	116°
12. -	-	128,9°.

Dieser letzte Rückstand 50 g ( $[\alpha]_D = 128,9^\circ$ ; R = 100) wurde später zur Gewinnung von Isomaltose weiter zerlegt. Die alkoholischen Auszüge 1 (100 g,  $[\alpha]_D = 54,3^\circ$ ) bis 8 (9 g  $[\alpha]_D = 108^\circ$ ) wurden vereinigt. Nach dem Abdestillieren des größten Teils des Alkohols hatten sich beim Erkalten zwei Fraktionen Da und Db gebildet, von denen die in Lösung gebliebene „Da“ durch das geringe Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 33^\circ$  auffiel. Db wurde weiter mit 92—94—95-proz. Alkohol in 20—12-proz. Lösung behandelt. Es wurden so 15 Auszüge erhalten; der letzte Rückstand (9,5 g  $[\alpha]_D = 123,5^\circ$ , R<sub>M</sub> = 101 Proz.) wurde später für sich weiter fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen 1—4 konnten wieder in 2 Teile  $\alpha$  und  $\beta$  zerlegt werden, von denen sich wieder 1 $\alpha$ —4 $\alpha$  durch das niedrige Drehungsvermögen (30—43°  $[\alpha]_D$ ) auszeichneten. Sie besaßen das hohe Reduktionsvermögen von z. B. R = 93 Proz. (Dextrose = 100) und R = 94 Proz., gaben viel Osazon und enthielten 0,2 Proz. Asche. Beim Einengen auf dem Wasserbade färbten sich die vereinigten Fraktionen auffallend gelb. Der Sirup mit 70 Proz. Trockensubstanz krystallisierte nach einigen Tagen. Die abgesaugten und mit wenig Wasser vom Sirup getrennten Krystalle (10 g) stellten unter dem Mikroskop lange prismatische Nadeln dar. Sie wurden bei 100—105° getrocknet, wobei sie rein weiß blieben, und besaßen ein Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D = 43,0^\circ$ ). Der Muttersirup krystallisierte bald wieder. Aus der Tabelle IV S. 127 geht die Arbeitsweise

\*) 20 Gewichtsteile feste Substanz in 100 Gewichtsteilen Lösung.

Jb (Muttersirup, allmählich zu einem feinen Krystalschlamm erstarrt) abgesaugt und mit Wasser gewaschen

Tabelle IV.

a Kryst. 1,5 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 43,40	b Mutterlauge, bald erstarrt 20,0 g abgesaugt, mit Wasser gewaschen	J 1		
		a Mutterlauge 14,5 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 32,56° Asche ca. 0,2 Proz. mit Äther geschüttelt	b Kryst. 5 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 40,4° mit Methylalkohol digeriert	
J 2		J 2		
J 4 9 g		a Lösl. 2,5 g	b Kryst. 2,5 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 52° Schmp. 144°	
a Äther-Lösung. Nach Verdunsten des Athers ein minimaler sirupöser Rückst. von empyreumat. Geruch. Furfu- rolreaktion	b Unl. (Sirup erstarrt) mit Methylalkohol digeriert	J 5		
		a Kryst. 3 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 45,5° mit Methylalkohol digeriert	b Lösl. 4,8 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 23,0°	
J 7		J 7		
Sirup erstarrt, mit Methylalkohol digeriert				
J 8		J 8		
a Kryst. 0,24 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 45,7° R <sub>(D)</sub> = 95,3 Proz. R. (Dextrose = 100)	b Lösl. 5 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 23,8° bei 20° C. = 25,4° - 31° - = 24,7° - 29° - = 22,8° - 14° - R <sub>(D)</sub> = 86,0 Proz. 0,15 g Trockens. ergab 0,13 Osazon Schmp. 206° umkryst. 206° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = - 55°	J 9		
		J 9		
a Kryst. 2,88 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 36° bei 20 C. Osazon-Schmp. 206°	b Lösl. 2,24 g [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 15° mit Alkoholäther heiß digeriert	J 10		
		J 10		
b Lösl. 0,7 g Osazon-Schmp. 206--208°		a Unl. 1,5 g		

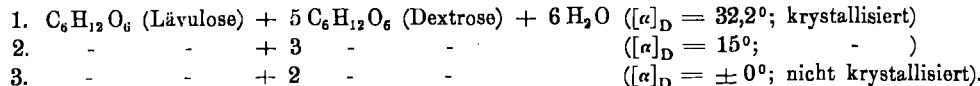
## Elementaranalyse des Osazons.

Gefunden	C = 60,29 Proz.	Berechnet	C = 60,34 Proz.	} für C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .
-	H = 6,25 -	-	H = 6,15 -	
-	N = 15,75 -	-	N = 15,64 -	

zur Gewinnung krystallisierter Fraktionen aus der jedesmal übrig bleibenden Mutterlauge hervor. In dem Methylalkohol hatte ich hier ein bequemes Mittel, die Krystalle von dem Sirup zu trennen. Es wurden verschiedene Mengen von Krystallen erhalten, die, allmählich auf  $100-105^{\circ}$  erhitzt, nicht schmolzen und weiß blieben. Ihr Drehungsvermögen stieg von  $[\alpha]_D = 36$  (J 9 a) bis  $52,8^{\circ}$  (J 6 a), also bis zu demjenigen reiner Dextrose. Unter dem Mikroskop waren es feine, lange Nadeln, die mit steigendem Drehungsvermögen an Größe zunahmen, bis sie bei den Fraktionen  $[\alpha]_D = 52-53$  die

J 4a ( $[\alpha]_D = 43,0^\circ$ ) J 4b ( $43,4^\circ$ ) entspricht einer Doppelverbdg. von 15 Mol. Dextrose mit 1 Mol. Lävulose  
 J 1b ( $[\alpha]_D = 40,4^\circ$ ) - - - - 11 - - - 1 - -  
 J 9b ( $[\alpha]_D = 36^\circ$ ) - - - - 8 - - - 1 - -

charakteristische Gestalt der an den Enden zugespitzten Säulen der Dextrose hatten. Bei der letzten Mutterlauge J8 b war das



Drehungsvermögen auf  $23,8^\circ$   $[\alpha]_D$  bei  $20^\circ$  heruntergegangen. Es fiel auf, daß die Drehung mit der Temperatur der Lösung zunahm. Da diese Eigenschaft nur bei der Xylose bekannt ist, auch das Drehungsvermögen und Reduktionsvermögen von J8 b ungefähr mit dieser Zuckerart übereinstimmt, so vermutete ich zunächst, daß dieser Zucker, durch die Einwirkung der Oxalsäure auf etwa der Stärke beigemengte Holzsubstanz entstanden sein könne. Doch bereits die Eigenschaften der erhaltenen Osazone J8 b, J9 b (Schmp.  $P = 206$  und  $[\alpha]_D = 55^\circ$ ), deren Elementaranalyse und später die Vergärbarkeit einer derartigen Fraktion schlossen die Anwesenheit dieser Pentose aus. Dagegen überzeugte mich die weitere Zerlegung von J8 b in eine noch niedriger drehende Fraktion (J9 b), die, wiederum für sich mit Alkoholäther behandelt, eine Fraktion (J10 b) von  $[\alpha]_D = +4,0^\circ$  gab, daß alle diese Fraktionen unterhalb  $52,8$   $[\alpha]_D$  Gemische wechselnder Mengen Dextrose und Lävulose darstellten. Auch die oben erwähnte Gelbfärbung beim Einengen ihrer wäßrigen Lösungen und das Zunehmen des Drehungsvermögens mit der Temperatur deuteten auf Lävulose hin. Es fragt sich nun: Woher stammt diese Lävulose? War unter der angewendeten Primakartoffelstärke Rohrzucker enthalten, oder war die Lävulose bei der Hydrolyse der Stärke entstanden?

Den Grund für diese offenbar abnorme Beschaffenheit der Versuchsstärke kann ich nicht angeben, da mir von dieser kein Material mehr zur Verfügung stand. Eine andere

Primakartoffelstärke enthielt jedenfalls nichts Wasserlösliches, also auch keinen Rohrzucker. Die Tatsache, daß von den aus Dextrose und Lävulose bestehenden Krystallisationen immer mehrere dasselbe Drehungsvermögen besaßen, führte mich dazu, diese für molekulare Doppelverbindungen zu halten. Nimmt man an, daß das Drehungsvermögen dieser Verbindungen gleich dem arithmetischen Mittel aus den spez. Drehungsvermögen ihrer Bestandteile ist, so liegt in J 5 a  $[\alpha]_D = 45,5^\circ$  und J 8 a  $[\alpha]_D = 45,70^\circ$  eine Doppelverbindung von 19 Mol. Dextrose + 1 Mol. Lävulose vor.

In der Literatur fand ich auch Angaben über derartige Doppelverbindungen; so erwähnt Berthelot<sup>18)</sup> drei solche:

Herzfeld<sup>19)</sup> isolierte Krystalle von dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 43,1$  (identisch mit Ja) und Wiechmann<sup>20)</sup> erhielt aus Honig zwei krystallisierte Verbindungen mit:

1. 78,15 Proz. Dextrose und 20,05 Proz. Lävulose  
2. 52,39 - - - 41,57 - -

Nach Tollens bestehen auch die krystallisierten sehr süß schmeckenden Effloreszenzen, die sich auf den getrockneten Früchten häufig bemerkbar machen, aus derartigen Verbindungen.

Bei der Berechnung des spez. Drehungsvermögens meiner Doppelverbindungen wurde die Salomonsche Tabelle für Dextrose zu Grunde gelegt. Erwähnt sei noch, daß alle derartigen isolierten Verbindungen (auch in Sirupform), entsprechend dem Gehalt an Dextrose, gleich nach dem Auflösen Multi-rotation zeigten, die etwa nach 18 Stunden auf die Normaldrehung zurückging.

Zur weiteren Trennung auf dem Wege der Krystallisation wurden die Fraktionen von den Drehungen  $[\alpha]_D = 52$  bis  $100^\circ$  vereinigt. Dieses Gemisch I =  $[\alpha]_D = 66,1^\circ$  (mit 779 Trockensubstanz), das nach dem geringen Reduktionsvermögen ( $R_{(D)} = 85,7$  Proz.) noch Dextrin enthalten konnte, krystallisierte bald zu mikroskopisch kleinen Nadeln. Diese „La“ (34 g Trockensubstanz) vom Muttersirup „Lb“ durch Absaugen getrennt, zeigten ein geringeres Drehungsvermögen als „Lb“.

<sup>18)</sup> Compt. rend. 103, 533

19) Zeitschr. f. Zuckerind. 37, 916

## 20) The Sugar Cane.

Lb krystallisierte abermals und die geringe Menge von Krystallen L1 a (2 g) besaß das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 62,0^\circ$ , war also mit La  $[\alpha]_D = 62,3$  und L3 b  $= 62,0^\circ$  identisch. La wurde mit Methylalkohol digeriert, wodurch einerseits Krystalle (16 g) von  $[\alpha]_D = 58^\circ$ , andererseits eine Mutterlauge von  $[\alpha]_D = 67,8^\circ$  erhalten wurde. Diese Krystallmasse wurde nach Soxhlet<sup>21)</sup> aus Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert; ich bekam schließlich reine Dextrose. Die letzte Mutterlauge 4,5 g zeigte  $[\alpha]_D = 62,4^\circ$ . L3 a (25 g  $[\alpha]_D = 66,8^\circ$ ) wurde, da die Abscheidung durch Krystallisation hier zu langwierig war und auch der Methylalkohol fast alles wieder löste, mit Äthylalkohol-Wassermischungen in der üblichen Weise behandelt. Die lösliche Fraktion L4 a war fast reine Dextrose. Der Rückstand L4 b wurde 4 mal mit Alkohol ausgezogen. Das Drehungsvermögen der Auszüge stieg von 65 auf  $106^\circ$ . Der Rest (2,59) L8 b zeigte ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = 124^\circ$ . Wegen der Zersplitterung des Materials durch die wiederholten Fraktionierungen, die immer noch Gemische darstellten, war ich gezwungen, die betreffenden Fraktionen behufs weiterer Behandlung mit Alkohol wieder zu vereinigen. Natürlich durften, um in der Fraktionierung fortzuschreiten, nur diejenigen Teile mit einander vereinigt werden, die in der Drehung und ihrem Löslichkeitsverhältnis in Alkoholwassermischungen nicht allzu sehr von einander abwichen. Dabei wurden Fraktionen über  $150^\circ$   $[\alpha]_D$ , da dextrinhaltig, jedesmal ausgeschaltet. So wurde 7 mal verfahren zu je 5—10 einzelnen Fraktionen (Tab. VI bis XIII).

Die Einzelheiten sollen hier nicht angegeben werden. Jede Fraktion von  $[\alpha]_D = 53—140^\circ$  überließ ich als einen alkoholfreien meistens mit Blutkohle geklärten Sirup (60—80 Proz. Trockensubstanz) nach Impfung mit einigen Dextrose- resp. Maltosekrystallen der Krystallisation. Das Ergebnis war, daß die Sirupe mit wachsendem Drehungsvermögen in der Krystallisierfähigkeit, sowohl was Größe der Krystalle als auch Dauer ihrer Bildung anlangt, allmählich abnahmen und oberhalb etwa  $[\alpha]_D = 80^\circ$  überhaupt nicht mehr krystallisierten. Mit andern Worten: die Krystallisierfähigkeit nahm mit dem Dextrosegehalt ab. Die dextrosereichen Krystallisationen, z. B. L2 a  $= 58^\circ$ ; M2 a  $= 58^\circ$ ; L3 b  $= 62^\circ$ , waren grobkörnig und locker und daher mit Methylalkohol leicht, reinweiß und trocken von der Mutterlauge zu trennen. Bei den höher drehenden Teilen

wurde dies schwieriger, da diese nur noch zu dichten mikroskopisch kleinen Nadeln krystallisierten und allmählich zu zementartigen Massen erstarrt waren. In der Tab. VIII, die hier gekürzt wiedergegeben ist (s. Seite 130), sind die krystallisierten Sirupe von  $[\alpha]_D = 60—80^\circ$  mit Angabe ihrer Herkunft zusammengestellt. Sie wurden gelöst und zu einem Sirup (O, 28 g) vereinigt. Es trat bald Krystallisation ein. Mit Methylalkohol digeriert wurden einerseits Krystalle (10 g von  $[\alpha]_D = 65,7^\circ$ ) erhalten, andererseits eine Mutterlauge „Ob“, die mit Äthylalkohol weiter zerlegt wurde.

Wie bereits (Seite 125) erwähnt, steht die Arbeit von Johnson mit meinen Versuchen in lebhaftem Widerspruch. Nach seiner „Glucoamylintheorie“, auf der sein neues Gesetz beruht, zerfällt die Stärke bei der Einwirkung von Säuren, in molekulare Aggregate von Dextrose mit Amylin-Gruppen  $(C_{19}H_{20}O_{10})_n$ , die sich bei der Fraktionierung durch Alkohol in wechselndem Verhältnis zerlegen lassen. Fraktionen, oder richtiger „Glucoamylene“ unterhalb  $[\alpha]_D = 80^\circ$  hat er nicht erhalten. Da seine Fraktionen, auch die durch Dialyse gewonnenen, mit „Saaz“-Hefe und *Saccharomyces apiculatus* nicht vergoren werden konnten, sondern nur durch die Hefe „Logos“ eine partielle Gärung erlitten, so schließt er, daß sie keine freie Dextrose enthielten. Über die Krystallisierfähigkeit seiner Fraktionen teilt Johnson nichts mit. Nun besagen meine Versuche ziemlich das Gegenteil: Fraktionen von  $80^\circ$  lassen sich durch wiederholte Fraktionierung einerseits in solche von niedrigerer Drehung bis schließlich durch Umkrystallisieren in reine Dextrose, andererseits in solche von höherem Drehungsvermögen bis endlich in dextrosefreie zerlegen. Von der An- oder Abwesenheit der Dextrose kann man sich leicht und sicher durch die Osazonprobe überzeugen; doch das Phenylhydrazin hält Johnson überhaupt für ein ungeeignetes Reagens. Er hat nur immer gummiartige Niederschläge mit Phenylhydrazin bekommen. Ich erhielt diese allerdings auch, wenn es sich um dextrinreiche und wenig einheitliche Fraktionen handelte; doch durch mehrmaliges Umkrystallisieren dieser gallertartigen Ausscheidungen gelangte ich zu krystallisiertem Osazon.

Ferner kam ich, wie später Tabelle XIV zeigen soll, endlich zu Fraktionen  $[\alpha]_D = 136$  bis  $140^\circ$ , die, durch Alkohol-Wassermischungen nicht weiter zerlegbar, nach der Osazonprobe und den übrigen analytischen Daten weder Dextrose noch Dextrin enthalten konnten, also auch keine „Glucoamylene“

<sup>21)</sup> Journ. f. pr. Chem. 21, S. 246.

Tabelle VII.

Die Fraktionen 60-80 $\alpha_D$ vereinigt	M 2 a	= 3,3 g	$\alpha_D$ = 58,5°	Sirup erstarrt
	L 3 b	= 3,6	- - -	$\alpha_D$ = 62,0°
	-	= 4,1	- - -	$\alpha_D$ = 80°
	C 1 a	= 7,7	- - -	$\alpha_D$ = 72°
	-	= 4,5	- - -	$\alpha_D$ = 64,6°
	-	= 5	- - -	$\alpha_D$ = 80°
			28	g

Sirup, mit Blutkohle geklärt, mit Dextrosekryst. geimpft, erstarrt zu einem feinen Krystalschlamm.  
Mit Methylalkohol digeriert

		O		
	a		b	
	Kryst. 10,4 g [ $\alpha_D$ ] = 66,8° sofort 65,7° konst		Mutterlauge 18 g Trockens. mit 96-proz. Alkohol in 12-proz. Lösg.	
		O 7		
Dextrosazon	a	b		
	Unl.	Lösl. In der Kälte: sternförmige Aggregate Schmp. = 150°, umkryst. = 150-152° [ $\alpha_D$ ] = +50°		
		Elementaranalyse: C = 55,3 Proz. H = 6,2 N = 10,8	gefundene } gefunden.	
			Demnach Osazon eines Bisaccharids.	
				O 1
				a
			Unl. 10 g mit 92-proz. Alkohol in 10-proz. Lösg.	b
				Lösl. 8 g
		O 4		
		a		
		Unl.		
		mit 88-proz. Alkohol in 18-proz. Lösg.		
			Lösl. 1,6 g [ $\alpha_D$ ] = 70°	b
		O 5		
		a		
		Unl. 6,5 g		
			Lösl. 3,6 g [ $\alpha_D$ ] = 80°	b
		O 6		
		a		
		Unl. 3,99 g [ $\alpha_D$ ] = 118°		
			Lösl. 1,84 g [ $\alpha_D$ ] = 86°	b

darstellten. Endlich waren sämtliche dextrinfreien Fraktionen mit Bierhefe in 1 bis 10 Tagen vollständig vergärbar. Nach vorliegender Arbeit muß daher die „Glucoamylintheorie“ Johnsons als unrichtig erklärt werden.

Erwähnt sei noch, daß Johnson das in dem Gärungsrückstande des Stärkezuckers von Schmitt und Cobenzi<sup>22)</sup> aufgefundene gummiartige Produkt „Gallisin“ für ein Gemisch seiner „Glucoamyline“ hält, während doch bereits Scheibler und Mittelmeyer nachwiesen, daß das „Gallisin“ als Hauptgemengteil die Fischersche Isomaltose enthielt, also durch Reversion entstanden ist. Somit enthält die Arbeit Johnsons einen inneren Widerspruch, indem sie einmal die „Glucoamyline“ als intermediäre Verbindungen beim Abbau der Stärke erklärt, sie

dann wieder wie im „Gallisin“ sich durch Aufbau der Dextrose bilden läßt.

Hatte Johnson in seinen Fraktionen  $[\alpha_D]$  = 80 bis 170° sich die Dextrose mit einem Dextrin von  $[\alpha_D]$  = 195° zu den Glucoamylinen verbunden gedacht, so mußte ich, wenigstens bei den krystallisierten Fraktionen (53 bis 80°  $[\alpha_D]$ ) nach Analogie der Doppelverbindungen von Dextrose und Lävulose annehmen, daß die Dextrose sich auch mit anderen Abbauprodukten der Stärke zu molekularen Verbindungen vereinigen könne. Dieses andere Abbauprodukt konnte kein Dextrin, sondern nur eine Zuckerart sein, wie die Osazonprobe lehrte. Bei mehreren krystallisierten Fraktionen (zwischen 60 bis 80°  $[\alpha_D]$ ) erhielt ich nach Abfiltrieren des Dextrosazons in der Hitze ein in der Kälte in sternförmigen Aggregaten krystallisierendes Osazon, dessen Eigenschaften in allen Fällen

<sup>22)</sup> Ber. d. chem. Ges. 17, pag. 1000 u. 2456.

dieselben waren. (Vgl. Oa O<sub>b</sub> Tab. VIII) Die Elementaranalyse stimmte auf das Osazon eines Bisaccharids\*), welches zunächst für Maltose gehalten wurde. Mein Augenmerk war jetzt darauf gerichtet, die vermutliche Maltose von der Dextrose durch weitere Behandlung mit Äthyl- resp. Methylalkohol zu trennen (cf. Tab. VIII). Das Ergebnis war ganz analog wie bei den Doppelverbindungen der Dextrose mit Lävulose, daß einerseits mit abnehmendem Drehungsvermögen immer reinere und besser krystallisierende Dextrose-sirupe, andererseits weniger leicht lösliche Fraktionen resp. Mutterlaugen erhalten wurden, die mit der Zunahme des Drehungsvermögens immer schwieriger krystallisierten, bis sie über 80°  $[\alpha]_D$  nicht die geringste Neigung mehr zeigten, fest zu werden. Nach Ost gelingt es nun aber, einen Auszug aus einem beliebigen maltosehaltigen Sirup mit wenig 95-proz. Alkohol zum Krystallisieren zu bringen, zumal dem Sirup das zum Krystallisieren nötige Wasser durch öfters Abdampfen einverlebt wird. Dieses versuchte ich nun mit allen derartigen Auszügen, doch immer ohne Erfolg. Die Anwesenheit der Maltose war somit ausgeschlossen, und es kam nunmehr die Lintnersche Isomaltose in Betracht. Ich fuhr mit dem Fraktionieren fort. Mit der allmählichen Eliminierung der Dextrose ging immer mehr von dem Bisaccharid in Lösung, weshalb die betreffenden Fraktionen in systematischer Weise behufs wiederholter Fraktionierung immer wieder benutzt werden mußten, um überhaupt noch genügend Untersuchungsmaterial zu behalten. Die außerordentliche Schwierigkeit, dieses Bisaccharid sowohl dextrose- als auch dextrinfrei zu erhalten, machte fast zahllose Fraktionierungen mit Äthylalkohol-Wasser-mischungen nötig, sodaß auch dies bisher bestbekannte Fraktionierungsmittel hier als unzulänglich bezeichnet werden muß. Ich vermied jedoch zur Trennung die Vergärung mit Bierhefe, da einerseits dadurch unkontrollierbare Veränderungen der zu untersuchenden Zuckerart vor sich gehen könnten, andererseits auch nach Lintners letzter Arbeit die Gefahr vorlag, bedeutende Verluste an Substanz zu erleiden. Schließlich gelangte ich zu Fraktionen, die in ihrer Drehung ( $[\alpha]_D = 135$  bis 140°) nur noch um wenige Grade von einander abwichen; hier mußte also ein ziemlich einheitliches Produkt vorliegen. Durch die Osazonprobe konnte keine Dextrose nachgewiesen werden, und nach der Drehung

mußten die Fraktionen auch dextrinfrei sein. Diese wurden nach Tab. XIV nochmals vereinigt; doch es ergaben sich wieder Fraktionen mit denselben analytischen Daten. Diese Sirupe trockneten allmählich, ohne zu krystallisieren, zu einer glasigen Masse ein. Das Reduktionsvermögen dieser Fraktionen betrug 80 bis 85 Proc., Maltose = 100, im Mittel, für das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 137^\circ$ ,  $R_{(M)} = 82,5$  Proc. Eine augenscheinliche Ausnahme machen die Fraktionen:

N 10 a —  $[\alpha]_D = 137$ ;  $R = 62$  Proc. (M.)

U 4 a —  $[\alpha]_D = 134,3$ ;  $R = 69,2$  Proc. (M.)

also beide als die letzten Rückstände. Diese verrieten jedoch schon durch die dunkle Färbung ihrer Lösungen, die nach Behandlung mit Blutkohle nicht heller wurden und deshalb kaum zu polarisieren waren, daß sie eine durch so oft wiederholte Fraktionierung entstandene partielle Zersetzung erlitten hatten. Bemerkenswert ist, daß N 10 a, mit den übrigen reineren Produkten vereinigt, bei erneuter Fraktionierung wegen der geringen Löslichkeit wieder in U 4 a als letzter Rückstand zu Tage tritt. Was die geringen Abweichungen der übrigen Fraktionen ( $[\alpha]_D = 136$  bis 140;  $R = 85$  bis 80 Proc. (M) anlangt, so lassen sich diese auf Versuchsfehler, die hauptsächlich in der geringen Substanzmenge begründet sind, zurückführen. Bei der Berechnung war die Salomonsche Tabelle für Maltose zu Grunde gelegt. Um das wahre spez. Gewicht dieser Substanz kennen zu lernen, wandelte ich einen Sirup von 137°  $[\alpha]_D$  durch Fällung mit absolutem Alkohol in ein amorphes Pulver um und trocknete dieses im Luftstrom in einer Liebigschen Ente. Das spez. Gewicht wurde unter den Bedingungen der Salomonschen Tabelle bestimmt und höher gefunden, als dasjenige der Maltose, nämlich in 10-proz. Lösung 1,0399 statt 1,0390 nach Salomon. Rechnet man hiernach ( $[\alpha]_D = 137^\circ$ ) um, so ergibt sich ein spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = 140$  und ein Reduktionsvermögen  $R (M = 83$  Proc.)

Sowohl von den einheitlichen Fraktionen, als auch von den Gemischen derselben mit Dextrose oder wenig Dexrin wurden Osazone dargestellt. Die reinen Produkte gaben in 20-proz. Lösung mit 1 Teil Phenylhydrazin und 1 Teil Essigsäure (50 Proc.) nach 1½-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erst in der Kälte Ausscheidungen, die, bei plötzlicher Abkühlung ihrer heißen Lösungen, meistens schwammig, allmählich erkaltet dagegen, sternförmig krystallisiert erfolgten. Durch nochmaliges Erhitzen der Mutterlaugen konnte die Ausbeute an Osazon auf etwa 40 Proc. der angewendeten Substanzmenge

\* ) C = 55,3 Proc.  
H = 6,2 -  
N = 10,8 - } gefunden.

Tabelle XIV.

Die Fraktionen (126—140° $[\alpha]_D$ )	N 10 a . . . . .	= 2,47 g; $[\alpha]_D = 137^{\circ}$ ; $R_{(M)} = 62$ Proz.
	Q 4 a + Q 5 a . . . . .	= 0,66 - - = 140 - - = 82,3 -
	R 3 a . . . . .	= 2,07 - - = 136 - -
	R 3 b . . . . .	= 1,16 - - = 138 - -
	T 8 b . . . . .	= 1,4 - - = 137 - -

Sirup: 7,7 g Trockens. mit 90-proz. Alkohol in 10-proz. Lösg.

U		b Unl. 5 g mit 90-proz. Alkohol in 8-proz. Lösg.
a Lösl. 1,742 g [ $\alpha]_D = 136,6^{\circ}$ $R_{(M)} = 84,5$ Proz.	b Unl. 5 g mit 90-proz. Alkohol in 8-proz. Lösg.	
U 1	U 2	
a Unl. mit 90-proz. Alkohol in 10-proz. Lösg.	b Lösl. 0,94 g [ $\alpha]_D = 135^{\circ}$ $R_{(M)} = 83$ Proz.	
U 3	Lösl. b Lösl. b	$[\alpha]_D = 140,5^{\circ}$
a Unl. 3 g mit 90-proz. Alkohol in 8-proz. Lösg.		
U 4		
a Unl. 1,925 g [ $\alpha]_D = 134,3^{\circ}$ $R_{(M)} = 69,2$ Proz.	b Lösl. [ $\alpha]_D = 142,2^{\circ}$	

erhöht werden. Das Osazon wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zunächst über konz.  $H_2SO_4$  getrocknet, wodurch es sich orangefarbt. Im Trockenschrank auf 100° bis 105° längere Zeit erhitzt, wurde es braunrot. Offenbar hängt der Farbenumschlag mit dem Wasserverlust zusammen. Der Schmelzpunkt lag zunächst unscharf zwischen 140 bis 150°, durch Umkristallisieren stieg er auf 150 bis 153°. Durch öfters Umkristallisieren trat teilweise Zersetzung ein, weshalb dann auch der Schmelzpunkt wieder sank. Bei 135° trat Sinterung des Osazons und über 200° Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Das Drehungsvermögen betrug  $[\alpha]_{D, \text{tuerl.}} = +55^{\circ}$  (Konzentr. 1 g in 100 ccm absolutem Alkohol.) Die Bestimmung mußte mit den über Schwefelsäure getrockneten Proben geschehen. Durch das Erhitzen auf 100 bis 105° nimmt das Drehungsvermögen bedeutend (bis zu  $[\alpha]_D = 30^{\circ}$ ) ab.

Daß auch unter den mit Dextrose und Dextrin vermischten Fraktionen keine Maltose vorhanden war, zeigte die Osazonprobe. Das in heißem Wasser schwerlösliche Dextrosoazon konnte durch Filtrieren in der Hitze und das Dextrin durch öfters Umkristalli-

sieren entfernt werden. Dextrinreiche Fraktionen ergaben zunächst gallertartige Ausscheidungen, die aber, durch Umkristallisieren gereinigt, in die charakteristische Krystallform übergingen.

Zum ferneren Beweise für die Abwesenheit der Maltose unter den Abbauprodukten der Stärke mit Oxalsäure möchte ich noch anführen, daß alle Fraktionen zwischen 53—140°  $[\alpha]_D$ , die doch vor allen Maltose enthalten mußten, stets ein geringeres Reduktionsvermögen besaßen, als nach ihrem Gehalt an Dextrose und Maltose, berechnet aus ihrem betreffenden Drehungsvermögen, zu erwarten war; und zwar betrug es immer für den betreffenden Bestandteil, den wir bereits bei der Darstellung der Osazone als Bisaccharid kennen gelernt haben,  $R = 83$  Proz. (M). So hatte z. B. eine Fraktion von  $[\alpha]_D = 126^{\circ}$  ein  $R = 100$  Proz., während sie in der Annahme, sie bestände aus Dextrose und Maltose, ein  $R = 113$  Proz. verlangt. Sieben<sup>23)</sup> erwähnt bereits, worauf Lintner<sup>24)</sup> auch später zurückkommt, daß

<sup>23)</sup> Zeitschr. f. Zuckerind. 34, 837.<sup>24)</sup> Chem.-Ztg. 1897, No. 74.

die im Stärkezucker enthaltene „Maltose“, die er als wesentlichen Bestandteil des Stärkezuckers annimmt, weniger Fehlingsche Lösung reduziert, als reine Maltose. Er findet das Reduktionsvermögen der Maltose, auf Dextrose berechnet, gleich 50,9 Proz. statt 61 Proz. nach Soxhlet. Rechnet man dies auf R der Maltose um, so ergibt sich:  $50,9 \cdot 100 = 83,5$  Proz. R<sub>(M)</sub>. Demnach ist

61 sehr wahrscheinlich, daß der von Sieben für Maltose gehaltene Bestandteil des Stärkezuckers im wesentlichen identisch mit meinem Produkt ( $[\alpha]_D = 140^\circ$  und R<sub>(M)</sub> = 83°) war.

Ich habe nachgewiesen, daß die Fraktionen 53—140°  $[\alpha]_D$  Gemische von Dextrose mit meiner Isomaltose im wechselnden Verhältnis darstellen. Bei den krystallisierten Sirupen (bis 80°  $[\alpha]_D$ ) lag die Vermutung nahe, daß diese beiden Körper sich im molekularen Verhältnis verbunden hatten; z. B. Oa  $[\alpha]_D = 65,7^\circ$  entspricht einer Doppelverbindung: 6 Mol. Dextrose mit 1 Mol. des Bisaccharids. Von besonderem Interesse ist, daß sich aus dem ersten Auszug mit 90-proz. Alkohol, von dem der Alkohol größtenteils abdestilliert war, nach langem Stehen eine Krystallmasse abgeschieden hatte, die ein noch höheres Drehungsvermögen zeigte, als der sie umgebende Sirup. Dieser Versuch sei kurz mitgeteilt: Der Alkohol des ersten Auszuges A wurde bis auf etwa  $\frac{1}{4}$  seines Volumens abdestilliert. Der alkoholische Sirup teilte sich, anfangs milchig trüb, nach einigen Stunden in der Kälte in zwei deutliche Schichten, eine schwer- und eine leichtbewegliche von verschiedenem Drehungs- und Reduktionsvermögen. Die Gesamtflüssigkeit wurde über die Sommerferien in einem Scheidetrichter aufbewahrt. Nach den Ferien hatten sich 3 Fraktionen im Scheidetrichter gebildet, nämlich:

Gemisch aus 1 Mol. Dextrose mit 1 Mol. Bisaccharid. Die berechnete Drehung

$$\frac{140 + 52,8}{2} = 96,4^\circ \quad [\alpha]_D$$

wurde nicht ganz erreicht, da eben der anhängende (88°  $[\alpha]_D$  polarisierende) Sirup ohne Anwendung von Methylalkohol, der die Verbindung weiter zerlegt hätte, nicht völlig zu entfernen war. Während die wässrigen Sirupe nur bis  $[\alpha]_D = 80^\circ$ , d. i. bis zum Mischungsverhältnis von 2 Mol. Dextrose zu 1 Mol. Maltose krystallisiert waren, hatte sich hier im alkoholischen Sirup eine krystallisierte Doppelverbindung von 1 Mol. Dextrose zu 1 Mol. Isomaltose gebildet.

Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, daß alle Fraktionen zwischen Drehung 53 bis 140 mehr oder weniger Multirotation zeigten, während die einheitlichen von  $[\alpha]_D = 140$  gleich nach dem Auflösen das normale Drehungsvermögen besaßen.

Vergärung meiner Isomaltose: Eine reine Fraktion (U5 Tab. XIV) gleich 2 g (Trockensubstanz) wurde in 7,5-proz. Lösung mit 1 g frischer, gut ausgewaschener Unterhefe der hiesigen städt. Bierbrauerei versetzt. Es trat bald stürmische CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein, die allmählich nachließ, doch nach 3 Tagen, als die Gärung unterbrochen wurde, noch nicht zu Ende war. Der geringe Gärückstand zeigte dieselben Eigenschaften wie noch unveränderte Isomaltose. Wurde dieser Gärückstand nochmals mit frischer Hefe versetzt, so wurde alles, wenn auch recht langsam, bis zum Verschwinden der Osazonreaktion vergoren. Ganz ähnlich verlief die Gärung der Doppelverbindungen von Isomaltose mit Dextrose, während sich der Verlauf der Gärung der Doppelverbindungen von Dextrose-Lävulose wesentlich anders gestaltete. Hier hatte bereits nach etwa 20 Stunden die CO<sub>2</sub>-Entbindung aufgehört,

A.  
ca. 140 g Trockensubstanz

1	2	3
Dünflüssiger Sirup Konz. 16,3 Proz. Sacch. Trockens. 23,3 g [α] <sub>D</sub> = 66,6°	Dicker Sirup Konz. 70 Proz. Trockens. 84 g [α] <sub>D</sub> = 88,1°	Krystallmasse Konz. 75 Proz. Trockens. 18 g [α] <sub>D</sub> = 95°

Leider wurde diese Krystallmasse damals zur weiteren Fraktionierung mit verarbeitet. Doch heute zweifle ich nicht daran, daß A 3 aus einem Gemisch von Dextrose mit dem Bisaccharid bestand. Die Doppelverbindungen von Dextrose und Lävulose kommen hier nicht in Betracht, da diese jedenfalls als bedeutend leichter löslich in dem dünnflüssigen Sirup A 1 enthalten waren. Nach dem Drehungsvermögen 95°  $[\alpha]_D$  bestand das

also augenscheinlich auch die Gärung. Nach 3 Tagen zeigte jedoch die Osazonprobe noch Zucker an, der auch von frisch zugesetzter Hefe nicht vergoren wurde.

Verhalten gegen Diastase. Durch Behandlung eines reinen Isomaltosesirups mit Malzauszug änderte sich weder das Reduktionsvermögen, noch das Drehungsvermögen, noch krystallisierte dieser Sirup. Ich habe diesen Versuch unter verschiedenen Bedin-

gungen wiederholt, ohne durch Diastase überhaupt eine Einwirkung sowohl auf reine, als auch dextrinhaltige Isomaltoselösungen feststellen zu können.

**Schlußfolgerungen.** Nach vorliegender Arbeit entstehen bei der Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure als zuckerartige Abbauprodukte ein Monosaccharid, die Dextrose und ein Bisaccharid und nach meinen Versuchen auch Lävulose. Die Maltose kommt unter den Abbauprodukten nicht vor. Sollte sie überhaupt entstehen, so wird sie jedenfalls durch die Einwirkung der Oxalsäure gleich bei der Bildung sofort unter Aufnahme von Wasser in die Dextrose gespalten. Die analytischen Daten meines Bisaccharids in Bezug auf Drehungs- und Reduktionsvermögen und die Eigenschaften des Osazons, was Löslichkeit, Aussehen und Schmelzpunkt anlangt, decken sich mit derjenigen der Lintnerschen Isomaltose, woraus geschlossen werden muß, daß Lintner beim Abbau der Stärke durch Oxalsäure denselben Körper unter den Händen gehabt hat. Aber meine Isomaltose unterscheidet sich dadurch wesentlich von derjenigen Lintners, daß sie von Diastase nicht angegriffen wird, während Lintner in seiner ersten Publikation (Berl. Ber. 1893, S. 2538) angibt, daß seine Isomaltose von Diastase in Maltose umgewandelt wurde. Ausdrücklich gibt er dies nur für dasjenige Produkt an, welches er aus Stärke mit Diastase erhalten hat, nicht für das mit Oxalsäure erhaltene, sodaß die Vermutung nahe liegt, er habe mit letzterem die Reaktion nicht angestellt.

Man könnte nun annehmen, daß meine Isomaltose kein Abbauprodukt der Stärke sei, sondern ein Reversionsprodukt der Dextrose, ähnlich der Isomaltose E. Fischers; doch reichen meine Versuche dazu nicht aus und die Vergärbarkeit meiner Isomaltose spricht dagegen. Jedenfalls unterscheidet sich meine Isomaltose wesentlich von derjenigen Fischers durch ihre Vergärbarkeit und weiter durch die starke Rechtsdrehung ihres Osazons, während Fischers Isomaltose nach Ost links dreht.

Auf den Verlauf der Hydrolyse der Stärke durch Diastase gestattet meine Arbeit keinen Schluß zu ziehen; es stellt sich immer mehr heraus, daß die Produkte der Säurehydrolyse von denjenigen der Diastasehydrolyse in vielen Punkten erheblich verschieden sind. Die charakteristische Neigung der Dextrose, mit anderen Zuckerarten Doppelverbindungen zu bilden, ist zwar schon früher beobachtet, scheint aber wenig bekannt zu sein. Mit meiner für sich nur in Sirupform erhaltenen Isomaltose krystallisiert die Dex-

trose zu Doppelverbindungen im molekularen Verhältnis von:

$x$  Mol. Dextrose : 1 Mol. Isomaltose.  
( $x$  bedeutet eine ganze Zahl von 1 —  $\infty$ .)

Die Hefeart *S. marxianus*, welche mir Herr Prof. Dr. Wehmer bereitwilligst in Reinkultur zur Verfügung stellte, vermag die Isomaltose nicht zu vergären. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Anwendung dieser Hefenart zur Isolierung der Isomaltose aus ihrem Gemisch mit Dextrose gegenüber der umständlichen und langwierigen Fraktionierung mit Alkohol-Wassermischungen schneller zum Ziele führt.

#### Entgegnung an Herrn Winteler von F. Foerster.

In einer Abhandlung, welche Winteler über Chlorkalk in dieser Zeitschrift veröffentlicht hat, sagt er u. a.<sup>1)</sup>: „Hier ist es wohl auch am Platze, darauf hinzuweisen, daß Lehrbücherangaben, wonach Chlorate durch Einleiten von Chlor in konzentrierte, heiße Alkalilauge erhalten werden sollen, nicht ganz zutreffend sind; . . .“ und ferner: „Ebenso wie ein Zuviel an Hydroxylionen der Hypochloritbildung unzuträglich ist, so steht es auch mit einem Zuwenig. Wirkt Chlorwasser auf Körper ein, welche im stande sind, den Gleichgewichtszustand, der zwischen Salzsäure und unterchloriger Säure herrscht, dadurch zu stören, daß Wasserstoffionen durch Absättigen der Salzsäure entfernt werden, so bildet sich vorerst in dem Maße, wie die Absättigung vor sich geht, unterchlorige Säure. Diese ist aber sehr unbeständig und wandelt sich sehr leicht in Chlorsäure um.“ Hiernach wird die Einwirkung von Chlorwasser auf Calciumcarbonat und die Chloratbildung dabei erörtert.

Vor jetzt 4 Jahren haben nun Jorre und ich<sup>2)</sup> eine Arbeit bezüglich des Überganges von Hypochloriten in Chlorate veröffentlicht, bei der wir einerseits ausgesprochenermaßen den Zweck verfolgten, gegenüber der verbreiteten Lehrbuchangabe, daß für die Chloratbildung Einleiten von Chlor in heiße starke Alkalilauge erforderlich sei, das Interesse der Chemiker wieder auf die alte Gay-Lussacsche, inzwischen von Lunge und Landolt auch bestätigte Auffassung hinzulenken, daß Chlorat stets über Hypochlorit hinweg und in glatter und rascher Weise nur in einer schwach sauren, also sehr

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 1902, 778.

<sup>2)</sup> J. f. prakt. Ch. 59, 53. Vgl. ebenda 63, 141.