

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1904. Heft 33.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annonceexpedition von August Scherl G. m. b. H.,  
Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Düsseldorf**, Schadowstr. 59. **Elberfeld**, Herzogstr. 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Neuer Wall 60. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Oberer Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nohf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184. I. **München**, Kaufingerstr. 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8—M. für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

Fritz Grüters: Über die letzten Abbauprodukte der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure, unter besonderer Berücksichtigung der Dierbänschen (Lintnerschen) „Isomaltose“ 1169.  
F. W. Küster: Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen, mit einem Nachwort v. G. Lunge 1180.  
E. Schuchard: Über Verhüttung von Zinkblende 1180.

### Sitzungsberichte:

Naturforschende Gesellschaft Basel 1181.

### Referate:

Analytische Chemie 1182; — Patentwesen 1183; — Anorganisch-chemische Präparate und Großindustrie 1185; — Zuckerindustrie 1186; — Gärungsgewerbe; — Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 1187; — Farbenchemie 1189.

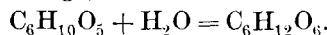
### Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handels-Rundschau: Von der Weltausstellung in St. Louis (3. Brief) 1191; — Neu-York 1192; Wien 1193; — Explosivstoffe, Änderung der Postordnung 1194; — Chinin; — Kohlen in Japan; — Die Anzahl der in den chinesischen Vertragshäfen etablierten ausländischen Geschäftshäuser; — Handels-Notizen 1195; — Personal-Notizen; — Neue Bücher; — Bücherbesprechungen 1197; — Patentlisten 1198.

## Über die letzten Abbauprodukte der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure, unter besonderer Berücksichtigung der Dierbänschen (Lintnerschen) „Isomaltose“.

V Von FRITZ GRÜTERS.  
(Eingeg. d. 31.5. 1904.)

Die Umwandlung in „Zucker“, welche die Stärke durch verdünnte Säuren erleidet, wurde im Jahre 1811 von Kirchhoff<sup>1)</sup>, einem in St. Petersburg lebenden deutschen Chemiker, der analoge Prozeß mit der Diastase des Malzes drei Jahre später von demselben Forscher<sup>2)</sup> entdeckt. Lange Zeit hielt man die in beiden Fällen als Endprodukte entstehenden Zuckerarten — Dextrose und Maltose — für identisch, und noch im Jahre 1847 blieb eine das Gegenteil feststellende Untersuchung Dubrunfauts<sup>3)</sup> unbeachtet. Das Hauptinteresse erregte zunächst die Säurehydrolyse, und ganz allgemein herrschte die Ansicht, es handle sich bei diesem Vorgang um einen glatten Prozeß, bei dem die Stärke oder ein aus ihr entstandenes Dextrin unter Wasser- aufnahme direkt in Zucker übergehe nach der Gleichung<sup>4)</sup>:



Im Jahre 1860 stellte Musculus<sup>5)</sup> im Gegensatz zu der älteren Anschauung die Theorie auf, daß Dextrin und Glukose nicht hinter-, sondern nebeneinander entstünden; die weitere Behauptung allerdings, daß das einmal entstandene Dextrin von der Säure nicht mehr verändert werde, konnte er nach den Untersuchungen von Payen, Salomon u. a. nicht aufrecht erhalten, dagegen fand er später eine als Zwischenprodukt vor der Glukose auftretende andere Zuckerart, die er — ob zu Recht oder zu Unrecht ist auch heute noch nicht sicher ausgemacht — mit der inzwischen aufs neue entdeckten Maltose identifizierte.

O’ Sullivan<sup>6)</sup> war es gewesen, der in den Umwandlungsprodukten der Stärke mit Diastase die Maltose wieder aufgefunden und in ihren Eigenschaften näher bestimmt hatte. Von dem Augenblick an wandte sich das Interesse der Chemiker vornehmlich diesem Prozeß zu. Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen bildete zunächst das Bestreben, die auffallende Tatsache zu erklären, daß durch Malzauszug die Stärke nie vollständig in Maltose verwandelt wurde, sondern stets nur ein Teil, der allerdings nach Angabe der verschiedenen Forscher recht veränderlich sein konnte. Während man unter gewissen Verhältnissen 95—98% Maltose er-

<sup>1)</sup> Journal de pharmacie **74**, 199.

<sup>2)</sup> Schweiggers Journal **14**, 389.

<sup>3)</sup> Ann. Chim. III, **21**, 178.

<sup>4)</sup> Biot und Persoz, Mémoires de l’académie **13**, 437.

<sup>5)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **50**, 785.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte **5**, 485.

hielt, blieb zuweilen die Verzuckerung bei 66—68% stehen oder wurde doch bedeutend verlangsamt; besonders Temperatur und Konzentration bedingten wesentliche Unterschiede.

Guérin-Varry<sup>7)</sup> suchte diese Verhältnisse dadurch begreiflich erscheinen zu lassen, daß er annahm, die Stärke zerfalle zunächst in Dextrin, dieses weiter in Maltose; die hydrolysierende Kraft des Malzauszuges werde aber durch Anwesenheit von Maltose geschwächt, und daher müsse der Prozeß sich immer mehr verlangsamen und schließlich zum Stillstand kommen. — Da aber offenbar nach dieser Theorie der Vorgang sich immer in gleicher Weise abspielen müßte, fand sie heftigen Widerspruch; Lindet<sup>8)</sup> hat aber später nachgewiesen, daß eine solche hemmende Wirkung der Maltose auf die Diastase wirklich existiert. — Wir kommen noch darauf zurück.

Auch hier war es Musculus<sup>9)</sup>, der die Ansicht geltend machte, daß Dextrin und Zucker sich nebeneinander aus der Stärke bildeten und das Dextrin nur schwierig weiter angegriffen werde. Später aber<sup>10)</sup> ließ er diese Theorie fallen und ersetzte sie gemeinschaftlich mit Gruber durch eine andere, die dadurch epochemachend wurde, daß sie, gestützt auf ein großes experimentelles Material und die Ergebnisse der in den letzten Jahren angestellten Dextrinforschungen (Brücke 1872: Erythrodextrine, Achroodextrine) zusammenfassend, eine genaue Beschreibung des Verlaufs der Stärkehydrolyse geben wollte, einerlei ob diese durch Diastase oder durch Säure (Schwefelsäure) hervorgerufen wurde, und zwar sollten sich, jetzt aber im wesentlichen nacheinander, folgende Produkte aus der Stärke bilden: lösliche Stärke, Erythrodextrin, drei verschiedene Achroodextrine, schließlich Maltose und bei der Säurehydrolyse noch Dexrose. — Brown und Heron<sup>11)</sup> dagegen sowie Brown und Morris<sup>12)</sup> hielten an der ersten Ansicht von Musculus fest; auch sie isolierten mehrere Dextrine, die sich aber nur teilweise mit den eben angeführten deckten. Später wieder<sup>13)</sup> nahmen Brown und Morris nur mehr ein „eigentliches“ Dextrin an und hielten die übrigen bekannt gewordenen für Gemische oder Doppelverbindungen desselben mit Maltose — eine Ansicht übrigens, die sie später auch wieder aufgaben. Eine ganze

Reihe von Chemikern in England, Deutschland und Frankreich schlossen sich diesen Richtungen an oder vertraten noch andere abweichende Meinungen; im Laufe der Zeit erschien eine außerordentliche Zahl von Arbeiten über diesen Gegenstand, aber trotzdem ward eine Klarstellung der einschlägigen Fragen nicht erzielt — im Gegenteil, es ist ein durchaus unerfreuliches, jeder Übersicht mangelndes Bild, das uns aus jenen Untersuchungen entgegentritt: auffällige, ja unerklärliche Widersprüche bei denselben Versuchen, allzugroße Mißachtung oder Unkenntnis der vorhergegangenen Arbeiten, eine ganze Fülle von teilweise recht vagen, miteinander unvereinbaren Theorien verschiedener und derselben Forscher, dazu eine verwirrende Mannigfaltigkeit der Nomenklatur — das sind so recht die Charakteristika der Fachliteratur jener Zeit — und viel besser sieht es auch heute noch nicht aus.

Neue, auch jetzt noch nicht gelöste Schwierigkeiten entstanden durch die Entdeckung der Isomaltose. Isomaltose war ursprünglich nur der Name eines von Emil Fischer<sup>14)</sup> synthetisch aus Dextrose mit Salzsäure dargestellten Bisaccharids, das sich von der Maltose durch seine Nichtvergärbarkeit und sein wesentlich niedriger schmelzen des Osazon (150 — 153° gegen 206°) unterschied. Andere Merkmale wurden zunächst nicht bekannt, da eine Reindarstellung nicht gelang. Scheibler und Mittelmeier<sup>15)</sup> fanden beträchtliche Mengen desselben Körpers in dem Stärkezucker des Handels, wo er offenbar bei der Fabrikation durch Einwirkung der Säure auf schon gebildeten Traubenzucker entsteht. Im selben Jahre entdeckte schließlich Lintner<sup>16)</sup>, daß gewisse Biere mit Phenylhydrazinacetat ein Osazon mit den vom Isomaltosazon bekannten Eigenschaften ergäben. In zwei weiteren Veröffentlichungen<sup>17)</sup> teilte er dann die „Reindarstellung“ der Isomaltose aus den Einwirkungsprodukten von Diastase auf Stärke mit; er hatte sie durch Zerlegung der Sirupe mittels fraktionierter Lösung derselben in Alkoholwassermischungen erzielt, ein Verfahren übrigens, das seit dieser Zeit für die Isolierung der Kohlehydrate geradezu unentbehrlich geworden ist. Lintners so erhaltene „Isomaltose“ bildete ein hygrokopisches, unvergärbares, amorphes Pulver von süßem Geschmack mit dem optischen Drehungsvermögen gegen Natriumlicht  $[\alpha]_D = 140^0$  und dem Reduktionsvermögen  $R = 83\%$ .

<sup>7)</sup> Ann. Chim. II, 49, 248.

<sup>8)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 108, 453.

<sup>9)</sup> ibid. 54, 194.

<sup>10)</sup> ibid. 86, 1459; Hoppe-Seyler, Z. physiol. Chem. 2, 182.

<sup>11)</sup> Liebigs Ann. 199, 201.

<sup>12)</sup> Chem. News 59, 296.

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. 231, 272.

<sup>14)</sup> Berl. Berichte 23, 3687.

<sup>15)</sup> Berl. Berichte 24, 303.

<sup>16)</sup> Z. ges. Brauwesen 14, 281.

<sup>17)</sup> ibid. 15, 6; diese Z. 1892, 263.

Maltose.—Schifferer<sup>18)</sup> bestätigte Lintners Angaben, dieser selbst aber<sup>19)</sup> korrigierte sie bald darauf durch die Feststellung, daß sein Produkt gärungsfähig sei, wenn auch nicht so stark wie Maltose; durch Malzauszug werde es in letztere verwandelt. Besonderen Nachdruck legte er auf das niedrig schmelzende, charakteristische Osazon, das in spitzen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln kristallisierte, während Maltosazon breite Platten bildet. — Aber bald mußte Lintner sich wiederum selber berichtigen. In einer 1894 erschienenen kurzen Notiz<sup>20)</sup> erklärte er, daß seine wie oben erhaltene „Isomaltose“ nicht immer völlig durch Diastase in Maltose übergeführt werde; eine „Modifikation“ sogar, die er, allerdings nicht rein, bei dem Einwirkungsprozeß von Oxalsäure auf Stärke gewann, wurde überhaupt nicht angegriffen<sup>21)</sup>. Genauer beschrieb er die „Säureisomaltose“ in einer Untersuchung<sup>22)</sup>: „Über den Abbau der Stärke durch die Wirkung der Oxalsäure“. Eigentümlicherweise ist sein hier erhaltenes Produkt stark gärungsfähig, eigentümlicherweise auch erwähnt er nicht mehr die wichtige Frage, ob es durch Diastase in Maltose umgewandelt werde. Einen besonders kühnen Schritt tat er durch die Behauptung, daß Maltose überhaupt nicht in den Abbauprodukten der Stärke mit Oxalsäure auftrete. Nach seinen eingehenden Untersuchungen sollen sich folgende Körper bei den beiden typischen Hydrolysationsprozessen bilden:

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

Inzwischen waren in der Brewing Trade Review (1892) die ersten Angriffe gegen die „Isomaltose“ Lintners erfolgt. Drei Jahre später gelangten übereinstimmend sowohl Brown und Morris<sup>23)</sup> wie Ling und Baker<sup>24)</sup> nach umfangreichen Untersuchungen zu dem Resultat, das durch Abbau der Stärke mit Diastase erhaltene Produkt sei keine neue Saccharobiose, sondern ein Gemisch von Mal-

tose und Dextrin; sie zeigten auch, daß ein solches Gemisch tatsächlich fast alle der „Isomaltose“ zugeschriebenen Eigenschaften besaß. Lintners energische Erwiderungen<sup>25)</sup> können wir an dieser Stelle übergehen, da er die Aufsätze seiner Gegner damals nur in dürftigen Auszügen zu Gebote hatte. — Zu der Ansicht der englischen Chemiker bekannte sich Ost<sup>26)</sup> auf Grund eigener Forschungen; er ging aber noch weiter und leugnete auch die Einheitlichkeit der von Emil Fischer dargestellten Isomaltose. Nachdem jedoch letzterer durch die nochmalige Feststellung<sup>27)</sup> der Unvergärbarkeit seiner Substanz deren Sonderstellung gegenüber der Maltose erwiesen hatte, gab Ost diesen Teil seiner Behauptung auf. Dagegen gelang es ihm nun seinerseits<sup>28)</sup>, eine bequemere Darstellungsweise für den fraglichen Körper aufzufinden und die Eigenschaften des so zum ersten Male annähernd rein erhaltenen Zuckers zu bestimmen. Es zeigte sich das überraschende Ergebnis, daß das optische Drehungsvermögen desselben nur  $[\alpha]_D = 70^\circ$  betrug, also etwa die Hälfte von dem der Maltose und Lintnerschen „Isomaltose“. Die Folgen mußten neue Zweifel an der Existenz der letzteren sein, für die sich jetzt Emil Fischers Autorität nicht mehr anführen ließ. Im Gegenteil, die Worte<sup>29)</sup> desselben: „Ohne die Unterscheidung durch Hefe würde man die Unterschiedlichkeit von Maltose und Isomaltose nicht sicher behaupten können“, ließen deutlich den Wert erkennen, welcher dieser Forscher den anderen Unterschieden beimaß. — Im Jahre 1897<sup>30)</sup> erschien eine weitere Arbeit von Ling und Baker, die, abgesehen von einer wichtigen Untersuchung über die Isolierung zweier Dextrine, eine Bestätigung und nähere Begründung der früher erzielten Ergebnisse über das Wesen der „Isomaltose“ brachte. Doch ist zu bemerken, daß sie auch hier nur die diastatischen Abbauprodukte der Stärke in Behandlung nahmen.

Trotz aller Angriffe beharrte aber Lintner auf seinem Standpunkt und setzte sich noch in demselben Jahre<sup>31)</sup> mit seinen zahlreichen Gegnern auseinander. Er gab zu, daß ein Gemenge von Maltose und Dextrin unter Umständen viele Eigenschaften seiner Isomaltose zeigen könne, er bestritt aber die Berechtigung der umgekehrten Behauptung, daß ein Körper von diesen Eigenschaften ein Gemenge sein müsse. Als die wichtigste

<sup>25)</sup> Z. ges. Brauwesen 18, 70 u. 233.

<sup>26)</sup> Chem.-Ztg. 19, 150.

<sup>27)</sup> Berl. Berichte 28, 3024.

<sup>28)</sup> Chem.-Ztg. 20, 761.

<sup>29)</sup> Berl. Berichte 28, 3027.

<sup>30)</sup> Transactions of the Chem. Society 71, 513.

<sup>31)</sup> Chem.-Ztg. 21, Nr. 74.

<sup>18)</sup> Inaugural-Dissertation, Kiel 1892.

<sup>19)</sup> Berl. Berichte 26, 2533.

<sup>20)</sup> Z. ges. Brauwesen 16, 378.

<sup>21)</sup> Die völlige Unangreifbarkeit einer diastatischen „Isomaltose“ konstatierte Mittelmeier. Siehe: Z. ges. Brauwesen 18, 194.

<sup>22)</sup> Berl. Berichte 28, 1522.

<sup>23)</sup> Transactions of the Chemical Society 67, 709.

<sup>24)</sup> ibid. 67, 739.

Stütze für die Richtigkeit seiner Isomaltose-theorie stellte er aber nunmehr den Umstand hin, daß beim Abbau der Stärke mit Oxalsäure keine Maltose, dagegen sicher eine Biose auftrete, die ein Osazon von den Eigenschaften seines „Isomaltosazons“ ergäbe. — Auf dieses Argument haben sich die englischen Chemiker nicht näher eingelassen; sie hielten an ihren Ausführungen fest, und ihre Landsleute schlossen sich ihnen an. In Deutschland dagegen blieb, wenn man von wenigen Forschern absieht, die Lintnersche „Isomaltose“ in Rang und Ansehen, sogar eine wichtige Industrie, die Bierbrauerei, rechnet mit derselben und schreibt ihrer Anwesenheit hauptsächlich die Nachgärung der Biere zu. Ja, nach Lintner<sup>32)</sup> soll sie die charakteristische Zuckerart des edlen Gerstensaftes sein, die auf Aroma, Süße und Vollmundigkeit desselben von besonderem Einflusse wäre.

Obwohl es nach dieser Rolle der „Isomaltose“ fast frivol erscheint, ihre Daseinsberechtigung anzuzweifeln, wird man doch zugeben müssen, daß die objektive Wissenschaft von neuem da einzusetzen hat, wo der Streit der Meinungen stehen geblieben ist. Als nächste zu lösende Aufgabe ergibt sich da, die Umwandlungsprodukte der Stärke mit Oxalsäure einer erneuten Prüfung zu unterziehen; denn die Anwesenheit seines Bisaccharids in diesen Produkten bildete ja nach Lintners letzter Veröffentlichung den Angel-

punkt seiner ganzen Isomaltosetheorie. Die Frage lautete hier: Maltose oder Isomaltose, lag also an und für sich wesentlich einfacher als bei dem diastatischen Prozeß, wo die Isomaltose neben der Maltose auftreten sollte.

Dieser Aufgabe hat sich im Jahre 1902 Heinrich Dierssen<sup>33)</sup> unterzogen, ohne allerdings, wie es scheint, das ganze Wesen derselben erfaßt zu haben. Denn nachdem er einen Sirup erhalten hatte, dessen Eigenschaften mit dem Isomaltosesirup Lintners völlig<sup>34)</sup> übereinstimmten, kam er schon auf Grund dieses Umstands unter Hinzuziehung

<sup>32)</sup> Chem.-Ztg.: Repertorium 15, 242.

<sup>33)</sup> Diese Z. 1903, Heft 6.

<sup>34)</sup> Dierssen glaubte allerdings, sein Produkt unterscheide sich von dem Lintnerschen dadurch, daß es mit Diastase nicht, Lintners dagegen wohl, in Maltose umgewandelt werde. „Ausdrücklich zwar“, schreibt er, „gibt er dies nur für dasjenige Produkt an, welches er aus Stärke mit Diastase erhalten hat, nicht für das mit Oxalsäure erhalten, so daß die Vermutung nahe liegt, er habe mit letzterem die Reaktion nicht ange stellt.“ Dieser Ansicht Dierssens liegt aber nur eine Lücke in der Kenntnis der einschlägigen Literatur zugrunde. Lintner hatte die Reaktion wohl angestellt, und zwar mit genau demselben Ergebnis wie Dierssen auch (vgl. S. 3 Z. 16).

weniger anderer Erwägungen zu dem Ergebnisse der tatsächlichen Existenz der Isomaltose und der Abwesenheit von Maltose. Nun war aber nach den öfters erwähnten Arbeiten der englischen Forscher von vorn herein anzunehmen, daß man ein solches Produkt zu isolieren imstande sei; sie hatten aber auch zum mindesten gezeigt, daß dasselbe aus verunreinigter Maltose bestehen könne. Darauf geht aber Dierssen nicht näher ein, und so ist seiner Arbeit der Vorwurf nicht zu ersparen, daß sie mehr eine Bestätigung der Lintnerschen Experimente als der aus ihnen gezogenen Schlüsse darstelle. — Eine nochmalige Prüfung der Isomaltosefrage erschien deshalb erwünscht, und auf Anregung und unter Beratung von Herrn Prof. Dr. Ost habe ich dieselbe in der vorliegenden Untersuchung vorgenommen. Noch eine andere von Dierssen aufgeworfene Frage galt es nebenbei zu erledigen. Er hatte in den auch in hochprozentigem Alkohol leicht löslichen Anteilen seiner Sirupe Lävulose gefunden, konnte aber nicht feststellen, ob sie wirklich durch Spaltung der Stärke oder bei der Inversion von in derselben enthalten gewesenem Rohrzucker entstanden war. Er besaß nämlich, als er seine überraschende Entdeckung machte, nichts mehr von seiner Ausgangsstärke, um dieselbe auf einen solchen Gehalt prüfen zu können, und so mußte er die Entscheidung einer späteren Untersuchung überlassen.

Wie im voraus mitgeteilt sei, habe ich im Verlauf dieser Arbeit die Vermutung Dierssens, daß auch rohrzuckerfreie Stärke beim Abbau mit Oxalsäure geringe Mengen Lävulose liefere, bestätigt gefunden, hinsichtlich der Isomaltosefrage, die ich von vornherein übrigens keineswegs als für Lintner ungünstig liegend ansah, bin ich zu wesentlich anderen Ergebnissen gekommen.

Was die Arbeitsweise angeht, so hielt ich mich im allgemeinen an die Vorschriften Lintners, wie es auch Dierssen getan hat. Wie diesem diente mir bei den meisten Trockengehaltsbestimmungen, wenn es ja auf eine große Genauigkeit nicht ankam, ein kleines Saccharometer nach Brix, das, wie ich feststellte, richtige Resultate lieferte. Auf ihm las ich sofort den Prozentgehalt einer beliebigen Zuckerlösung an fester Substanz ab. Zur Umrechnung auf Volumenprozente benutzte ich Scheiblers Tabellen. Handelte es sich um genaue Ermittlung des Trockengehalts einer Lösung, so bestimmte ich ihr spezifisches Gewicht pyknometrisch bei 15° und entnahm nach diesem, gleichfalls aus Scheiblers Tabellen, den Gewichts- und Volumengehalt. Auf das etwas abweichende spezifische Ge-

wicht der Zuckerarten und Dextrine wurde keine Rücksicht genommen.

Das Drehungsvermögen der Lösungen gegenüber der Ebene des polarisierten Natriumlichtes  $[\alpha]_D$  wurde im großen Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch festgestellt, zumeist im 20 cm Rohr, zuweilen auch im 10 cm Rohr. Dunkle Lösungen klärte ich zuvor mit Blutkohle. Um die Birotation dextrosehaltiger Produkte zu vermeiden, kochte ich die zu polarisierenden Lösungen einmal auf oder erwärme sie längere Zeit auf dem Wasserbade.

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens geschah nicht mit Fehlingscher, sondern mit Ostscher Lösung<sup>35)</sup> (Kupferkaliumcarbonat), die manche Vorteile besitzt und namentlich wegen der größeren Unabhängigkeit der reduzierten Kupfermenge von der Dauer und Heftigkeit des Kochens genauere und weniger subjektive Resultate liefert.

Ein weiteres, in den meisten Arbeiten leider bei weitem nicht gebührend berücksichtigtes Mittel zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte bot die Feststellung des Dextrosewertes. Diese Zahl, die bekanntlich den Prozentgehalt der festen Substanz an Kohlehydrat<sup>36)</sup> angibt, ist als solche zur Beurteilung der Reinheit eines Sirups von Ost<sup>37)</sup> in die Zuckerchemie eingeführt worden. Die Verzuckerungsvorschrift hat zuerst Sacchse<sup>38)</sup> angegeben. Demgemäß wurde eine genau bekannte Gewichtsmenge der festen Substanz (2,5—3 g) mit 200 g Wasser und 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 in einem Körbchen mit langem Steigrohr 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, die mit Kaliumcarbonat neutralisierte Flüssigkeit auf 500 ccm aufgefüllt und 20 ccm entnommen zur Bestimmung des Reduktionswertes mit Kupferkaliumcarbonatlösung; aus dem Gewicht des reduzierten Kupfers ergibt sich leicht mit Hilfe von Osts Tabelle die gesamte entstandene Dextrosemenge. Aus dieser Zahl erhält man dann durch Multiplikation mit 0,925 bzw. 0,967 den Kohlehydratgehalt des untersuchten Produkts, wobei die kleinere Zahl für Stärke und dieser nahestehende Dextrine, die größere für Maltose anzunehmen ist; bei den Dextrinen, die sich den Zuckerarten nähern, wählt man einen passend erscheinenden Zwischenwert.

Was schließlich die Fraktionierung mit Alkohol-Wassermischungen anbetrifft, die den

langwierigsten und mühevollsten Teil meiner Arbeit ausmacht, so führte ich diese etwas anders wie bisher gebräuchlich aus. Nur bei der jeweils ersten Fraktionierung der in einer Porzellanschale eingedampften Masse goß ich den heißen, die nötige Menge Wasser enthaltenden, dünnflüssigen Sirup in den siedenden Alkohol, bei den nächsten Malen dagegen ließ ich den ungelöst gebliebenen Teil, der sich nach 2—8 Stunden absetzte, stets in demselben Gefäß, löste ihn in der berechneten Menge heißen Wassers und goß den siedenden Alkohol dazu; dann wurde heftig und anhaltend geschüttelt und noch 2—3-mal aufgekocht. Auf diese Weise geht, im Gegensatz zu früheren Beobachtungen, die Fraktionierung entschieden rascher vorwärts. Der 2., 3. usw. Auszug wurde stets mit gleichbleibenden Mengen Alkohol + Wasser ausgeführt, so daß zwar die Alkoholstärke der Auszüge konstant blieb, die relative Menge an Alkohol-Wassergemisch jedoch fortgesetzt stieg, was wegen der abnehmenden Löslichkeit des Rückstands sehr zweckmäßig ist. Jedesmal den Trockengehalt des zurückbleibenden Sirups zu bestimmen, wie es Dierssen<sup>39)</sup> angibt, halte ich für ebenso nutzlos wie zeitraubend. Die Berechnung der erforderlichen Mengen Alkohol (x) und Wasser (y) geschieht einfach nach folgenden Formeln:

Enthalte der Sirup

a Gramm feste Substanz,  
b „ Wasser;

sei die Konzentration des verwandten Alkohols  
=  $\alpha$  Gewichtsprozenten,

sei die Substanz auszuziehen mit

c Prozentigem Alkohol in  
d Prozentiger Lösung,

so müssen wir verwenden:

$$x = \left( \frac{100}{d} - 1 \right) \frac{c \cdot a}{\alpha} \text{ Gramm Alkohol};$$

$$y = \frac{x}{c} (\alpha - c) - b \text{ Gramm Wasser.}$$

Wenn nicht anders bemerkt, wurde mit 95%-igem Alkohol in zunächst (= bei der ersten Fraktionierung) 20%-iger Lösung ausgezogen.

**Untersuchung auf einen etwaigen Rohrzuckergehalt der verwendeten prima Kartoffelstärke des Handels.**

600 g Stärke wurden in 5 Portionen (à 120 g) je dreimal mit ungefähr 500 ccm Wasser kräftig bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt, absitzen lassen und filtriert. Die 15 Filtrate wurden vereinigt und auf ein kleines Volumen, zum Schluß völlig einge-

<sup>35)</sup> Chem.-Ztg. 19, Nr. 79.

<sup>36)</sup> Soweit dieses durch Säure in Dextrose übergeführt wird; wir haben es hier nur mit solchem zu tun.

<sup>37)</sup> Chem.-Ztg. 19, Nr. 67.

<sup>38)</sup> Chem. Centralbl. 1877, 732.

<sup>39)</sup> Diese Z. 1903, Heft 6.

dampft. Ein greifbarer Rückstand hinterblieb dabei nicht, noch war in der stark eingegengten Flüssigkeit durch den Geschmack oder mit dem Polarisationsapparat Zucker nachzuweisen. Die von mir verwandte Stärke durfte ich also als zuckerfrei ansehen, wobei aber natürlich keineswegs ausgeschlossen ist, daß ein oder mehrere Rohrzuckerkomplexe in der Stärkemolekel selber vorhanden sind.

#### Untersuchung auf Lävulose unter den Abbauprodukten der Stärke mit Oxalsäure.

Bei dem Versuch der Isolierung der „Isomaltose“ erhaltene (s. u.), in 95%-igen Alkohol leichtlösliche Fraktionen — Gesamtgehalt an fester Substanz (f. S.) = 22,0 g, spez. Drehungsvermögen im Natriumlicht ( $[\alpha]_D$ ) = 55,5° — wurden weiter mit 95%-igem Alkohol ausgezogen. Es ergab sich:

1. Auszug f. S. = 3,4 g  
 $[\alpha]_D = 47,8^\circ$
2. Auszug f. S. = 3,8 g  
 $[\alpha]_D = 55,7^\circ$

Diese beiden Fraktionen wurden vereinigt und nochmals ebenso behandelt:

1. Auszug f. S. = 1,2 g  
 $[\alpha]_D = 39,9^\circ$ <sup>40)</sup>

Die Beobachtungen Dierssens, der die Fraktionierung unter Anwendung größerer Substanzmengen noch ganz erheblich weiter bis  $[\alpha]_D = 4^\circ$  treiben konnte, haben sich also durchaus bestätigt, obwohl die Ausgangsstärke als frei von Rohrzucker befunden worden war. Auch die für Lävulose charakteristische Braunfärbung der Sirupe beim Eindampfen trat deutlich in Erscheinung. Nun ist ja allerdings die von mir beobachtete Abweichung von dem Drehungsvermögen der Dextrose nicht gerade sehr bedeutend, immerhin aber groß genug, um die Anwesenheit eines fremden Zuckers anzudeuten. Nach den gewichtigen Gründen, die Dierssen dafür anführt, daß diese Zuckerart die Lävulose sei, läßt sich, wenn man unsere beiden Untersuchungen zusammenhält, wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit behaupten, daß auch beim Abbau von normaler Stärke mit Oxalsäure zwei Saccharomonosen entstehen, Dextrose und (in geringen Mengen) Lävulose.

#### Hydrolyse der Stärke mit Oxalsäure und Versuch der Reindarstellung der „Isomaltose“.

Je 120 g Kartoffelstärke wurden in einem Literkolben mit 400 g Wasser und 20 ccm einer 5%-igen Oxalsäurelösung versetzt und

<sup>40)</sup> Selbstverständlich wäre es hier streng genommen richtiger, die Salomonsche Tabelle für Dextrose zugrunde zu legen. Bei der dünnen Lösung, in der ich die Bestimmung ausführte, ist aber der Unterschied sehr gering; nach Salomon ergibt sich:  $[\alpha]_D = 39,5^\circ$ .

unter beständigem Umschwenken im siedenden Wasserbade zu einer homogenen Masse verkleistert. Darauf erhitzte ich die offene Flasche eine Stunde lang im Dampftopf bei 1,5 Atmosphären Überdruck, neutralisierte den bis auf einige Flocken wieder leichtflüssigen Inhalt mit reinem kohlensauren Kalk und filtrierte sofort ab. Führt man die Neutralisation mit der noch nahezu kochenden Flüssigkeit aus, so ist das Filtrat ohne weiteres klar. — Diese partielle Hydrolyse wurde im ganzen zwölftmal (einmal mit der halben Stärkemenge) angestellt; das Drehungsvermögen der Lösungen lag zwischen 150 und 170°.

Die 12 Filtrate wurden zusammen eingedampft; sie enthielten 1267 g feste Substanz. Ich teilte nun die Masse in zwei gleich große Portionen und zog sie mit 82%-igem Alkohol je dreimal aus, wobei die Substanz sich zunächst in 20%-iger Lösung befand; die vereinigten Auszüge enthielten 331 g feste Substanz. Sie wurden nun in derselben Weise mit 90%-igem Alkohol weiter fraktioniert. Nach dem 9. Auszuge zeigte der Rückstand  $[\alpha]_D = 166^\circ$ , nach dem 14. wurde er entfernt. Die neun ersten Auszüge ergaben  $[\alpha]_D = 108^\circ$ , die drei letzten  $[\alpha]_D = 154^\circ$ . Alle 14 Auszüge mit 253 g Trockengehalt wurden vereinigt und in der gewohnten Weise mit 94%-igem Alkohol ausgezogen. Dabei erhielt ich 15 Fraktionen, worauf der Rückstand entfernt wurde. Als Beispiele führe ich an:

Auszug 1	Auszug 9	Auszug 15
f. S. = 43,8 g	f. S. = 10,0 g	f. S. = 4,8 g
$[\alpha]_D = 78,2^\circ$	$[\alpha]_D = 119,9^\circ$	$[\alpha]_D = 157,3^\circ$

Diese Fraktionen wurden mit 95%-igem Alkohol weiter zerlegt, die niedrigdrehenden, zum großen Teil aus leicht kristallisierender Dextrose bestehenden ausgeschaltet und die Anteile mit ähnlicher Drehung vereinigt. Diese Zerlegung und Wiedervereinigung wurde mehrmals wiederholt, und schließlich erhielt ich die gesamte zwischen 70 und 160° drehende Substanz in 62 kleinen Fraktionen, deren Trockengehalt und Drehungsvermögen genau ermittelt war. Sie wurden in neun Gruppen zusammengetan und mehrere ebenfalls sehr weitgehend fraktionierte Anteile, die ich aus Vorversuchen besaß, hinzugefügt:

I	II	III
f. S. = 23,9 g	f. S. = 15,8 g	f. S. = 15,6 g
$[\alpha]_D = 67^\circ$	$[\alpha]_D = 78^\circ$	$[\alpha]_D = 89^\circ$
IV	V	VI
f. S. = 14 g	f. S. = 32,7 g	f. S. = 17,1 g
$[\alpha]_D = 100^\circ$	$[\alpha]_D = 115^\circ$	$[\alpha]_D = 123^\circ$
VII	VIII	IX
f. S. = 14,6 g	f. S. = 7,8 g	f. S. = 11,7 g
$[\alpha]_D = 135^\circ$	$[\alpha]_D = 144^\circ$	$[\alpha]_D = 155^\circ$

Auffälligerweise ergab der bisherige Verlauf der Fraktionierung noch keinerlei Anzeichen, daß ich in der Isolierung einer bei  $140^{\circ}$  drehenden Birose Fortschritte mache. Ich fuhr also in der bisherigen Weise fort. Von der Gruppe I ausgehend, gelangte ich durch fortgesetztes Ausziehen immer zu einem Rückstand, der hinsichtlich des Drehungsvermögens der nächst höheren Gruppe entsprach und mit dieser vereinigt wurde. Auch die über  $100^{\circ}$  drehenden Auszüge wurden, um genügende Quantitäten Material zu behalten, so weit tunlich, „herauffraktioniert“ und mit der Hauptmenge vereinigt. So kam ich schließlich zu einem Sirup, der 60,1 g feste Substanz enthielt und ein Drehungsvermögen von etwa  $135^{\circ}$  besaß; die Gruppen IX und VIII waren dabei noch nicht benutzt worden. Diesen Sirup zog ich nun mit 95%-igem Alkohol 18-mal aus; das Resultat teile ich von der 6. Fraktion an vollständig mit:

Auszug 1	Auszug 2	Auszug 6
f. S. = 4,4 g	f. S. = 5,3 g	f. S. = 3,9 g
$[\alpha]_D = 101,0^{\circ}$	$[\alpha]_D = 105,1^{\circ}$	$[\alpha]_D = 119^{\circ}$
Auszug 7	Auszug 8	Auszug 9
f. S. = 3,5 g	f. S. = 3,0 g	f. S. = 2,8 g
$[\alpha]_D = 123,2^{\circ}$	$[\alpha]_D = 131,2^{\circ}$	$[\alpha]_D = 133,4^{\circ}$
Auszug 10	Auszug 11	Auszug 12
f. S. = 2,7 g	f. S. = 2,8 g	f. S. = 2,4 g
$[\alpha]_D = 138,7^{\circ}$	$[\alpha]_D = 141,8^{\circ}$	$[\alpha]_D = 141,2^{\circ}$
Auszug 13	Auszug 14	Auszüge 15 u. 16
f. S. = 2,0 g	f. S. = 1,3 g	f. S. = 3,0 g
$[\alpha]_D = 148,6^{\circ}$	$[\alpha]_D = 149,6^{\circ}$	$[\alpha]_D = 153^{\circ}$
Auszüge 17 u. 18	Rückstand	
f. S. = 2,4 g	Derselbe war dunkel, auch durch Blutkohle kaum entfärbbar; er wurde entfernt.	
$[\alpha]_D = 157,7^{\circ}$		

Wie leicht zu sehen, bin ich auch durch so fortgesetztes Fraktionieren noch keineswegs zu Produkten gekommen, die durch Alkohol-Wassermischungen nicht weiter zerlegt würden, also als einheitlich zu betrachten wären. Hätte diese leider einzig zur Verfügung stehende Trennungsmethode sich auch nur einigermaßen zur Isolierung des fraglichen Zuckers als brauchbar bewiesen (Dierssen bezeichnet sie übrigens selbst als unzulänglich), so hätte nach so vielfältigem Fraktionieren, nach dem Zerspalten der Masse in eine Unzahl kleiner Portionen und Wiedervereinigung derselben mit gleichem Drehungsvermögen und gleicher Löslichkeit sich mindestens eine starke Anreicherung der gegen  $140^{\circ}$  drehenden Anteile zeigen, hätte der Unterschied des Gelösten und Ungelösten hinsichtlich des optischen Verhaltens bedeutend abnehmen müssen. Von dem allen ist aber so gut wie keine Spur zu beobachten, die Fraktionierung geht viel-

mehr über die betreffende Stelle, wo sich das Bisaccharid zeigen müßte, ohne Stocken hinweg. Erst als ich jetzt die zwischen  $135$  und  $140^{\circ}$  drehenden Auszüge wieder vereinigte und zerlegte, ergab sich eine entschieden größere Einheitlichkeit ( $[\alpha]_D$  des Rückstands etwa  $140^{\circ}$ , der Auszüge  $127^{\circ}$ ). Trotzdem gab ich an diesem Punkte das weitere Fraktionieren auf, überzeugt, daß ich ebensowenig wie Dierssen zu einer für eine eingehende Untersuchung hinreichenden Menge sich homogen verhaltender Substanz gelangen würde. Noch eine andere Überlegung gab mir Veranlassung, mich für die direkten Untersuchungen mit den zum Schluß erhaltenen, sicherlich wenigstens zum großen Teil aus dem Bisaccharid bestehenden Fraktionen zu begnügen und lieber auf indirektem Wege der Lösung des Isomaltoseproblems näher zu kommen.

Je mehr ich mich im Verlaufe meiner Arbeit mit der Frage „Maltose oder Isomaltose“ beschäftigte, desto mehr schien mir gegen das Dasein der letzteren zu sprechen. Die Ansicht, welche Ost und die englischen Chemiker gegenüber der deutschen Schule so lange verfochten hatten, daß die sog. Isomaltose nur Maltose sei, deren abweichende Eigenschaften sich durch die Beimengung fremder Stoffe hinreichend erklären ließen, gewann immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Diese Beimengungen, die teils noch aus Kohlehydraten — Dextrin und Zucker — teils aus sonstigen Fremdkörpern bestehen konnten, mußten dann also auch in den Präparaten Lintners und Dierssens vorhanden gewesen sein. Wenn nun mit dem Fraktionieren fortgefahrene wurde, so war es zwar wahrscheinlich, daß ich wie sie zu einem sich ziemlich homogen verhaltenden Produkte gelangen würde, anderseits war es aber sehr unwahrscheinlich, daß die geringen fremden Stoffe sich vermeiden ließen, die doch die Eigenschaften so wesentlich beeinflussen sollten. Je öfter vielmehr das Material aufgelöst und mit Alkohol wieder teilweise gefällt wurde, desto reichlicher mußten sich die Verunreinigungen durch partielle Zersetzung der so empfindlichen Kohlehydrate anhäufen. Der Dextrosewert, der von einem bei  $137^{\circ}$  drehenden Auszug ermittelt wurde, ergab in 2 Bestimmungen  $93,5\%$  und  $92,5\%$ , er enthielt also jetzt bereits etwa  $7\%$  Fremdstoff; mehr glaubte ich dem Material nicht zumuten zu dürfen. Zugleich aber ergibt diese Feststellung — und das betrachte ich als das wichtigste Ergebnis der Fraktionierung — daß die auf demselben Wege erhaltene „Isomaltose“ von Dierssen und Lintner aller Wahr-

scheinlichkeit nach einen noch bedeutend größeren Gehalt an Nichtkohlehydraten aufwies<sup>41)</sup>). Nachdem sich nun also herausgestellt hatte, daß auf größere Mengen der Biose, die vielleicht dennoch eine eingehende Untersuchung und Charakterisierung erlaubt hätten, nicht zu rechnen war, mußte ein indirekter Weg eingeschlagen werden.

Angenommen, die von den genannten Forschern dargestellte „Isomaltose“ sei wirklich nichts als unreine Maltose gewesen, so war die zu lösende Aufgabe, ihre abweichen den Eigenschaften aus den Beimengungen zu erklären, was ja für die diastatische „Isomaltose“ in den Jahren 1895—1897 schon mit ziemlichem Erfolge gelungen war<sup>42)</sup>). Da nach den damaligen Arbeiten der auffälligste Unterschied gegen die Maltose der niedrige Schmelzpunkt des Osazons, einem geringen Dextrin gehalt<sup>43)</sup> zugeschrieben werden zu müssen

<sup>41)</sup> Beide haben den Dextrosewert ihrer Produkte nicht untersucht. Wenn man aber Dierssens Tabelle XIV, diese Z. 1902, 132, betrachtet, so kann man sich schon einen Begriff von der „Zusammensetzung“ seiner „Isomaltose“ machen. Er vereinigt dort mehrere Sirupe, von denen einer sich durch ein ganz hervorragend niedriges Reduktionsvermögen ( $R = 62\%$  gegen  $R = 83\%$  der anderen) ferner durch seine dunkle Farbe, die auch durch Behandlung mit Blutkohle nicht heller wurde, auszeichnete. Dierssen selbst gibt ihren Gehalt an Zersetzungprodukten zu. Quantitativ betrug dieser Sirup 33% des Ganzen. Von demselben wird aber nur etwa die Hälfte als Rückstand wieder herausgebracht; die andere Hälfte der Beimengungen verteilt sich also auf die Auszüge, besonders natürlich die letzten. Und einen solchen nennt Dierssen dann später „eine reine Isomaltosefraktion“! — Leider verstattet uns Lintner keinen so tiefen Einblick in seine Werkstatt. Darüber aber, wie nur aus den Angaben, die er über Drehungs- und Reduktionsvermögen seines Endproduktes macht, Brown und Morris zu demselben Urteil über seine „Isomaltose“ gekommen sind, vgl. Transactions of the Chem. Society 71, 121.

<sup>42)</sup> Vgl. Seite 1171.

<sup>43)</sup> Auch Fischersche Isomaltose mußte durch Einwirkung der Oxalsäure auf vorher gebildeten Traubenzucker entstanden sein. Zur Prüfung auf dieselbe wurden zwei Portionen zu je 25 g, die eine aus Fraktionen von 70—100°, die andere aus solchen von 100—125° Drehung bestehend mit einem Drittel Hefe fünf Tage vergoren. In beiden Fällen blieb nach dem Filtern und Klären ein Gärückstand von etwa 3,5 g, von dem das Osazon dargestellt wurde. Hierbei ergab sich beide Male ein in der Hitze leicht löslicher schwammiger Körper, der auch nach dem Umkristallisieren sehr unscharf zwischen 150 und 160° schmolz. Das aus den höher drehenden Fraktionen erhaltene Osazon ergab in absolutem Alkohol gelöst  $[\alpha]_{\text{Auerlicht}} = +25^\circ$ , das andere  $[\alpha]_{\text{Auerlicht}} = +20^\circ$ . Da Fischersches Isomaltosazone im Auerlicht ein Drehungsvermögen von  $-20^\circ$  zeigt, spielen in meinen Sirupen die Revisionsprodukte offenbar eine nur geringe Rolle, wie es bei der unvollständigen Verzuckerung zu erwarten war.

schien, wurde zunächst versucht, dieses verunreinigende Dextrin zu isolieren. Mit Hilfe der schon so weit durchfraktionierten Sirupe ist dies ohne große Mühe erreicht worden.

#### Darstellung, Untersuchung und Besprechung eines „Maltodextrins γ“.

Ausgegangen wurde von der oben mit IX bezeichneten Gruppe, die 11,7 g feste Substanz enthielt und ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = 155^\circ$  besaß. Ich zog sie mit 95%-igem Alkohol in anfangs 20%-iger Lösung, vom 5. Auszuge an mit 90%-igem Alkohol in zunächst 10%-iger Lösung aus. Nach dem 8. Auszug ergab sich ein Rückstand von 3 g Trockengehalt und der Drehung  $[\alpha]_D = 163,1^\circ$ . Die drei vereinigten letzten Auszüge enthielten 0,7 g feste Substanz von  $[\alpha]_D = 160,0^\circ$  Drehung. Die so erhaltenen Produkte waren mithin selbst durch 90%-igen Alkohol, der nur noch sehr wenig auflöst, so gut wie nicht mehr zu zerlegen, bestanden also aus einem ziemlich einheitlichen Körper. Ebendieselben erhielt ich auch aus einem schon sehr häufig durchfraktionierten Sirup vom Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 120^\circ$ , was als Beweis für die große Löslichkeit dieses Körpers in hochprozentigem Alkohol bei Gegenwart von Zuckerarten besonders wichtig erscheint. Da von dieser auffälligen Tatsache noch unten Gebrauch gemacht wird, teile ich das Ergebnis einzelner Auszüge mit, wobei bemerkt sei, daß der 18.—23. in 10%-iger, der 24. in 5%-iger Lösung, alle aber mit 95%-igem Alkohol hergestellt wurden:

Auszug 7	Auszug 10	Auszug 14
f. S. = 2,3 g	f. S. = 2,3 g	f. S. = 1,7 g
$[\alpha]_D = 109,9^\circ$	$[\alpha]_D = 118,9^\circ$	$[\alpha]_D = 136,7^\circ$
Auszüge 20 u. 21	Auszüge 22 u. 23	Auszug 24
f. S. = 1,8 g	f. S. = 1,2 g	f. S. = 0,8 g
$[\alpha]_D = 152,2^\circ$	$[\alpha]_D = 157,9^\circ$	$[\alpha]_D = 161,9^\circ$

#### Rückstand

f. S. = 3,7 g
$[\alpha]_D = 164,0^\circ$

Fast an demselben Punkte also ist die Zerlegung durch Alkohol zum beinahe völligen Stillstand gekommen wie vorher und damit die Existenz eines bei etwa 163° drehenden Kohlehydrats deutlich erwiesen. Dieses wurde jetzt eingehend untersucht.

*Osazonprobe.* 1 Teil = 1 g des Körpers,  
1,2 Teile kristall. Natriumacetat,  
1 Teil Phenylhydrazinchlorhydrat,  
9 Teile Wasser

werden 1 1/4 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es entstand weder in der Wärme, noch beim Erkaltenlassen, noch bei mehrtägigem Stehen eine Ausscheidung von Osazon. Der Körper ist also ein zuckerfreies Dextrin. Mit

Jodwasser ergab es, wie zu erwarten, keine Färbung. Es wäre also konsequenterweise zu bezeichnen als Achroodextrin IV (Lintnersche Nomenklatur)<sup>44)</sup> oder Maltodextrin  $\gamma$  (Nomenklatur von Ling und Baker)<sup>45)</sup>. Um den größeren inneren Zusammenhang dieser Untersuchung mit den Arbeiten der englischen Chemiker anzudeuten, wähle ich den letzteren Namen<sup>46)</sup>.

*Kristallisierbarkeit.* Auch nach 14-tägigem Stehen zeigte sich an dem anfangs dickflüssigen Sirup keinerlei Neigung zu kristallisieren. Er war vielmehr zu einer völlig steifen Masse ausgetrocknet.

*Geschmack.* Maltodextrin  $\gamma$  ist von neutralem, keineswegs süßem Geschmack.

*Vergärbarkeit.* 3,97 g feste Substanz von Maltodextrin  $\gamma$  wurden mit 40 ccm Wasser versetzt, die Lösung aufgekocht, durch einen Wasserpropf steril gehalten und nach dem Erkalten rasch 1,3 g frischer, gärkräftiger und zwar untergäriger Betriebshefe der Hannöverschen Aktien-Bierbrauerei hinzugefügt, nachdem diese Hefe 16-mal gewaschen und darauf gründlich ausgepreßt worden war. Es trat eine zwar schwache, aber doch deutlich erkennbare Gärung ein. Nach 72 stündiger Einwirkung bei 25° wurde der Prozeß durch Aufkochen unterbrochen und der filtrierte Gärückstand bestimmt. Es ergab sich ein Trockenengehalt von 3,02 g. Es sind also 0,95 g = 23,9% des Dextrins vergoren worden. Maltodextrin  $\gamma$  ist also als unter den genannten Bedingungen „ziemlich schwer vergärbar“ zu bezeichnen. — In derselben Weise wurde eine (dextrosefreie) Fraktion mit 6,0 g fester Substanz und dem Drehungsvermögen  $[a]_D = 153^\circ$  angestellt. Nach fünf Tagen waren 50% des Gemisches vergoren, obwohl dieses nach seiner Drehung aus 38,5% des Bisaccharids und 61,5% Maltodextrin  $\gamma$  bestanden hatte. Letzteres ist also entschieden gärfähig.

*Abbau durch Diastase.* Zur Bereitung der

<sup>44)</sup> Achroodextrin I u. II: s. Lintner, Berl. Berichte **28**, 1522; Achroodextrin III: s. Prior, Bayerisches Brauerjournal **6**, 157.

<sup>45)</sup> Maltodextrin  $\alpha$  u.  $\beta$ : s. Ling u. Baker, Transactions of the Chem. Soc. **71**, 508; Maltodextrin  $\beta$  ist mit Achroodextrin III, Maltodextrin  $\alpha$  vermutlich (s. Anmerk. 47) mit Achroodextrin II identisch.

<sup>46)</sup> Mit  $\gamma$ -Maltodextrin bezeichnet Syniewski (Liebigs Ann. **324**, 228) ein dem Maltodextrin  $\beta$  von Ling u. Baker nicht unähnliches Produkt. Doch glaubte ich, auf seine Dextrinforschungen keinerlei Rücksicht nehmen zu brauchen, da er nirgends auch nur den Versuch macht, die Einheitlichkeit seiner Substanzen nachzuweisen. Vielmehr läßt sich aus seinem Isolierungsverfahren mit ziemlicher Sicherheit entnehmen, daß die Mehrzahl seiner Körper aus mannigfachen Individuen bestanden haben muß.

Diastaselösung wurden 10 g Malzmehl mit 100 g Wasser über Nacht kalt stehen gelassen und am Morgen durch Filtrieren eine klare Flüssigkeit gewonnen. 0,43 g wurden nun in 15 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm des Malzauszugs versetzt, zwei Stunden lang im Wasserbade auf 55° erwärmt. Aus dem nunmehrigen Polarisationsvermögen, unter Berücksichtigung des zugesetzten und verdunsteten Wassers, sowie aus einem blinden Versuch mit einer anderen Menge entsprechend verdünnten Malzauszugs ergab sich, daß die Drehung gesunken war von

$$[a]_D = 163^\circ \text{ auf}$$

$$[a]_D = 147,9^\circ.$$

Da es auffiel, daß die Diastase nicht weiter eingewirkt hatte, wurde eine Fraktion von 155° Drehung in derselben Weise aber mit der doppelten Menge Malzauszug behandelt. Nach fünf Stunden war das Drehungsvermögen gesunken von

$$[a]_D = 155^\circ \text{ auf}$$

$$[a]_D = 150,0^\circ.$$

Dasselbe änderte sich jetzt nicht mehr, auch nicht nach 14 stündigem Stehen mit frischer Diastase bei 55°. Offenbar wird das bei diesem Prozeß tätige Enzym durch schon vorhandene Maltose geschwächt (vgl. S. 2, Z. 16).

*Reduktionsvermögen.* Dasselbe wurde zunächst von einer als Rückstand erhaltenen Fraktion festgestellt. Es ergab sich nach zwei Bestimmungen:

$$R = 50,00\% \text{ Maltose,}$$

$$R = 50,27\% \text{ Maltose.}$$

Dagegen ergab eine als Auszug erhaltene Fraktion, ebenfalls in zwei Bestimmungen:

$$R = 61,6\% \text{ Maltose,}$$

$$R = 60,8\% \text{ Maltose.}$$

Der Unterschied mußte veranlaßt sein durch dem Rückstand anhaftende Zersetzungspprodukte; derselbe wurde deshalb auf seinen Dextrosewert untersucht. Dieser wurde gefunden zu 92,8%. Wegen seines bedeutend höheren Reduktionsvermögens wird mithin der Auszug im wesentlichen rein gewesen sein, so daß R = 61% Maltose als der Wirklichkeit sehr nahe kommender Wert für das R. V. des Maltodextrins  $\gamma$  anzunehmen ist<sup>47)</sup>.

<sup>47)</sup> Aus diesen Zahlen ergibt sich deutlich, wie groß der Einfluß von Verunreinigungen auf das Reduktionsvermögen sein kann, während augenscheinlich die Drehung der Kohlehydrate und der sie begleitenden Zersetzungspprodukte wenig differiert. Dies ist übrigens schon wiederholt beobachtet worden, besonders auffällig von Dierssen (s. S. 1176, Anm. 41). — Der Unterschied zwischen Ling u. Bakers Maltodextrin  $\alpha$ ,  $[a]_D = 180^\circ$ , R = 32,8, und Lintners Achroodextrin II,  $[a]_D = 180^\circ$ , R = 24, scheint auf der nämlichen Tatsache zu beruhen.

Charakterisierung des Maltodextrins  $\gamma$ . Das von mir dargestellte Maltodextrin  $\gamma$  ist hinsichtlich seines Drehungs- und Reduktionsvermögens das den Zuckerarten am nächsten stehende Dextrin. Da eine hinreichende Menge genügend reiner Substanz, wie man sie namentlich zur Elementaranalyse hochmolekularer Stoffe braucht, nicht mehr zur Verfügung stand, mußte auf dieselbe verzichtet werden. Nichtsdestoweniger ist es kaum zweifelhaft, daß dem Körper die einfachste Dextrinformel  $(C_{12}H_{20}O_{10})_2H_2O$  kommt, daß er also ein Isomeres des bisher nur bei dem diastatischen Prozeß aufgefundenen Maltodextrins  $\beta$  (Achroodextrin III), mit anderen Worten jenes Dextrin ist, nach dem Lintner und Düll ihrer Angabe<sup>48)</sup> gemäß vergebens gefahndet haben. Interessant ist namentlich seine Vergärbarkeit und seine Widerstandsfähigkeit gegen Diastase, von der es noch nicht einmal bis 60% abgebaut wird. Daß Lintner und Düll es nicht gefunden haben, obwohl sie unter gleichen Bedingungen arbeiteten, dürfte daher röhren, daß dieses Dextrin bei Gegenwart von Zucker auch in 95%-igem Alkohol außerordentlich löslich ist, sich also größtenteils in den Sirupen befand, wo die beiden Forscher nur Dextrose und „Isomaltose“ vermuteten.

Nachdem das Maltodextrin  $\gamma$  in seinen Eigenschaften genügend untersucht schien, konnte an die Hauptaufgabe herangetreten werden.

#### Rückführung der Sondereigenschaften der „Isomaltose“ auf die einer verunreinigten Maltose.

Folgende Sondereigenschaften der „Isomaltose“ bedürfen einer Erklärung:

- a) die Unfähigkeit zu kristallisieren,
- b) der niedrige Schmelzpunkt des Osazons<sup>49)</sup>,
- c) das geringe Reduktionsvermögen.

Begründet werden muß ferner

- d) die Möglichkeit, daß ein Gemisch von Maltose und Dextrin sich gegen Alkohol-Wassermischungen einheitlich verhält.

a) Es wurden drei Gemische hergestellt von Maltodextrin  $\gamma$  und reinster, kristallisierter Maltose (Präparat Kahlbaum):

1. Gemisch: 99 Tle. Maltose 1 Tl. Dextrin
2. Gemisch: 95 Tle. Maltose 5 Tle. Dextrin
3. Gemisch: 92 Tle. Maltose 8 Tle. Dextrin

bezo. auf  
gek. auf  
getrocknet

Die drei Gemische wurden in Wasser gelöst, zur Sirupkonsistenz eingedampft und mit einem Maltosekristall geimpft.

<sup>48)</sup> Berl. Berichte **28**, 1522.

<sup>49)</sup> Die Nichtidentität desselben mit Fischer's Isomaltosazon hat Dierssen dadurch bewiesen, daß er die beträchtliche Rechtsdrehung des ersten in alkoholischer Lösung konstatierte, während Fischer's Osazon nach Ost links dreht.

1. Gemisch: kristallisierte nach wenigen Stunden.

2. Gemisch: trocknete zu einer steifen, durchsichtigen Masse aus, die sich nach einigen Tagen durch Ausscheidung von Kristallen trübe.

3. Gemisch: trocknete aus und kristallisierte überhaupt nicht mehr.

Das Drehungsvermögen von dem Gemisch 3 berechnet sich zu etwa 140°. Demnach ist auch in unserer Auffassung die mangelnde Kristallisierbarkeit der „Isomaltose“ durchaus verständlich.

b) 1,05 g reine Maltose und 0,14 g Maltodextrin  $\gamma$  wurden in 10%-iger Lösung mit 2 g salzaurem Phenylhydrazin und 3 g kristallisiertem Natriumacetat  $1\frac{1}{3}$  Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde die Flüssigkeit durch einen Heißwassertrichter filtriert, das beim Erkalten sich ausscheidende Osazon abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Zwischen Filtrierpapier und schließlich im Exsikkator getrocknet ergab es, rasch erhitzt, einen bei 157° liegenden, unscharfen Schmelzpunkt, der sich durch Umkristallisieren nicht änderte<sup>50)</sup>. — Das Ausgangsgemisch war wiederum so hergestellt, daß sein Drehungsvermögen etwa 140° betrug.

Der Unterschied zwischen dem hier beobachteten Schmelzpunkt und dem des „Isomaltosazons“ ist bei so unscharf schmelzenden Körpern, wie es die Osazone sind, von keiner Bedeutung.

c) Schon oben<sup>51)</sup> wurde in anderem Zusammenhang der außerordentlichen Erniedrigung des Reduktionsvermögens bei Gegenwart von Zersetzungprodukten gedacht; ferner wurde<sup>52)</sup> aus der Analogie mit den von mir bei noch nicht einmal genügend durchgeführter Fraktionierung erhaltenen Sirupen geschlossen, daß Dierssens und Lintners Produkte von solchen Verunreinigungen tatsächlich stark durchsetzt gewesen sein müssen, und dieses schließlich<sup>53)</sup> von Dierssens und wegen dessen gleichen Daten damit auch von Lintners

<sup>50)</sup> Zur Erklärung dieser auffallenden Herabsetzung des Schmelzpunkts muß man wohl annehmen, daß der so erhaltene, niedrigschmelzende Körper kein Maltosazon, sondern eine auch in Lösung nicht zerfallende Doppelverbindung desselben mit leichtlöslichem Dextrinosazon darstellt. Darauf weist auch das Resultat einer großen Anzahl von Analysen des „Isomaltosazons“ hin, die einen zwar etwas schwankenden, aber fast immer nicht ganz unbeträchtlich niedrigeren Stickstoffgehalt ergaben, als dem Osazon einer Saccharobiose zukommen sollte. Vgl. Brown und Morris, Transactions of the Chem. Soc. **67**, 735, 736 Anm. und Ling u. Baker ibid. **71**, 520.

<sup>51)</sup> Vgl. S. 1177, Sp. 2, Mitte.

<sup>52)</sup> Vgl. S. 1175 unten.

<sup>53)</sup> Vgl. S. 1176, Anm. 41.

„Isomaltose“ direkt nachgewiesen. — Noch viel leichter erklärlich ist das für ein Gemenge von Dextrose und Maltose zu geringe Reduktionsvermögen der zwischen 53 und 140° drehenden Fraktionen, eine Tatsache, worauf Dierssen einen „weiteren Beweis für die Abwesenheit der Maltose unter den Abbauprodukten der Stärke mit Oxalsäure“ gründet. Beispielsweise fand er bei einem Sirup von  $[\alpha]_D = 126^\circ$  Drehung  $R = 100\% M$  anstatt 113%. Nachdem ich aber gezeigt habe, daß selbst sehr weitgehend fraktionierte Sirupe von 120° Drehung noch bedeutende Mengen Maltodextrin  $\gamma$  enthalten, erscheint das niedrigere Reduktionsvermögen geradezu selbstverständlich.

d) Lösen wir in einer ungenügenden Menge starken Alkohols ein Gemisch von Maltose und Dextrin teilweise auf, so wird auch von letzterem ein nicht unbeträchtlicher Prozentsatz in Lösung gehen, da seine Löslichkeit — wie schon mehrfach betont — durch gleichzeitige Anwesenheit von Zucker außerordentlich erhöht wird. Haben wir nun ein Gemenge von 140° Drehung, das also aus etwa 91 Teilen Maltose und 9 Teilen Maltodextrin  $\gamma$  bestehen würde, so dürfte die Löslichkeit der ersteren noch immer das Zehnfache von der des letzteren betragen, ohne daß wir eine merkliche Zerlegung wahrnehmen könnten.

Hiermit wurde die Untersuchung als abgeschlossen betrachtet. Jedenfalls hoffe ich gezeigt zu haben, daß die „Isomaltose“ von Lintner und Dierssen sich in keinerlei Weise von einem Gemisch von Maltose und Dextrin mit einer geringen Beimengung von Zersetzungspprodukten unterscheidet. Die Aufgabe, der sich die englischen Chemiker für die diastatische „Isomaltose“ unterzogen haben, darf man wohl nun auch für das durch Säurespaltung erhaltene Produkt als gelöst ansehen; die Lösung ist hier sogar noch natürlicher ausgefallen durch die Entdeckung eines niedrig drehenden Dextrins, dessen Gegenwart bei der Maltose den Schmelzpunkt des Oszazons noch bedeutend energetischer herabdrückte als Ling und Bakers Maltodextrin  $\beta$ .

Für die ganze Isomaltosetheorie Lintners ist damit die Hauptstütze hinweggefallen. Ein direkter Nachweis, daß es unter den Abbauprodukten der Stärke kein zweites Bisaccharid gebe, ist natürlich außerordentlich viel schwieriger oder überhaupt kaum zu erbringen. Aber nach Kirchhoffs berühmtem Ausspruch in der Einleitung zu den „Vorlesungen über mathematische Physik“ ist die einfachste Beschreibung das Wesen aller Naturwissenschaften und daher die Entbehrlichkeit und Irrigkeit einer Hypothese gleichbedeutend.

### Schlußbetrachtungen.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse über die letzten Abbauprodukte der Stärke bei den beiden wichtigsten Hydrolysationsprozessen zusammen, so ergibt sich folgendes Schema

Abbau mit Diastase	Abbau mit Oxalsäure
Achroodextrin I	Achroodextrin I
Maltodextrin $\alpha$ <sup>54)</sup>	Maltodextrin II
Maltodextrin $\beta$ <sup>55)</sup>	Maltodextrin $\gamma$
Maltose	Maltose
(Dextrose) <sup>56)</sup>	Dextrose
?	(Lävulose)

Wahrscheinlich<sup>57)</sup> stimmen also die in beiden Fällen entstehenden Dextrine mit Ausnahme der letzten überein. Dieses dagegen unterscheiden sich sehr deutlich nicht nur durch ihre Konstanten, sondern auch durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Diastase<sup>58)</sup>. Doch glaube ich nicht, daß die im Schema durchgeführte Trennung wirklich besteht; während beider Prozesse werden sich wohl stets, nur in verschiedenen Mengen, beide Dextrine bilden. So weist speziell die Erfahrung, daß die Stärke durch Diastase zuweilen sehr unvollkommen, zuweilen aber fast völlig in Maltose umgewandelt wird, ferner das verschiedene Verhalten der verschiedenen „Isomaltose“-Präparate gegen Malzauszug mit Deutlichkeit darauf hin, daß oftmals auch bei diesem Prozeß nicht das Maltodextrin  $\beta$ , sondern das widerstandsfähigere Maltodextrin  $\gamma$  die Hauptrolle als unterstes Dextrin spielt.

Die Maltose aus den Sirupen in reinem, kristallisiertem Zustande abzuscheiden und damit den positiven Beweis meiner Ansichten über die Maltose-Isomaltose-Frage zu erbringen, ist mir ebensowenig gegückt wie seinerzeit Lintner und Dierssen. Dagegen teilte, als diese Arbeit sich dem Abschluß näherte, Herr Professor Ost mir mit, daß dieses ihm jetzt vollkommen gelungen sei. Damit dürfte wohl die „Isomaltose“-Theorie ihre letzte Stütze verloren haben.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Ost in Hannover für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die eifrige Förderung, welche er dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen.

<sup>54)</sup> Statt dieses Dextrins führt Lintner sein Achroodextrin II, das indessen, trotz seines geringeren Reduktionsvermögens, mit Maltodextrin  $\alpha$  identisch sein dürfte (Anm. 47).

<sup>55)</sup> Identisch mit Achroodextrin III von Prior.

<sup>56)</sup> Daß im Malzauszug häufig ein Dextrose bildendes Enzym auftritt, muß jetzt als erwiesen gelten.

<sup>57)</sup> Siehe Anm. 54.

<sup>58)</sup> Maltodextrin  $\beta$  wird von Diastase fast völlig in Maltose übergeführt. Vgl. Ling u. Baker, Transactions of the Chem. Soc. 71, 519.