

## Nachtrag.

Während hiernach Raschigs Spekulationen über den Bleikammerprozeß unfruchtbar geblieben sind, wird man ganz anders angemutet durch die klare, durchaus auf den Tatsachen aufgebaute Behandlung der einschlägigen Reaktionen in der vor kurzem erschienen Schrift: „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“ von C. Engler und G. Weißberg. Insbesondere kann ich mich mit der dort Seite 158 gegebenen näheren Erklärung des Bleikammerprozesses durchaus einverstanden erklären, nämlich der Autoxydation des Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd und der auf demselben Wege eintretenden Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Diese Erklärung stimmt mit unzähligen anderen durchaus analogen Fällen von Autoxydation und operiert nur mit den wirklich in der Kammeratmosphäre massenhaft vorhandenen Körpern gasiger und dunstförmiger Natur, nicht mit hypothetischen Reaktionen unbekannter Körper. Eine Bleikammer kann man eben nicht im „Wasserglase“ nachbilden und demonstrieren.

## Die Isomaltose.

Von H. Ost<sup>1)</sup>.

(Eingeg. d. 27. 9. 1904.)

Im folgenden soll nochmals der Versuch gemacht werden, die Nichtexistenz der Isomaltose von Lintner und Düll zu beweisen, welche nach diesen Chemikern bei der Hydrolyse der Stärke als Zwischenprodukt zwischen Dextrinen und Maltose entstehen und die hauptsächlichste Ursache der langsamen Nachgärung des Biers sein soll<sup>2)</sup>. Obwohl die englischen Bearbeiter der Stärkehydrolyse: Brown und Morris<sup>3)</sup> und Ling und Baker<sup>4)</sup>, ferner Prior<sup>5)</sup> und der Verfasser<sup>6)</sup> ihr Auftreten bei der diastatischen Stärkehydrolyse mit gewichtigen Gründen bestritten haben, hält Lintner an ihr fest<sup>7)</sup>;

<sup>1)</sup> Im Auszuge auf der Naturforscherversammlung in Breslau vorgetragen. Die vollständige Literatur über Isomaltose findet sich in v. Lippmanns ausgezeichneten „Chemie der Zuckerarten“, 3. Aufl. S. 1504.

<sup>2)</sup> Diese Z. 1892, 263; Berl. Berichte 1893, 2533; 1895, 1523.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Trans. 67, 709, (1895).

<sup>4)</sup> Chem. Soc. Trans. 67, 702, 739, (1895); 71, 519 (1897).

<sup>5)</sup> Bayrisches Brauer-Journal 6, 157 (1896); diese Z. 1896, 313.

<sup>6)</sup> Chem.-Ztg. 1895, 1501; 1896, 761; s. auch 1899, Rep. 348.

<sup>7)</sup> Chem.-Ztg. 1897, 737, 752; Berl. Berichte 1901, 902.

sie hat sogar in Syniewski, der sie „Dextrinose“ nennt, einen neuen Freund gefunden<sup>8)</sup>, und wird in den neuesten Lehrbüchern, meist mit der Isomaltose Fischers zusammenge worfen, aufgezählt<sup>9)</sup>.

Noch reichlicher als mit Diastase wollen Lintner und Düll ihre Isomaltose bei dem Abbau der Stärke mit sehr verdünnter Oxalsäure gewonnen haben; hier sollen aus 100 Stärkesubstanz neben 21% Dextrose und 45% Dextrinen nicht weniger als 34% Isomaltose, keine Maltose entstehen. Diese bisher nicht nachgeprüfte Oxalsäurehydrolyse bedurfte noch einer Wiederholung, welche auf meine Veranlassung H. Dierssen und später F. Grüters übernommen haben. Beide erhielten die von Lintner und Düll beschriebenen Produkte; aber während Dierssen<sup>10)</sup> in diesen unkristallisierbaren Sirupen eine der Lintnerschen ähnliche Isomaltose annimmt, sieht Grüters<sup>11)</sup> darin nur unreine gewöhnliche Maltose. Es blieb nun nichts übrig, als auch meinerseits das nicht ganz einfache Thema der Oxalsäurehydrolyse nach Lintner und Düll nochmals durchzuarbeiten.

Für den nicht eingeweihten Leser sei kurz wiederholt, daß die Isomaltose E. Fischers, welche durch Reversion von Dextrose mit Säuren entsteht und mit Bierhefe unvergärbbar ist, von niemand bestritten wird; sie findet sich u. a. im käuflichen Stärkezucker. Lintner und Düll hielten anfangs ihre Isomaltose für identisch mit derjenigen E. Fischers, da sie wenig oder nicht vergärbbar schien und ein Osazon bildete, welches mit dem Isomaltosazon E. Fischers den niedrigen Schmelzpunkt teilte. Bei näherem Studium ist aber die „Isomaltose Lintner“ der „Isomaltose Fischer“ immer unähnlicher, dagegen der Maltose immer ähnlicher geworden, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Maltose	Isomaltose Lintner	Isomaltose E. Fischer <sup>12)</sup>
	kristallisiert	kristallisiert nicht	kristallisiert nicht
$[\alpha]_D$	+ 137,0°	+140 bis 141°	etwa + 70°
Reduktionsvermögen	100 %	80—84 %	etwa 66 %

<sup>8)</sup> Liebigs Ann. 309, 311 (1897); 324, 236 (1902).

<sup>9)</sup> Anschütz, Lehrbuch 1, 686, 1903; Hollemann, Lehrbuch 1904, 255.

<sup>10)</sup> Diese Z. 1903, 122.

<sup>11)</sup> Diese Z. 1904, 1169.

<sup>12)</sup> E. Fischer, Berl. Berichte 23, 3687 (1890); 28, 3024 (1895); Ost, Chem.-Ztg. 1896, 761.

	Maltose	Isomaltose Lintner	Isomaltose E. Fischer <sup>12)</sup>
Mit Bierhefe	leicht vergärend	schwer gärend (Lintner) vollständig vergärend (Dierssen)	nicht vergärend
Mit Diastase	nicht verändert	in Maltose (L.) nicht verändert (L. u. D.)	nicht verändert
Osazon			
Schmelz- punkt	190—200°	150—155°	140—158° (F.); 130—145° (O.)
[ $\alpha$ ]Auer	+50 bis 60°	etwa +60°	+7° (F.); —20° (O.)

Als Unterschiede der Isomaltose Lintner von der Maltose sind Nichtkristallisierbarkeit, geringeres Reduktionsvermögen, Schwergärigkeit und niedriger Schmelzpunkt des Osazons geblieben; aber diese Eigenschaften besitzt auch die mit Dextrinen verunreinigte Maltose. Insonderheit herrscht Übereinstimmung darüber, daß Maltose in Bierwürzen und anderen dextrinreichen Lösungen keineswegs immer leicht und vollständig vergärt, selbst nicht mit Froberghefen<sup>13)</sup>, und daß der Schmelzpunkt des Maltosazons, wenn dieses aus dextrinreichen Lösungen abgeschieden wird, erheblich erniedrigt und sehr unscharf wird<sup>14)</sup>.

Eine letzte starke Stütze seiner Isomaltose sieht Lintner nun in dem Umstand, daß aus den Umwandlungsprodukten der Stärke durch Oxalsäure, welche zweifellos viel Bisaccharid enthalten, keine kristallisierte Maltose isoliert werden könne, und er bezweifelt aus demselben Grunde das Vorkommen von Maltose im käuflichen Stärkezucker<sup>15)</sup>. Auch für Dierssen ist dieses Argument entscheidend, er sagt<sup>16)</sup>: „Die Sirupe von über 80° Drehung zeigten nicht die geringste Neigung mehr, fest zu werden; nach Ost gelingt es nun aber, einen Auszug aus einem beliebigen maltosehaltigen Sirup mit wenig 95er Alkohol zum Kristallisieren zu bringen... 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 habe s. Z. Herrn Dierssen nicht im Zweifel darüber gelassen, daß ich diese Schlußfolgerung nicht für richtig halte, daß vielmehr die, wenn auch

schwere, doch vollständige Vergärbarkeit seines Bisaccharids für die Identität mit Maltose spreche. F. Grütters hat seine Sirupe ebenfalls nicht zum Kristallisieren bringen können, hat aber trotzdem Grund gehabt, das Bisaccharid für Maltose zu erklären. Es muß aber nach meinen Erfahrungen über die Kristallisationsfähigkeit der Maltose gelingen, sie aus diesen Sirupen kristallisiert und rein abzuscheiden, und der Schwerpunkt meiner Ausführungen wird in dem Nachweis liegen, daß und wie dies gelungen ist. Ich hoffe, dadurch auch Herrn Lintner zu überzeugen, daß seine Isomaltose ein Irrtum war.

Lintner und Düll hydrolysierten je 120 g Stärke mit 400 g Wasser und 1 g kristallisierter Oxalsäure nach dem Verkleistern 1 Stunde bei 1½ Atm., bis die Produkte ein mittleres Drehungsvermögen von [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +142° zeigten, dabei sollen etwa 21% Dextrose, 34% Isomaltose und 45% Dextrine entstehen. Dierssen arbeitete nach derselben Vorschrift, wobei er die Bruttodrehungen von [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +150 bis 187° erhielt. Ich habe zwei größere Versuche angestellt; einmal wurden 900 g Stärke bis [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +146 bis 171°, das andere Mal ebensoviel Stärke bis [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +111 bis 115° hydrolysiert. Ich beschreibe zunächst den letzten Versuch, welcher größere Ausbeuten an Zuckerarten liefert.

#### Versuch I.

900 g Primakartoffelstärke wurden in 3 Portionen mit je 1 l Wasser und 2,5 g kristallisierte Oxalsäure verkleistert und im Dampftopfe auf 1½—2 Atm. erhitzt; die erhaltenen Lösungen polarisierten [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +115, 112 und 111°. Die vereinigten Lösungen mit etwa 750 g Trockensubstanz wurden in Sirupform zwölfmal mit je 1 l 82%igem Alkohol ausgezogen, bis der Rückstand nach der Osazonprobe zuckerfrei war. Die vereinigten Auszüge mit etwa 500 g Trockensubstanz wurden eingedampft und mit 90%igem Alkohol so lange ausgezogen, bis wieder ein Rückstand von zuckerfreien Dextrinen blieb (80 g). Nach dieser ersten Trennung der Zuckerarten von der Hauptmenge der Dextrine folgte die weitere Reinigung der ersteren durch sehr oft wiederholtes Fraktionieren mit 95%igem Alkohol.

Die Trennung der einzelnen Kohlehydrate ist deshalb so schwierig, weil sich die Zucker (Dextrose und Maltose) in den Dextrinsirupen viel leichter lösen als in 95er Alkohol, und weil der zuckerhaltige Alkohol die Dextrine reichlich auflöst, Tatsachen, welche bei Analysen des Stärkezuckers und des Honigs nicht immer genügend beachtet werden. Es

<sup>13)</sup> Prior, Centralbl. f. Bakteriologie 1896, II, 571; diese Z. 1902, 455; Windisch, Laboratorium des Brauers. 5. Aufl. 1902, 63.

<sup>14)</sup> Noten 3—6, S. 1.

<sup>15)</sup> Chem.-Ztg. 1897, 737 u. 752.

<sup>16)</sup> Diese Z. 1903, 131.

ist notwendig, viele Einzelauszüge mit jedesmal wenig und wenigstens 95%igem Alkohol zu machen, und dabei ganz systematisch vorzugehen. Der im Kölbchen befindliche dicke Sirup wird mit dem erforderlichen Wasser, z. B. 10 g, zunächst verflüssigt und darauf bei Siedehitze und unter fleißigem Durchschütteln allmählich mit 190 g absol. Alkohol vermischt. Nach dem Erkalten, wobei sich noch viel Gelöstes ausscheidet, wird die klare alkoholische Lösung abgegossen und abgedampft. Der im Kölbchen zurückbleibende Sirup wird, ohne nochmalige Bestimmung seiner Menge und seines Wassergehaltes, wieder mit 10 g Wasser und 190 g absol. Alkohol ausgezogen usf., bis alles gelöst ist, oder bis der Rückstand mit Phenylhydrazin keinen Zucker mehr anzeigt. Die vielen Einzelauszüge werden zu mehreren homogenen Gruppen A, B, C usw. wieder vereinigt, jede Gruppe wird wiederum mit (weniger) Lösungsmittel durchfraktioniert, und das Wiedervereinigen und Fraktionieren wird so lange fortgesetzt, bis man einigermaßen einheitliche Produkte zu haben glaubt. Die Löslichkeit der Kohlehydrate in 95%igem Alkohol nimmt mit dem Steigen des Drehungsvermögens ab; am leichtesten löst sich Dextrose, demnächst Maltose (bzw. Isomaltose), schwerer die Dextrine; man verfolgt deshalb den Verlauf der Trennung einfach und sicher nur durch Polarisieren. Der Auszug, oder ein Teil davon, wird zur Entfernung des Alkohols im Vakuumkölbchen zur Trockene verdampft, in Wasser gelöst mit reiner Blutkohle gereinigt und  $\frac{1}{2}$  h auf siedendem Wasserbade erhitzt, um die Birotation der Dextrose und die Halbrotation der Maltose aufzuheben. Die Trockensubstanz der Lösung wird pyknometrisch nach der Rohrzuckertabelle bestimmt, die bis auf wenige Zehntelprozente mit den Zahlen für Dextrose und Maltose übereinstimmt.

Es ist aber unmöglich, durch dieses „Fraktionieren“ allein reine Dextrose oder Maltose zu isolieren; nur durch Zuhilfenahme des Kristallisierens gelangt man zum Ziel<sup>17)</sup>. Man stellt den mäßig dicken Sirup unter Einrühren eines Dextrose- und Maltosekristallstäubchens 8—14 Tage hin und erhält so aus den leichtest löslichen Sirupen von niedrigem Drehungsvermögen rasch große Mengen Dextrose auskristallisiert. Die Kristallkuchen werden mit absol. Methylalkohol angerührt und in kleinen Beutelchen in Witts Porzellanpresse ausgepreßt, so daß sowohl die Kristalle wie die ablaufende Lösung sich ohne größere Verluste sammeln lassen; der

<sup>17)</sup> Vgl. meine frühere Arbeit, Chem.-Ztg. 1895, 1502.

Methylalkohol, welchen Soxhlet zuerst für die Reinigung der Maltose angewendet hat, löst alle hier vorkommenden Sirupe leicht, die kristallisierten Zuckerarten aber sehr schwer auf. Die abgepreßten Kristalle werden in wenig Wasser aufgelöst, worauf sie schon bedeutend leichter kristallisieren, dann wieder mit absol. Methylalkohol gewaschen und das 3—4 mal wiederholt, bis die Polarisation ihre Reinheit anzeigt. Die Mutterlaugen gehen nach dem Verdampfen des Methylalkohols wieder zum fraktionierten Lösen mit 95%igem Äthylalkohol zurück. Hierzu ist Methylalkohol ganz ungeeignet, weil er die Dextrinsirupe viel zu leicht auflöst.

Nachdem auf diese Weise etwa 200 g kristallisierte Dextrose aus den Produkten des Versuchs I entfernt waren, gaben die übrig bleibenden schon mehrere Male durchfraktionierten Sirupe von 120—140° Drehung folgende Auszüge:

Tabelle I.

Auszug Nr.	$[\alpha]_D$	Bemerkungen.
1	—	kristallisiert nach 10 Tagen: Dextrose.
2	—	kristallisiert nur wenig.
3	+105,2°	krist. reichlich: Maltose.
4 u. 5	—	krist. reichlich: Maltose.
6 u. 7	+123,5°	krist. sehr reichlich: Maltose.
8 u. 9	—	kristallisiert nicht.
10 u. 11	+130°	kristallisiert nicht.
12—15	—	kristallisiert nicht; enthält reichlich Bisaccharid und etwas Dextrose.
16—19	+138,7°	krist. nicht (ca. 10 g Subst.).
20—23	—	kristallisiert nicht.
24 u. 25	+149,3°	kristallisiert nicht.
26—29	—	kristallisiert nicht.

Obleich hiernach das vorliegende Gemenge noch sehr heterogen war, gelang es, reichliche Mengen kristallisierter Maltose daraus abzuscheiden. Ob die Kristalle aus Dextrose oder aus Maltose bestehen, ergibt sich nach dem einmaligen Waschen mit Methylalkohol aus der Polarisation; sie polarisierten hier wie in allen späteren Fällen (s. u.) entweder unter +80° oder über +120°, und lieferten bei der weiteren Reinigung im ersteren Falle alsbald reine Dextrose, im letzteren reine Maltose. Die obigen Auszüge Nr. 3—7 gaben viel kristallisierte Rohmaltose, während alle folgenden Auszüge nicht mehr kristallisierten, aber nach der Osazonprobe sämtlich noch reich an Bisaccharid waren. Die Auszüge 12—15 enthielten auch noch etwas Dextrose, die vorhergehenden mehr, die folgenden nur Bisaccharid.

Die gesammelten Kristalle von Rohmaltose mit  $[\alpha]_D = +121$  bis 128° wurden, wie oben angegeben, dreimal durch Umkristallisieren

aus reinem Wasser und Waschen mit absol. Methylalkohol gereinigt, wobei 13 g trockene Kristalle blieben; diese, nochmals aus Alkohol-Wasser umkristallisiert, bestanden aus nahezu chemisch reiner Maltose,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , wie folgende Bestimmungen zeigen: Die Proben wurden über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet, wobei Maltose das Kristallwasser nicht abgibt. Die Analysenzahlen sind auf Anhydrid umgerechnet.

Polarisation. Abgewogen 2,138 g Hydrat = 2,031 wasserfreie Maltose. Gewicht der Lösung 27,743 g; Prozentgehalt p 7,3210; Dichte  $d_{15}^{15}$  1,0293,  $d_4^{15}$  1,0284; Konzentration c (pd) 7,5290. — Beobachteter Ablenkungswinkel  $\alpha$  (3 l) + 30,82° (bei etwa 18°); mithin:

$$[\alpha]_D = +136,5^{\circ}.$$

Reduktionsvermögen: 99,6%, und 99,3% (Maltose = 100)<sup>18)</sup>.

Osazon: 2 g Maltose (als Hydrat abgewogen) mit 4 g HCl-Phenylhydrazin und 6 g krist. Natriumacetat in 40 g Wasser, 1½ h auf siedendem Wasserbade erhitzt, gaben 1,18 g Rohosazon = 59% Ausbeute. Aus heißem Wasser einmal umkristallisiert, blieb es beim Trocknen über  $H_2SO_4$  pulverig und hellgelb und polarisierte (in 1%iger absol.-alkohol. Lösung) im Auerlichte etwa  $[\alpha]_{Auer} = +55^{\circ}$ .

Hiernach lag unzweifelhaft gewöhnliche Maltose vor.

Die Fraktionen 16—19 der Tabelle I von  $[\alpha]_D = +138,7^{\circ}$  mußten nach Lintner und Dierssen reich an Isomaltose sein. Sie wurden (10 g in Sa.) nochmals mit 95%igem Alkohol in 4 Fraktionen mit folgenden Eigenschaften zerlegt:

Tabelle II.

Auszug	$[\alpha]_D$	Reduktions- vermögen	
Nr. 1	+132,0°	88,1 %	krist. nicht
" 2	—	—	" "
" 3	+140,6°	78,2 %	" "
Rückstand	+145,9°	71,3 %	" "

Die Fraktionen waren somit noch wenig einheitlich, alle vier gaben viel Osazon, aber keine kristallisierte. A priori muß aber mit erheblichen Mengen Maltose in diesen Fraktionen 16—19 gerechnet werden; denn wenn

<sup>18)</sup> Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens benutze ich seit Jahren die Kupferkaliumcarbonatlösung mit 17,5 g  $CuSO_4 \cdot 5 aq$  im l, nach Chem.-Ztg. 1895, Nr. 79. Diese Lösung hat sich durchaus bewährt und hält sich in gewöhnlichen Weinflaschen aufbewahrt am besten und jahrelang. Die ältere Lösung mit 23,5 g Kupfervitriol im l habe ich als weniger haltbar längst verlassen; leider ist auch diese in v. Lippmanns „Chemie der Zuckerarten“ 3. Aufl. mit übergegangen.

die Hauptmenge der Dextrose bereits im 1. Auszuge steckt, aber Dextrose noch in allen folgenden Auszügen von 2—15 gefunden wird, so muß auch Maltose, deren Hauptmenge die Auszüge 3—7 enthalten, auch in den Auszügen über 15 hinaus vorhanden sein. Die Verschleppung der Dextrose bis weit in die schwerer löslichen Auszüge hinauf beweist schlagend die Schwierigkeit der Abtrennung der einzelnen Individuen aus diesen Gemischen durch die Fraktionierungsmethode.

Statt diese Sirupe noch weiter zu zergliedern und näher auf Isomaltose zu prüfen, wurde vorgezogen, lieber einen ganz neuen Versuch anzusetzen. Es könnte gegen den beschriebenen Versuch I, bei dem die Stärke weiter abgebaut war, als Lintner und Düll und Dierssen es taten, der Einwand gemacht werden, daß die anfangs gebildete Isomaltose bei fortschreitender Hydrolyse in Maltose umgewandelt sei. Deshalb wurden in

## Versuch II

900 g Prima-Kartoffelstärke in 3 Portionen mit je 1 l Wasser und 2,5 g krist. Oxalsäure etwa 1 h auf 1½ Atm. erhitzt, so daß die resultierenden Lösungen  $[\alpha]_D = +146$ , 165 und 171° polarisierten. Sie enthielten etwa 200 g in 90%igem Alkohol lösliche Produkte, die erheblich ärmer an Dextrose waren, als die Produkte des Versuchs I, aber sonst beim Fraktionieren das gleiche Bild gaben. Nach mehrmaligem Durchfraktionieren mit 95%igem Alkohol und nach Entfernung des größten Teils der Dextrose durch Kristallisation ergab das weitere Fraktionieren der einzelnen Gruppen Folgendes:

Tabelle III

Gruppe L,  $[\alpha]_D$  unter +100°.

Auszug	$[\alpha]_D$	Bemerkungen
Nr. 1	+69,2°	krist.: Dextrose.
" 2	—	krist.: Dextrose.
" 3	+94,2°	krist. sehr langsam.
" 4	—	krist. völlig: Maltose.
" 5	+122,4°	krist. am besten: Maltose.

Auch hier wurde reichlich kristallisierte Maltose aus wenig homogenen Sirupen, und zwar solchen von niedriger Drehung erhalten. Die Maltose folgt in den Auszügen mit 95%igem Alkohol der Dextrose dicht auf den Fersen und kristallisiert am leichtesten aus denjenigen Fraktionen, welche noch reich an Dextrose, aber arm an Dextrinen sind. Lintner und Düll und Dierssen haben die Maltose vorzugsweise in den Fraktionen von  $[\alpha]_D = +130$  bis 140° gesucht, aus denen sie viel schwerer kristallisiert, und darin liegt vielleicht der Hauptgrund ihres Mißerfolges.

Tabelle IV  
Gruppe N,  $[\alpha]_D + 120$  bis  $136^\circ$ .

Auszug	$[\alpha]_D$	Bemerkungen
Nr. 1	+ 112,5°	krist.: Maltose.
" 2	—	krist.: Maltose.
" 3	+ 119,4°	krist.: Maltose.
" 4	+ 121,9°	krist.: Maltose.
" 5	—	krist. nur wenig.
Nr. 6 u. 7	+ 130,5°	krist. nicht; enthält noch Dextrose.
" 8 u. 9	—	krist. nicht.
Rückstand	—	krist. nicht.

Tabelle V  
Gruppe O,  $[\alpha]_D = + 136$  bis  $144^\circ$ ; zusammen 12,5 g Substanz, mit je 100 ccm Alkohol von 97,5% ausgezogen:

Auszug	$[\alpha]_D$	Bemerkungen
Nr. 1	—	krist. nicht.
" 2 u. 3	+ 124,6°	krist. nicht.
" 4 u. 5	—	krist. nicht; vereinigt: $[\alpha]_D$ 141,4°, Red. 86,7%. Nochmals mit wenig 97,5% ig. Alkohol zerlegt, gibt einen ersten Auszug, der sehr langsam und nur teilweise kristallisiert.
" 6 u. 7	+ 142,6°	
" 8 u. 9	—	
" 10 u. 11	+ 150,1°	krist. nicht.
" 12—15	—	
" 16 u. 17	+ 156,8°	

Die Fraktionen über  $130^\circ$  Drehung sind kaum mehr zum Kristallisieren zu bringen, immerhin ist es bei großer Geduld möglich, auch aus Sirupen wie den obigen Nr. 4—7 Tabelle V, von  $141,4^\circ$  Drehung, noch Maltosekristalle zu erzwingen. Und alle anscheinend ziemlich homogenen Fraktionen dieser Region ließen sich immer wieder in verschiedene Gemengteile zerlegen, was auch F. Grütters bei seinem noch länger fortgesetzten Fraktionieren gefunden hat.

In den Auszügen 6 und 7 der Gruppe N, Tabelle IV, von etwa  $130^\circ$  Drehung fand sich noch Dextrose; ebenso fand sich bei einer anderen Gruppe Q noch in dem  $162^\circ$  polarisierenden 12. Auszuge Bisaccharid; warum kann dieses Bisaccharid nicht Maltose sein?

Die auskristallisierte Rohmaltose von Tabelle IV, 1—5, wurde gesammelt, durch Waschen mit Methylalkohol und mehrmaliges Umkristallisieren gereinigt, über  $H_2SO_4$  getrocknet und analysiert. Gefunden wurde, auf wasserfreie Maltose berechnet:

$$[\alpha]_D = + 133,3^\circ$$

$$\text{Reduktionsvermögen} = 99,5\%.$$

Das Präparat war noch nicht ganz rein, aber an seiner Identität mit gewöhnlicher Maltose konnte nicht gezweifelt werden.

Dierssens Präparate. Herr H. Dierssen übergab mir am 5./6. 1902 Reste seiner Präparate, insonderheit etwa 20 g wiedervereinigte Fraktionen von  $+ 80$  bis  $120^\circ$  Drehung. Sie wurden in Stöpselflaschen unter starkem Alkohol aufbewahrt und im Oktober 1903 von mir auf Maltose untersucht. Beim Ausziehen mit je 100 ccm 95%igem Alkohol erhielt ich:

Tabelle VI.

Auszug	Menge	$[\alpha]_D$	Bemerkungen
Nr. 1 u. 2	9,5 g	+ 75,2°	krist. teilweise: Dextrose.
" 3 u. 4	5,7 g	+ 98,6°	krist. teilweise: Maltose.
" 5 u. 6	4,8 g	+ 122,8°	krist. nicht.
Rückstand	0,3 g	+ 104°	krist. nicht.

Trotz der großen Ungleichartigkeit dieses Gemenges lieferte bereits das erstmalige Fraktionieren kristallisierte Maltose, und zwar in den noch dextrosereichen Auszügen 3 und 4 von  $+ 98,6^\circ$  Drehung. Die mit Methylalkohol einmal gewaschenen Rohkristalle ( $1,42$  g) polarisierten  $[\alpha]_D = + 120^\circ$ , der Mutter-sirup (4 g):  $[\alpha]_D = + 91^\circ$ . Bei der weiteren Reinigung resultierten 0,7 g krist. Maltosehydrat, die nach exakten Methoden die Analysenwerte, auf Anhydrid berechnet, gaben:

$$[\alpha]_D = + 135,9^\circ,$$

$$\text{Red.} = 97,8\%,$$

$$\text{Osazon F. } 180\text{—}200^\circ.$$

Es ist demnach Maltose in nahezu reinem Zustande isoliert worden, und damit fallen Dierssens Schlußfolgerungen hinsichtlich der Isomaltose völlig zusammen.

Rohdextrose. Die auskristallisierte rohe Dextrose besaß zuweilen ein auffallend hohes Drehungsvermögen; die ersten Auszüge lieferten Kristalle von  $56\text{—}65^\circ$ , spätere solche von  $70\text{—}80^\circ$  spez. Drehung. Von dieser Rohdextrose standen etwa 250 g zur Verfügung. Eine Reinigung durch fraktioniertes Lösen in 95%igem Alkohol gelang nicht, der erste Auszug polarisierte ebenso stark wie die letzten; aber öfteres Umkristallisieren aus reinem Wasser und Waschen mit Methylalkohol, und weiteres Fraktionieren der Sirupe führte zum Ziel. Das Fraktionieren der Sirupe verlief z. B. wie folgt:

Tabelle VII,  
Sirupe von  $[\alpha]_D = + 69^\circ$ .

Auszüge	$[\alpha]_D$	Bemerkungen
Nr. 1	+ 43°	krist.: Dextrose.
" 2	+ 67°	krist.: Dextrose.
" 3 u. 4	—	krist.: Dextrose.
" 5 u. 6	+ 77,5°	krist. nicht.
" 7 u. 8	—	krist. nicht.
" 9 u. 10	+ 112,7°	krist. nicht.

Nach Abtrennung der Kristalle 1—4 wurden die Sirupe nochmals durchfraktioniert:

Tabelle VIII.

Auszüge	$[\alpha]_D$	Bemerkungen
Nr. 1	+ 53,6°	krist. leicht: Dextrose.
" 2 u. 3	—	krist. leicht: Dextrose.
" 4 u. 5	+ 74,4°	krist. schwer: Dextrose.
" 6 u. 7	—	krist. nicht.
" 8 u. 9	+ 106,7°	krist. langsam.
" 10 u. 11	—	krist. reichlich: Maltose.
" 12 u. 13	—	krist. nicht.
" 14 u. 15	—	krist. nicht.

Es wiederholt sich immer dasselbe Bild: Auf die Fraktionen mit kristallisierter Dextrose folgt zunächst eine nicht oder schwer kristallisierende, dann folgen alsbald solche mit reichlich kristallisierender Maltose (Auszüge 10 und 11), trotz der niedrigen Drehung von wenig über + 100°. Ein Zusammenkristallisieren beider Zuckerarten in bestimmten Verhältnissen scheint hiernach nicht stattzufinden; die Kristalle bestehen immer vorwiegend aus Dextrose oder aus Maltose, sie schließen wegen ihrer Feinheit aber viel Muttersirup ein, der sich schwer abtrennen läßt.

#### Die Osazone.

Die höher polarisierenden Sirupe, welche noch reich an Bisaccharid sind, aber nicht mehr kristallisieren, wurden noch näher auf Isomaltose geprüft mittels der Osazone, die sich bekanntlich durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt vom Maltosazon unterscheiden.

Schon früher habe ich mich eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigt und übereinstimmend mit den englischen Forschern, mit Prior u. a. festgestellt, daß Maltosazon im Gegensatze zum Glukosazon leicht veränderlich ist, daß sein Schmelzpunkt durch beigemengte Dextrine, sowie durch Erhitzen auf 100° oder durch Kochen mit Wasser erheblich heruntergedrückt und weniger scharf

wird, so daß der Schmelzpunkt eines aus unreinen Lösungen abgeschiedenen Osazons zur Unterscheidung von Maltose und Isomaltose keine Beweiskraft besitzt. Ein gutes Merkmal für Verunreinigungen — die Elementaranalyse ist hier weniger empfindlich — ist das Verhalten beim Trocknen über Schwefelsäure. Die hellgelben Kriställchen des reinen Maltosazons bleiben dabei pulverig und hellgelb, das durch Dextrine verunreinigte schrumpft über  $H_2SO_4$  stets zu dunkelbraunen hornigen Massen zusammen, die erst beim Pulverisieren wieder eine hellere Farbe annehmen. Ferner wird eine stärkere Verunreinigung mit Dextrinen durch eine Zunahme der Rechtsdrehung angezeigt. Stets ist unreines Maltosazon in Alkohol und in heißem Wasser leichter löslich als reines und läßt sich durch Umkristallisieren nicht in reines verwandeln.

Aus mehreren meiner höher polarisierenden und nicht kristallisierenden Sirupe, nach möglicher Zerlegung durch Fraktionieren, wurden die Osazone dargestellt, stets durch 1½ stündiges Erhitzen von 2 g Substanz mit 4 g HCl-Phenylhydrazin, 6 g krist. Natriumacetat und 40 g Wasser auf siedendem Wasserbade. Ist Dextrose in nicht zu kleiner Menge vorhanden, so beginnt die Ausscheidung gelber Kristalle schon während des Erwärmens, und das sehr schwer lösliche Glukosazon läßt sich durch Umkristallisieren leicht reinigen und erkennen. Maltosazon kristallisiert beim Erkalten aus; aus dextrinreichen Lösungen z. T. erst nach dem Verdünnen mit Wasser. Die gut ausgewaschenen Rohosazone wurden über  $H_2SO_4$  getrocknet, gewogen; darauf einmal aus heißem Wasser umkristallisiert und auf Schmelzpunkt und Drehungsvermögen geprüft. Letzteres läßt sich nur annähernd bestimmen, da zur Beobachtung im Auerlichte nur etwa 1%ige Lösungen (in absol. Alkohol) verwendbar sind.

Tabelle IX, Osazone.

Angewandter Sirup			Osazon		
Nr.	$[\alpha]_D$	Reduktion	Ausbeute	$[\alpha]_{\text{Auer}}$	Schmelzpunkt
N 6 und 7	+ 130,5°	96,5 %	44 %	Enthält viel	Glukosazon
O 4 und 5	+ 141,4°	86,7 %	33 %	+ 54°	140—175°
P 3 und 4	+ 147,0°	79,7 %	31 %	+ 73°	150—175°
O 10—15	+ 152,0°	75,5 %	23 %	+ 85°	150—175°
Q 2—4	+ 154,5°	69,4 %	18 %	+ 81°	145—160°
Q 9—14	+ 162,1°	62,3 %	8 %	+ 100°	150—190°

Die Tabelle zeigt, wie mit zunehmendem Drehungsvermögen, d. h. zunehmendem Dextringehalte des Sirups, entsprechend der Abnahme des Reduktionsvermögens, die Ausbeute an Osazon sinkt, und die spezifische Drehung des Osazons steigt. Vermutlich

enthalten solche Osazone Dextrine beigemengt, die sich aber durch Umkristallisieren nicht beseitigen lassen; das Zusammensintern beim Trocknen nimmt mit steigendem Dextringehalte zu. Die Schmelzpunkte sind sehr unscharf; gegen 150°, oft schon darunter, be-

ginnt das gelbe Pulver stark zu sintern, wird durchscheinend, gerät aber erst gegen 170—180—190° unter starkem Aufschäumen und unter Schwärzung in vollen Fluß. Die Elementaranalysen weisen meist ein Fehlen von einigen Zehntelprozenten Stickstoff auf.

Wenn so nach Tabelle IX mit der Abnahme des Bisaccharids in den Sirupen das Drehungsvermögen des Osazons gleichmäßig ansteigt, um in dem Sirup Q 9—14 von 162° Drehung und 8% Osazonausbeute das Maximum zu erreichen, so spricht das durchaus gegen das Auftreten einer „Isomaltose“ in den höher polarisierenden Sirupen, vielmehr dafür, daß nur Maltose vorliegt, dessen Osazon durch Dextrine mehr und mehr verunreinigt wird.

Die Beimengungen. Es liegt auf der Hand, daß bei der Oxalsäurehydrolyse, im Gegensatz zu der diastatischen, durch Reversion von Dextrose durch die Säure auch etwas von der unvergärbaren Isomaltose Fischer oder von Glucosinen entstehen kann. Um diese nachzuweisen, wurden mehrere Gärversuche mit viel Bierhefe angestellt; die Gärrückstände, 15, resp. 22%, von  $[\alpha]_D = +33$  bis 86°, gaben leicht und schwer lösliche Osazone, die durch fraktionierte Kristallisation zerlegt wurden; die leicht löslichen Anteile besaßen Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = 0$  bis  $+10^\circ$  und waren vielleicht Gemenge von Maltosazon mit Fischers Isomaltosazon. Der sichere Nachweis des letzteren wird sehr erschwert durch die schwierige völlige Vergärbarkeit der Dextrose und Maltose in diesen Sirupen, sowie durch die Gegenwart von Hefeextrakten bei Anwendung von viel Hefe. In denjenigen Sirupen, welche nach Lintner Isomaltose enthalten, von  $[\alpha]_D = +140^\circ$ , ist die Isomaltose Fischer höchstens spurenweise vorhanden, denn diese besitzt ein Drehungsvermögen von etwa  $[\alpha]_D = +70^\circ$  und bildet ein linksdrehendes Osazon<sup>19)</sup>. Übersehen werden meist die Nichtkohlehydrate. Bei dem häufigen Abdampfen der Lösungen, wie es die Fraktionierungsmethode mit sich bringt, entstehen, auch wenn man stets mit Vakuum arbeitet, Karamelisierungsprodukte aus den Kohlehydraten, die man durch Ermittlung des „Glucosewertes“ nachweist<sup>20)</sup>. Wenn man einen solchen Sirup mit verdünnter Salzsäure, nach der für Stärke üblichen Sachssehen Vorschrift, verzuckert und die gefundene Dextrose mit dem Faktor 0,95 in Dextrine (+ Maltose) umrechnet, so findet man oft

einen Fehlbetrag von 5—8%, herrührend von den beigemengten Nichtkohlehydraten, die durch Säuren nicht verzuckert werden. Diese Stoffe scheinen wesentlich die Kristallisation und auch die Vergärung der Maltose zu erschweren.

Die wichtigste Verunreinigung in der Isomaltose Lintner ist aber ein neues Dextrin, welches Grüters<sup>21)</sup> isoliert hat, und dessen Existenz ich bestätigen kann. Bisher sind von Dextrinen, welche der Maltose am nächsten stehen, mit einiger Sicherheit als chemische Individuen bekannt:

Maltodextrin  $\alpha^{22)}$ , mit etwa  $[\alpha]_D = +180^\circ$ ,  
Red. 30% (Maltose = 100)

Maltodextrin  $\beta^{22)}$  }  $[\alpha]_D = +172^\circ$ ,  
(Achroodextrin III<sup>23)</sup>) }  
Red. 43%.

Die Lücke zwischen dem letzteren und der Maltose füllt das neue Maltodextrin  $\gamma$  aus von etwa  $[\alpha]_D = +160^\circ$  und Red. 60%, welches mit Bierhefe ziemlich stark gärt und von der Maltose sehr schwer zu trennen ist. Ling und Baker waren diesem Maltodextrin  $\gamma$  bereits auf der Spur, hatten es aber nicht zuckerfrei in Händen, während unser Stoff mit Phenylhydrazin kein schwer lösliches Osazon mehr bildet, also zuckerfrei ist. Mischt man der Maltose 20% dieses Maltodextrins hinzu, so erhält man Sirupe, welche mit der Isomaltose Lintner fast völlig übereinstimmen.

Die Isolierung dieses neuen Dextrins beweist, daß ich mit der Zergliederung der Produkte der Oxalsäurehydrolyse weiter gekommen bin als Lintner, und daß Lintners Vorwurf, ich hätte das Fraktionieren nicht lange genug fortgesetzt, ganz unbegründet ist. Wenn das neue Maltodextrin  $\gamma$  auch bei der diastatischen Stärkehydrolyse entsteht, wie wir jetzt prüfen, so dürfte es eine interessante Bereicherung der Gärungschemie und ein willkommener Ersatz der wegfallenden Isomaltose Lintner werden.

Mit dem Fallen der Isomaltose Lintner werden auch andere „Isomaltosen“ zweifelhaft, z. B. diejenigen, welche man durch die Osazonprobe im Speichel, im Harn und im Blute nachgewiesen haben will<sup>24)</sup>. Zur Entscheidung dieser Fragen, besonders aber zur Entscheidung der wichtigen Streitfrage Croft Hill-Emmerling, ob durch Reversion der Dextrose mittels des Maltaseenzym Mal-

<sup>21)</sup> Diese Z. 1904, 1177.

<sup>22)</sup> Ling und Baker, Chem. Soc. Trans. 71, 508—522 (1897).

<sup>23)</sup> Prior, Bayerisches Brauerjournal 6, 157 und 158.

<sup>24)</sup> Z. physiol. Chem. 20, 249; 21, 442 Berl. Berichte 1895, Ref. 331, 472.

<sup>19)</sup> Chem.-Ztg. 1896, 761.

<sup>20)</sup> Ost, Chem.-Ztg. 1895, 1505; Grüters, diese Z. 1904, 1175.

tose oder Isomaltose entsteht<sup>25)</sup>, können die vorstehenden Ausführungen vielleicht brauchbare Hilfsmittel liefern.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind folgende. Bei der gemäßigten Hydrolyse der Stärke durch Oxalsäure entsteht neben Dextrose und Dextrinen viel Maltose als Zwischenprodukt; eine „Isomaltose Lintner“ tritt dabei ebensowenig auf wie bei der Hydrolyse der Stärke durch Diastase. Die Isomaltose Lintner existiert nicht; was Lintner und Düll, Dierssen, Syniewski u. a. dafür halten, die Produkte von  $[\alpha]_D = +140^\circ$  und Red. 80—84%, bestehen aus Maltose mit beigemengten leichtlöslichen Dextrinen und Nichtzuckerstoffen. Ein gutes Unterscheidungsmittel der Maltose von der unvergärbaren Isomaltose Fischer ist, abgesehen von der Gärung, die Drehung der Osazone; Maltosazon dreht stark rechts, bei Verunreinigung durch Dextrine stärker als in reinem Zustande; während Isomaltosazon Fischer, aus gereinigten Sirupen hergestellt, links dreht.

## Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers.

Von Dr. H. IHLDER.

Eingeg. 5. 10. 1904.

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> unter den basischen Bestandteilen des Braunkohlenteers die drei Pikoline und von den Lutidinen das  $\alpha\alpha'$ -,  $\alpha\beta'$ - und  $\alpha\gamma$ -Dimethylpyridin nachgewiesen habe, habe ich nunmehr noch versucht, die beiden bekannten  $\beta\beta'$ - und  $\beta\gamma$ - und das noch unbekannte  $\alpha\beta$ -Dimethylpyridin aus dem Basengemisch, das auf bekannte Weise gewonnen war, zu isolieren.

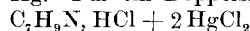
Es gelang mir nicht, trotzdem ich die einzelnen Fraktionen mittels Quecksilberchlorid sukzessive fällte, ein Quecksilberdoppelsalz zu erhalten, aus dem sich die  $\alpha\beta$ -Pyridindicarbonsäure durch Oxydation darstellen ließ; das  $\alpha\beta$ -Dimethylpyridin vermochte ich auf diesem Wege nicht nachzuweisen.

Ebensowenig gelang es mir, das zuerst von Dürkopf und Göttisch<sup>2)</sup> synthetisch dargestellte und kürzlich erst von Ahrens und Gorkow<sup>3)</sup> im Steinkohlenteeröl nachgewiesene  $\beta\beta'$ -Dimethylpyridin zu isolieren. Trotz sorgfältiger Versuche habe ich das von letzteren beschriebene Quecksilbersalz vom F. 172—173° nicht aus der zwischen 165—175° übergelenden Fraktion des mir vorliegenden Basengemenges erhalten können.

Dagegen gelang es mir, das  $\beta\gamma$ -Dimethylpyridin aus der Fraktion, die zwischen 160 und

165° siedet, herauszuholen. Die genannte Fraktion wurde in stark verdünnter Salzsäure gelöst und abschnittsweise mit konzentrierter Sublimatlösung in der Kälte gefällt. Die zuerst fallenden Anteile erwiesen sich als das Doppelsalz des  $\alpha\gamma$ -Lutidins mit dem F. 130°. Später schieden sich neben diesen feinen Nadeln kurze kräftige Prismen aus, die nach mehrfacher Reinigung durch Umkristallisieren bei 146—148° schmolzen.

Die Analyse ergab einen Quecksilbergehalt von 58,45 % Hg. Für ein Doppelsalz



sind 58,35 % berechnet.

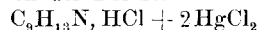
Aus dem Doppelsalz wurde die Base freigemacht, sie siedet bei 162—164°.

Zur Feststellung der Konstitution wurde die Base in der bekannten Weise oxydiert und schließlich mit Silbernitrat in schwach essigsaurer Lösung gefällt. Das Silbersalz ist ein gelatinöser, weißer Niederschlag, der durch Dekantieren gereinigt und mit  $H_2S$  zersetzt wurde. Beim Eindampfen der Lösung erhielt ich die Säure als ein weißes, feinkristallinisches Pulver vom F. 263—264°. Die Säure rötet in wässriger Lösung Eisenoxydulsulfatlösung nicht, enthält also keine Carboxylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung. Ihre sämtlichen Eigenschaften stimmen mit denen der Cinchomeronsäure überein, sie ist  $\beta\gamma$ -Pyridindicarbonsäure.

Daraus folgt, daß die zugehörige Base das  $\beta\gamma$ -Dimethylpyridin war.

Aus der zwischen 220 und 230° übergelenden Fraktion des Basengemenges gelang es mir noch, durch fraktionierte Fällung mit Quecksilberchlorid ein recht gut charakterisiertes Doppelsalz zu gewinnen, das in kurzen, spitzen Nadeln kristallisierte und den F. 159° zeigte.

Es enthält 56,18 % Hg, während für ein Doppelsalz von der Formel



56,06 % Hg berechnet sind.

Leider reichte die aus dem Doppelsalz regenerierte Basenmenge nicht aus, um eine Bestimmung des Siedepunktes vorzunehmen, dagegen gelang es mir, durch Oxydation in der bekannten Weise eine Säure zu erhalten, deren Eigenschaften ganz mit denen übereinstimmen, die Ahrens<sup>4)</sup> für die von ihm auf ähnliche Weise erhaltene  $\alpha\beta\gamma\delta$ -Pyridintetracarbonsäure beschreibt. Es dürfte also kein Zweifel herrschen, daß die isolierte Base das  $\alpha\beta\gamma\delta$ -Tetramethylpyridin ist, das einzige bisher mit Sicherheit charakterisierte Parvolin des Steinkohlenteeröls.

Ich kann nämlich die Beobachtung des genannten Forschers nur bestätigen, wenn er in der Teerölfraction von 180—195° kein Parvolin mittels der Quecksilber-, Gold- oder Platindoppelsalze nachweisen konnte. Auch ich vermochte nicht, aus den Fraktionen meines Basengemenges, die zwischen 175 und 200° siedeten, ein anderes Pyridinderivat zu isolieren, als das früher von mir bereits beschriebene  $\alpha\gamma\alpha'$ -Trimethylpyridin. In den Fraktionen über 200° macht sich bereits das von anderer Seite nachgewiesene Chinolin sehr bemerklich.

<sup>25)</sup> Berl. Berichte 1901, 600, 1380, 2206; 1902, 3146; J. Chem. Soc. Trans. 1903, 578.

<sup>1)</sup> Diese Z. 1904, 523.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 23, 1113.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 37, 2062.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 28, 798.