

Farbe der Lösung wird schwächer und bekommt einen Stich ins Braune.

#### Reduktion des Filtrats.

Läßt man zum Filtrat etwa 5 ccm einer ätherischen Zinnchlorürlösung<sup>1)</sup> fließen, so wird sie nahezu entfärbt. Beim allmählichen Erwärmen wird der Niederschlag leicht schmierig, deshalb macht man den Äther mit Natronlauge stark alkalisch, trennt ab und schüttelt nochmals aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt ein bräunliches, rasch erstarrendes Öl, das schwach nach Brombenzol riecht. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin haben die Krystalle den Schmelzpunkt des reinen *p*-Brom-phenylhydrazins 107°. (Man erhielt so 0.6 g Rohausbeute an *p*-Brom-phenylhydrazin und 0.8 g Chinhydrin.)

### 187. Wilhelm Biltz: Zur Kenntnis des diastatischen Stärke-Abbaues.

(Eingegangen am 14. April 1913.)

Nach einer vorläufigen Mitteilung unserer hiesigen Ergebnisse<sup>2)</sup> über die Molekulargröße der Stärke-Abbauprodukte verschiedenen Reinheitsgrades und verschiedener Herkunft wurde von einigen Fachgenossen meine Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß es aussichtsvoll sein könne, die Produkte eines einzigen Abbauprozesses nach der osmotischen Methode zu prüfen.

Auf die freundliche Einladung Hrn. Professor A. Kochs in Göttingen wurde der systematische Abbau einer größeren Menge Stärkekleisters in dem von ihm geleiteten Institut für landwirtschaftliche Bakteriologie vorgenommen. 350 g gewaschener Kartoffelstärke wurden mit 7500 ccm Wasser verkleistert. Zur Zeit Null wurde der Kleister mit 25 ccm einer Enzymlösung vermischt, die durch je einstündige Extraktion von zweimal je 250 g geschroteten Malzes mit 500 ccm kalten Wassers gewonnen war. Die Temperatur der Mischung betrug 56°. Die Verflüssigung des Stärkekleisters trat fast sofort ein; der Abbau wurde durch die Jodreaktion verfolgt und

<sup>1)</sup> Wie sie Dimroth, B. 40, 2376 [1907], zur Reduktion des Phenylazids verwendet.

<sup>2)</sup> Vergl. die demnächst in der Z. f. physik. Chem. erscheinende Abhandlung »Über den osmotischen Druck der Kolloide. Fünfte Mitteilung: Zur Kolloidchemie der Dextrine«. Vergl. ferner B. 46, 1377 [1913].

zu bestimmten Zeiten wurden Proben von je 1 l entnommen. Zur Sistierung der Enzymwirkung wurde jede Probe sofort in 1 l siedenden Wassers gegossen und die Mischung der Sicherheit halber durch Wasserdampf auf 100° erhitzt, was nur wenige Minuten beanspruchte.

Zeit	Jodreaktion	Probe- nahme Nr.	Zeit	Jodreaktion	Probe- nahme Nr.
3'	reinblau	1	28'	kräftig rot,	—
6'	reinblau	—		etwas gelbstichig	
8'	reinblau	—	30'	—	5
9'	—	2	31'	schwach rotgelb	—
11'	reinblau	—	34'	braungelb	—
13'	erste Spur violett	—		(etwas rotstichig)	
18'	violett	—	35'	bräunlichgelb	—
20'	rotviolett	3	37'	—	6
22'	rot	—	40'	bräunlichgelb	—
23'	—	4	45'	bräunlichgelb	7
25'	rein rot	—			

Bei der Gewinnung der Abbauprodukte kam es lediglich darauf an, die Zucker abzutrennen; eine Sonderung der in jeder Einzelfraktion etwa gemischt vorliegenden Dextrinarten war zu vermeiden, da ja gerade deren relatives Verhältnis zu einander interessierte. Um also aus jeder Probe alles Dextrin und nur dieses zu gewinnen, wurden sie — Probe 3—7 nach Eineugen im luftverdünnten Raume bei 30—40° — mit so viel Alkohol gefällt, daß die Mischung in Bezug hierauf 80—90-prozentig wurde. Der Niederschlag erwies sich bei den ersten Proben nach dreimaliger, bei den späteren nach vier- bis fünfmaliger Umfällung gegenüber der Phenylhydrazin-Probe<sup>1)</sup> als zuckerfrei. Die Präparate wurden bei 100° getrocknet; sie gaben in Wasser gelöst die ursprünglichen Jodreaktionen in unverminderter Schärfe.

Die osmotische Charakterisierung dieser Dextrine und die Beurteilung ihrer ungefähren mittleren Molekulargröße gestaltete sich sehr einfach dank einer von mir in Gemeinschaft mit W. Truthe gefundenen Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und der Zähigkeit der Dextrine<sup>2)</sup>. Die Zähigkeit  $\eta$  wurde im Ostwaldschen Viscosimeter bei 25° durch Vergleich der Durchströmungszeiten von Wasser und Dextrinlösungen bestimmt und durch Multiplikation mit der Dichte der Lösungen korrigiert. Durch Ausgleich zahlreicherer Messungsergebnisse gelangt man zu folgender Tabelle für die Abhängigkeit der Zähigkeit 2-prozentiger Dextrinlösungen von dem Molekulargewicht des gelösten Dextrins.

<sup>1)</sup> B. 26, 2541 [1893].

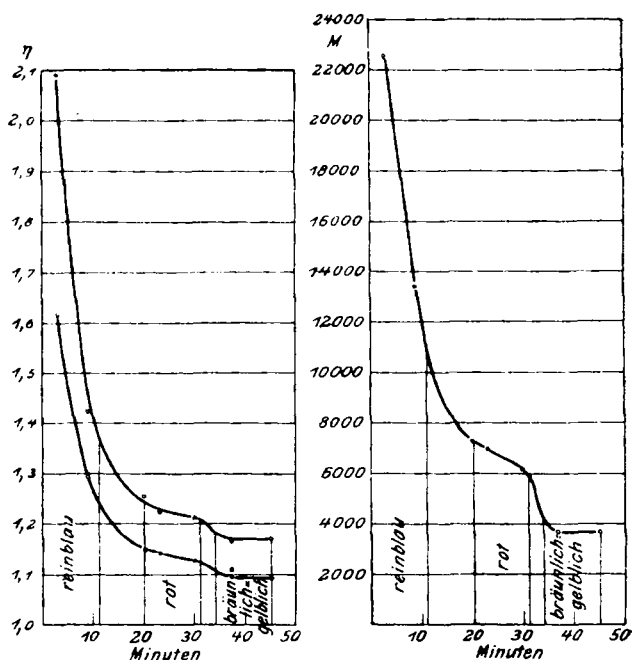
<sup>2)</sup> Vergl. Anmerk. 2, S. 1532.

M	$\eta$	M	$\eta$
20 000	1.51	4000	1.09
10 000	1.22	1800	1.07
6 200	1.114	1200	1.03
5 000	1.108		

Bedingung für die Anwendbarkeit der Tabelle und der entsprechenden Kurve ist, daß die Lösungen von anderen Stoffen frei sind.

Die Übersicht über die Zähigkeitswerte der im Abbauersuche erhaltenen Dextrine und die zu folgernden mittleren Molekulargrößen geben die nächsten Tabellen und Kurven.

Nr.	Zeit	$\eta$	$\bar{M}$	
		3-proz. Lös.	2-proz. Lös.	
1	3'	2.092	1.620	22 600
2	9'	1.421	1.294	13 500
3	20'	1.256	1.150	7 300
4	23'	1.222	1.142	7 000
5	30'	1.212	1.128	6 200
6	37'	1.162	1.095	3 700
7	45'	1.174	1.094	3 700



Die Kurven Zeit/ $\eta$  geben die Versuchszahlen unmittelbar; die Kurve Zeit/M gibt sie in weniger ursprünglicher, abgeleiteter, aber vielleicht eindrucksvollerer Weise wieder.

Aus den Versuchen folgt:

1. Der diastatische Abbau der Kartoffelstärke unter ständiger Abspaltung von Zucker erfolgt unter Bildung von Nebenprodukten, die ihrerseits ebenfalls (als Zwischenprodukte) dem schließlichen Abbau unter Zuckerbildung unterliegen. Als solche Zwischenstufen ergeben sich mit voller Schärfe die Erythrodextrine und Achroodextrine, und zwar sind nunmehr diese »Stufen« — die Bezeichnung sollte vor dem wohl kaum mehr als ein Ausdrucksmittel sein — ad oculos demonstriert. Man kann die Sachlage auch so schildern, daß man sagt: die Geschwindigkeit, mit der Stärke verzuckert wird, läßt nach, wenn der Hauptteil der noch nicht verzuckerten Stärke in Erythrodextrine übergegangen ist; sie läßt ein zweites Mal nach im Gebiete der Achroodextrine. Das will sagen, die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Achroodextrine ist kleiner als die der Erythrodextrine und diese ist wieder kleiner als die der Amylodextrine; wenn also die Bildung der niedrigeren Dextrine schneller erfolgt als ihre Zersetzung, so muß eine Aufspeicherung von Erythrodextrinen und Achroodextrinen in mittleren Zeitgebieten eintreten; eben das zeigen die Kurven.

2. Die Existenz der Erythrodextrine ist noch neuerdings als problematisch bezeichnet worden<sup>1)</sup>. Ihr Auftreten als Abbauprodukte bestimmter Existenzzeit muß nach dem Vorstehenden als außer Zweifel betrachtet werden. Es ist sehr charakteristisch, wie sich die Gebiete einer bestimmten Farbenreaktion gegenüber Jod (rot; bräunlichgelb) mit den Stufen der Kurve decken.

3. Die mittleren Molekulargrößen für unsere Achroodextrine liegen bei 3700; die der Erythrodextrine bei 6200—7000, die der Amylodextrine über 10 000. Was die beiden ersten Körperklassen anbetrifft, so fanden W. Truthe und ich an gereinigten Präparaten von Achroodextrin I 1800, Achroodextrin II 1200 und an Erythrodextrin II  $\alpha$  3000, also niedrigere Werte. Das deutet darauf hin, daß es außer diesen und den Amylodextrinen noch andere hochmolekulare, und zwar gegen Jod indifferente, also zur Klasse der Achroodextrine zu zählende Dextrine gibt. Solche höheren Achroodextrine haben uns mit den Molekulargrößen 8200, 11 700, 10 200 in der Tat in gereinigter Form vorgelegen. Die Untersuchung der Abbaufolge der

<sup>1)</sup> E. Abderhalden, Biochemisches Handlexikon II, 164 [1911].

Stärke deckt sich also hierin mit der Untersuchung der isolierten Reinprodukte.

4. Die Verzuckerungsgeschwindigkeit der Stärke ist oft gemessen worden<sup>1)</sup>; aber man hat sich darauf beschränkt, unter den Reaktionsprodukten nur den Zucker zu messen und danach die Geschwindigkeit und die hierfür aufgestellten Formeln zu prüfen. Sehr sorgfältige Messungen von Ch. Philoche<sup>2)</sup> zeigen, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse anfänglich, d. h. bis zu einer Verzuckerung von 25—30% schnell abnimmt und dann bis zu einer mehr als 90-prozentigen Umwandlung nahezu konstant bleibt und durch eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung darstellbar ist. In der Deutung dieses ersten Stadiums absinkender Geschwindigkeit lag bisher die nunmehr aufgeklärte Schwierigkeit. Es handelt sich, solange noch Amylo- und Erythroextrine in der Mischung vorhanden sind, um einen komplexen, anfänglich schnellen, später verlangsamten Vorgang, der erst einem einfachen Gesetze folgt, sobald nur noch eine zu verzuckernde Stoffart, die Achroodextrine, vorliegen. Aus einigen der Verzuckerungskurven von Philoche könnte man auch eine dem Vorwalten der Erythroextrine entsprechende Etappe herauslesen. Vom damaligen Standpunkte aus mußte die Verfasserin schreiben:

»Il est extrêmement facile d'émettre des hypothèses, qui expliquent ce phénomène. Mes toutes ces hypothèses sont absolument gratuites et ne s'appuient guère sur des faits vérifiables attendu qu'on n'a pas de moyen de doser d'une façon certaine les dextrines dans un milieu qui contient en même temps du maltose et encore de l'amidon«.

Aber das ist ein überwundener Standpunkt.

Clausthal i. H. Chem. Laboratorium der Bergakademie.

<sup>1)</sup> Literaturzusammenstellungen finden sich bei Hans Kaden, Dissert., München 1912. Ferner bei Ch. Philoche.

<sup>2)</sup> Journ. Chim. Phys. 6, 212, 355 [1908].