

Lösung entstehenden Formen identisch sind. — Interessant ist es endlich, dass Toluol, die Xylole etc. nach den Versuchen des Herrn Münkner nicht im Stande sind, an Stelle des Benzols in die Krystallbildung des Phenylakridins einzutreten. Wenigstens ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, aus diesen Lösungsmitteln andere als die gewöhnlichen monoklinen Krystallisationen ohne Krystallkohlenwasserstoff zu erhalten.

Ueber die Verflüchtigung des Dextrinbegriffes;

von

Dr. V. Griessmayer.

Als ich im Jahre 1871 die Stärkegruppe zum ersten Male in Angriff nahm, machte man sich folgende einfache Vorstellung vom Maischprocesse:

Durch Einwirkung der Diastase auf das Maischgut wird die Stärke verflüssigt und in Zucker und Dextrin verwandelt; den Zucker hielt man für Traubenzucker und das Dextrin hielt man für ein mit der Stärke in der atomistischen Zusammensetzung übereinstimmendes Kohlenhydrat, das die Eigenschaft habe, sich mit Jod roth bis braun zu färben. Es gelang mir damals zu zeigen, dass auch noch ein anderes Dextrin bei dieser Gelegenheit entsteht, das sich mit Jod nicht färbt. Man hat dieses später Achroodextrin genannt, während das erstere als Erythro-dextrin bezeichnet wird.

Im Jahre darauf haben die Herren Urech und Schulze, sowie Herr O'Sullivan gefunden, dass der Zucker des Maischprocesses kein Traubenzucker, sondern Maltose ist.

Muskulus und Andere haben dann mehrere Erythro-dextrine und noch mehrere Achroodextrine dargestellt und deren optische und reducirende Eigenschaften beschrieben.

In der Zwischenzeit (1874) war es Nägeli gelungen, durch längere Einwirkung von Säure auf Stärke eine Substanz von krystallinischer Natur darzustellen, welche er Amylodextrin

nannte. Ganz dieselbe Substanz hatte schon früher Muskulus präparirt, der sie zuerst unlösliches Dextrin und später krytallisirte Stärke nannte. Dieser interessante Körper war lange Zeit der Vergessenheit anheimgefallen, während sich bezüglich der Dextrine allmählich die Ansicht Bahn brach, dass man es wohl mit mehreren Achroodextrinen, aber nur mit einem Erythroextrin zu thun habe; ja Muskulus verwarf in seiner letzten Abhandlung sogar dieses letztere, indem er dasselbe nur für ein Gemenge von Achroodextrin mit löslicher Stärke erklärte. Bemerkenswerth aus dieser Abhandlung vom Jahre 1879 ist auch noch der Satz: „Lässt man diastatische Fermente oder verdünnte Säuren auf Stärke wirken, so bleibt ein Rückstand, welcher sich mit Jod roth oder gelb färbt.“

Erst in den Jahren 1886 und 1887 erschienen wieder neuere Arbeiten und zwar von Arthur Meyer, welcher die eigentliche Natur des Amylodextrins erkannte und zuerst mit vollem Bewusstsein die Anschauung vertrat, dass dasselbe ebenso leicht durch Fermente wie durch Säuren dargestellt werden könne. Auch er verwarf die Existenz eines Erythroextrins.

Die letzte Arbeit über das Amylodextrin ist von Brown und Morris aus dem Jahre 1889; sie bestätigt die hauptsächlichen Angaben von Meyer. Die Zusammensetzung der Substanz wird zu $C_{12}H_{22}O_{11}$ angegeben und die spezifische Drehung zu $(\alpha)_j = +206,11^\circ = (\alpha)_D = 186,8^\circ$ und die reducirende Kraft wird zu 9,08 bestimmt. Die Verfasser sind jedoch der Meinung, dass die Substanz nur durch die Einwirkung von Säuren auf die Stärke erhalten werden könne.

Fassen wir das zusammen, was vom Amylodextrin von den verschiedenen Forschern festgestellt ist, so ergibt sich folgendes:

Die Sphärokrystalle des Amylodextrins färben sich mit einer Lösung von Jod in Wasser überhaupt nicht; nur die Lösung des Amylodextrins wird hiervon gefärbt, und zwar im concentrirten Zustande blau, im verdünnten roth bis rothbraun. Diese verschiedenen Jodreactionen einer und derselben Substanz sind schuld, dass uns das Amylodextrin so lange ge-

narrt hat. Wendet man eine Lösung von Jod in Jodkalium an, so färben sich die Sphärokrystalle damit zunächst gelbbraun, dann roth bis rothbraun (weil das Jodkalium auf die Krystalle lösend einwirkt); lässt man die Sphärokrystalle mit Wasser eintrocknen und befeuchtet sie nun wieder, so werden sie durch eine Jodjodkaliumlösung blau gefärbt, da sich eine übersättigte Lösung bildet.

Das Amylodextrin ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber leicht in heissem, in Säuren und Alkalien und in gewissen Salzlösungen, wie Jodkalium, Chlorcalcium, Calciumnitrat, Chlorzink und in Chloralhydrat. Drehung und Reduction desselben wurden schon oben angeführt.

Verschiedene Forscher haben das Amylodextrin schon in Händen gehabt, ohne dessen Natur zu erkennen.

So berichtet Lintner (Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung 1888, S. 136): „Verflüssigt man 10 Ccm. Kleister bei gewöhnlicher Temperatur mit zu wenig Diastase, so nimmt sie einen gequollenen Zustand an, ohne sich zu lösen. Man filtrirt ab. Der Niederschlag färbt sich mit Jod nicht. Nach dem Eintrocknen über Schwefelsäure färbt er sich mit Jod blau. Auch durch Kochen mit Wasser wird er wieder zur Blaufärbung mit Jod geeignet und durch Diastase saccharificirbar.“ Er bestand aus Amylodextrin!

A. Villiers bemerkte in seiner Abhandlung über die Umwandlung der Kartoffelstärke in Dextrin durch Buttersäureferment (*Bacillus Amylobacter* (Compt. rend. 1891, Nr. 8):

„Man digerirte damit Stärkekleister einige Tage bei 40°. Nach 24 Stunden war der Kleister verflüssigt; nach 2 bis 4 Tagen erzeugte Jod keine Reaction mehr; die Drehung schwankte zwischen 156° und 207,5°; die höher drehenden Produkte färbten Jod roth; mit dem Rückgang der Drehung verschwindet auch die Rothfärbung. Maltose oder Glykose sind nicht da.

Die Reduction betrug bei 156° Drehung 28,0

„ 174,4° „ 11,3

„ 207,5° „ 5,

ausserdem bildete sich hierbei noch Cellulosin (Isomaltose?)
 $= C_{12}H_{20}O_{10} + 3H_2O$ mit einer Drehung von $+159,42^\circ$
 (= $\alpha_D = 143^\circ!$), ein nicht gährungsfähiges, nicht reducirendes

Kohlenhydrat, das durch Mineralsäuren langsam in Glycose übergeführt werden konnte.“

Wir ersehen daraus, dass sich auch in diesem Falle aus der löslichen Stärke rasch Amylodextrin gebildet hatte. Die Drehung der löslichen Stärke beträgt für die Uebergangsfarbe $(\alpha)_j = + 216$ und die des Amylodextrins $\alpha_j = + 206$; während ersteres gar nicht reducirend wirkt, giebt letzteres nach Brown und Morris die Reduction von 9,08. Es lagen also wechselnde Gemenge von löslicher Stärke, Amylodextrin und Cellulose vor.

Mittelmeier und Scheibler haben (Ber. 1890) ein Dextrin des Handels untersucht und nicht nur gefunden, dass dieses durch Jod roth gefärbt wurde und die Fehling'sche Lösung reducirte, sondern sogar das daraus dargestellte Dextrinphenylhydrazin wurde noch durch Jod roth gefärbt; der Stickstoffgehalt des Hydrazins betrug 1,02 %, während Amylodextrinphenylhydrazin einen Stickstoffprocentgehalt von 1,18 und reines Dextrinphenylhydrazin einen solchen von 0,84 besitzt. Die Verfasser hatten in dem Präparate auch noch Gallisin = Isomaltose aufgefunden, dessen Hydrazin also auch noch in dem Gemenge vorlag. Man ersieht also aus dem Stickstoffgehalte — sowie an der Jodreaction — dass hier ein Gemenge von Achroodextrin mit Amylodextrin im Wesentlichen zugegen war. Was die behauptete Reduction des Dextrins betrifft, welche auch Lintner später an einem anderen Orte angenommen hat, so beruft man sich darauf, dass durch eine Gährungsprobe die Reducionsfähigkeit nicht aufgehoben wird, während doch vorhandene Glycose oder Maltose hierdurch verschwinden müsste. Man hat es aber nicht für nothwendig gefunden, statt dieser Saccharomycetengährung die von Effront mit grossem Erfolge benutzte Schizomycetengährung zu versuchen, welche viel glattere Resultate liefert. Reinigt man reducirende Dextrine durch Milchsäuregährung — welche gewiss nicht oxydirend auf das Dextrin einwirkt — so erhält man ein vollständig un-reducirendes Dextrin.¹⁾

¹⁾ Auch der Versuch Herzfeld's aus dessen Inauguraldissertation von 1879 fällt hier ins Gewicht. Er fällt — um die Einwirkung der Kalilauge auszuschliessen — aus Kupfervitriol mittelst einfach kohlensauren Natrons das Kupfer als basisch kohlensaures Salz aus und brachte

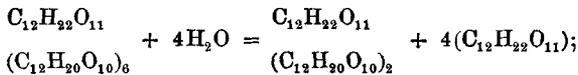
In neuester Zeit hat Röhman die Versuche Bial's über die Verzuckerung der Stärke mittelst Blutserum wieder aufgenommen (Ber. 1892, Nr. 20) und dabei gefunden, dass sich hierbei Glycose, Porphyrodextrin und Achroodextrin bilden (Bial hat es nachträglich sehr wahrscheinlich gemacht [Pflüger's Archiv Bd. 54. 1 u. 2], dass zuerst und vorübergehend auch Maltose gebildet wird).

Von diesem Porphyrodextrin giebt er nun an, dass es sich mit Jod braun färbt und die spezifische Drehung $\alpha_D = 186^\circ - 179^\circ$ zeige; auch reducirt es 6,9—14,2 Traubenzucker!

Nach Brown und Morris beträgt die Drehung des Amylodextrins $\alpha_D = 186,8^\circ$ und die Reduction 9,08. Das Erythro-dextrin sei nach Röhman's Meinung nur eine Mischung von löslicher Stärke mit Porphyrodextrin, welche Blauroth bis Rothblau geben.

Wir zweifeln nicht an der Identität dieses Porphyrodextrins mit Amylodextrin.

Es rechtfertigt sich demnach folgende Anschauung: Beim Maischproceß splittert sich ein Theil des Moleküls der löslichen Stärke in Form von Amylodextrin ab und von den 6 Amylingruppen des letzteren werden dann successive 4 Gruppen abgelöst und in Form von Maltose (oder gar Isomaltose?) weghydrolysiert:



was übrig bleibt, ist Maltodextrin.

Im Jahre 1879 hatte Herzfeld unter den Umwandlungsprodukten der Stärke eine schwer vergärbare Substanz entdeckt, die er Maltodextrin nannte und deren nähere Eigenschaft er beschrieb. Dieses Dextrin wurde 1885 wieder von den Herren Brown und Morris neu dargestellt und constatirt, dass demselben die spezifische Drehung $+193,6^\circ$ für die

den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag mit Seignettesalz in Lösung. Diese neutrale Flüssigkeit schied beim Kochen mit Maltose, Dextrose und Milchzucker Kupferoxydulhydrat ab; durch Rohrzucker und Dextrin wurde sie nicht verändert. Die Reduction der Fehling'schen Lösung durch Dextrin entsteht also nur durch die Einwirkung der Natronlauge auf letzteres.

230 Griessmayer: Ueb. d. Verflüchtig. d. Dextrinbegriffes.

Uebergangsfarbe (α_j) und $174,7^\circ$ für den gelben Strahl (α_D) zukomme; es besitzt die reducirende Kraft 20,7.

Dieses Maltodextrin hat Veranlassung zu jener geistreichen Amylointheorie gegeben, welche neuerdings durch die Auffindung der Isomaltose einen argen Stoss erlitten hat und will es mich bedünken, wie wenn diese reizenden Phantasiegebilde in den dampfförmigen Aggregatzustand überzugehen drohten.

Auch die Achroodextrine haben sich im Laufe der Zeit immer mehr reducirt, und ist schliesslich nur mehr jenes eine übrig geblieben, dessen Existenz ich im Jahre 1871 aufgedeckt habe, der einzig ruhende Pol in der Erscheinungen Flucht. Dieses Dextrin = $(C_{12}H_{20}O_{10})_n$ wird durch Jod nicht gefärbt (Scheibler und Mittelmeier haben sich durch das Amylodextrin täuschen lassen), es reducirt die Fehling'sche Lösung nicht und seine Drehung ist:

$$(\alpha_j) = 216^\circ \text{ oder } (\alpha_D) = 195^\circ.$$

In dem zweiundzwanzigjährigen struggle for life sind also nur Amylodextrin, Maltodextrin und ein Dextrin (= Achroodextrin) übrig geblieben; die übrigen haben sich verflüchtigt oder stehen auf dem Aussterbeetat.
