

Ein Beitrag zur Chemie der Stärke

von F. Musculus und D. Gruber.

(Der Redaction übergeben am 27. Mai.)

In einer früheren Mittheilung hat der Eine ¹⁾ von uns den Nachweis zu liefern gesucht, dass die Stärke beim Kochen mit verdünnten Säuren oder in Gegenwart von Diastase nicht zuerst in Dextrin und dies dann weiter in Zucker übergehe, sondern dass die Stärke durch Fermente oder Säuren eine mit Wasseraufnahme verbundene Spaltung in Dextrin und Zucker erfahre. — Unsere Ansicht, dass die Bildung von Dextrin und Zucker aus Stärke nicht auf einer allmählichen Umwandlung, sondern auf einer Spaltung beruhe, ist von fast allen späteren Forschern, welche sich mit Amylum beschäftigt haben, als unrichtig aufgefasst und verworfen worden. Es seien hier unter Andern Payen, Béchamp, Naegeli, Philipp, Schwarzer, Schulze, Bondonneau und O. Sullivan erwähnt. In verschiedenen Abhandlungen aus den Jahren 1861, 1865, 1869 und 1874 hat der Eine von uns, gestützt auf neue Versuche seine Theorie zu vertheidigen gesucht, ohne indessen alle dagegen gemachten Einwürfe mit Erfolg zurückweisen zu können. Seit den letzten drei Jahren sind nun die Untersuchungen über Stärke in Gemeinschaft mit Herrn Bierbrauer Gruber eingehend fortgesetzt worden und erkennen wir gerne an, dass wir durch die schöne Arbeit des Wiederentdeckers der Maltose, O. Sullivan, welcher ein

¹⁾ Musculus, Ann. chim. et phys. 1860.

Hauptgegner der Spaltungstheorie ist, mannigfache neue und wichtige Gesichtspunkte gefunden haben, welche unter Anderem dazu gedient haben, neue Beweise für unsere Theorie zu schaffen. Unsere Versuche, über die wir hier berichten wollen, haben als unzweifelhaftes Resultat ergeben, dass die Umwandlung von Stärke in Dextrin und Zucker auf einer Spaltung beruht, und sind wir Dank der jüngsten Arbeiten unserer Gegner, namentlich O. Sullivan's und Bondon-
neau's, im Stande, sämtliche Einwürfe, welche man gegen unsere Ansicht geltend gemacht hat, jetzt zurückweisen und verschiedene nicht uninteressante Angaben über die Stärke machen zu können.

Im Jahre 1847 machte Dubrunfaut die Mittheilung, dass der bei der Einwirkung von Malz auf Amylum entstehende Zucker kein Traubenzucker sei, und nannte ihn deshalb Maltose. Die Maltose bildet nach ihm weisse Krystalle, welche sich von Traubenzucker durch ein fast dreimal stärkeres Rotationsvermögen und geringere Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Durch Kochen mit verdünnter Säure verwandelt sich die Maltose in Traubenzucker. Auch bei der ersten Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke wird Maltose gebildet. Diese Entdeckung wurde, wie manche andere richtige Angaben über Stärke lange und vielfach bezweifelt. Man leugnete die Existenz der Maltose, indem man dieselbe einfach für ein Gemenge von Dextrin und Zucker erklärte, bis vor einigen Jahren O. Sullivan die Untersuchungen von Dubrunfaut glänzend bestätigte und erweiterte. Er zeigte, dass in der That, wie Dubrunfaut behauptet, Stärke bei Gegenwart von Diastase Maltose gibt. Dieselbe krystallisirt nach ihm in feinen, weissen, nadelförmigen Krystallen, welche die Formel $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2O$ besitzen. Ausser durch ihre Zusammensetzung unterscheidet sie sich von Traubenzucker durch ein fast dreimal stärkeres Drehungsvermögen ($\alpha = + 150^\circ$) und ein fast ein Drittel geringeres Reductionsvermögen, d. h. 100 Theile Maltose reduciren so viel Fehling'sche Lösung, wie 66 Theile Traubenzucker.

Da die Angaben von O. Sullivan, welche vor Kurzem auch von E. Schulze bestätigt worden sind, die grösste Bedeutung für die Constitution der Stärke besitzen, haben wir es nicht für überflüssig erachtet, uns von dem Vorhandensein der Maltose zu überzeugen und deren Eigenschaften zu studiren. Zu diesem Zwecke erwärmten wir 300 Grm. Kartoffelstärke mit 2000 Cbc. Wasser und einer anschaulichen Portion Diastase einen Augenblick bis 75° (um die Stärke leichter in Lösung zu bringen) und dann bis $60-65^{\circ}$ während zweier Stunden bis zum Verschwinden jeglicher Jodreaction. Die Flüssigkeit wurde nun filtrirt, zur Syrupconsistenz eingedampft und mit 4 Liter 95 % Alkohol versetzt und dann gut umgerührt. Nach 2 Tagen liess sich die Flüssigkeit von dem reichlichen Niederschlag leicht klar filtriren. Zum alkoholischen Filtrat wurde 1 Liter Aether hinzugefügt, wodurch ein Niederschlag entstand, der nach 4 Tagen von der darüberstehenden Flüssigkeit durch Filtriren getrennt wurde. Der Niederschlag (Nr. I) wurde in Wasser gelöst, und erhielten wir in dem 220 Mm. langen Rohr des Soleil-Dubosc'schen Polarimeters eine Drehung von $52,5^{\circ}$. 5,2 Cbc. dieser Flüssigkeit reducirten 20 Cbc. Fehling. Hätte die Lösung reine Maltose enthalten, so wären darin nach O. Sullivan mit Rücksicht auf das Drehungsvermögen 4,63 Grm. und mit Rücksicht auf das Reductionsvermögen 3,83 Gr. gewesen. Das Drehungs- und Reductionsvermögen stimmt demnach mit reiner Maltose nicht überein; es ergab sich dem auch bei einem Gährungsversuch, dass die Lösung neben Maltose eine geringe Menge von Dextrin enthielt, welches die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts drehte und mit verdünnter Schwefelsäure sich in gährungsfähigen Zucker umwandeln liess. Ein fernerer Beweis, dass die Lösung keine reine Maltose enthielt, lag darin, dass sie trotz aller Bemühungen sich nicht zur Krystallisation bringen liess.

Zum Filtrat, welches vom Niederschlage I getrennt war, wurden 2 Liter Aether gesetzt; es bildete sich ein reichlicher Niederschlag, von dem nach einigen Tagen die darüberstehende Flüssigkeit sich klar abfiltriren liess. Der Nieder-

schlag (Nr. II) drehte in wässriger Lösung + 50 und entfärbten 5,6 Cbc. derselben 20 Cbc. Fehling. Nach der Rotation hätten wir in der Lösung 3,7 ‰ und nach der Reduction 3,57 ‰ Maltose.

Diese Lösung, welche demnach noch keine ganz reine Maltose enthielt, wurde eingedampft und begann nach drei Wochen zu krystallisiren. Zum Filtrat vom Niederschlag II wurden nun 2 Liter Aether hinzugesetzt.

Am folgenden Tage hatte sich ein krystallinischer, schneeweisser Niederschlag gebildet, desgleichen waren die Wände des Becherglases mit ganz kleinen Krystallen bedeckt, welche nach 4 Tagen gut ausgeprägt waren. Die Krystalle (Niederschlag III) in Wasser gelöst drehten + 57, und 20 Fehling wurden reducirt durch 4,8 Cbc. Nach dem Rotationsvermögen wären in der Lösung 4,22 ‰ Maltose und nach dem Reduktionsvermögen 4,16 ‰ Maltose gewesen. Der Unterschied hier zwischen Rotation und Reduction ist so gering, dass er innerhalb der gewöhnlichen Fehlerquellen der Methode liegt, und dass wir demnach behaupten können, die Krystalle bestehen aus reiner Maltose. Dass die Krystalle reine Maltose waren, geht weiterhin daraus hervor dass sie in wässriger Lösung mit Hefe völlig vergährten.

Hierauf wurden nun endlich zur Flüssigkeit, welche vom Niederschlag III abgehoben war, 2 Liter Aether hinzugefügt, wodurch ein Niederschlag (Nr. IV) entstand, welcher sich bei näherer Untersuchung als identisch mit Niederschlag III erwies, d. h. ebenfalls aus reiner Maltose bestand.

Wir wollen hier erwähnen, dass die Maltose in reinem Zustande leicht krystallisirt, schwer oder gar nicht dagegen, wenn sie mit geringen Mengen von Zucker oder Dextrin verunreinigt ist.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Diastas auf Stärke Maltose entsteht, wie dies zuerst von Dubrunfaut behauptet und später von O. Sullivan bestätigt worden ist. — Der in kaltem Wasser gelöste Traubenzucker besitzt gleich nach dem Auflösen eine höhere Rechtsdrehung, die sich beim Stehen allmählig vermindert.

schnell beim Erhitzen, bis sie endlich $\alpha = + 56^\circ$ beträgt. Die Maltose besitzt diese Eigenschaft nicht, eine frisch bereite Lösung aus krystallisirter Maltose ändert beim Stehen oder Erhitzen ihr Rotationsvermögen nicht: — Die Maltose lässt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker überführen: durch Kochen mit 2 % Schwefelsäure wurde eine 5 %ige Lösung von Maltose innerhalb 30 Minuten völlig in Traubenzucker übergeführt, welcher durch seine Krystallisation, Drehung und Reductionsvermögen als solcher erkannt wurde. Diastase dagegen wirkt auf Maltose nicht. Eine 5 %ige Lösung von Maltose wurde mit 0,1 % Diastase zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 50—60° erwärmt. Die nähere Untersuchung ergab, dass die Lösung sich nicht geändert hatte, mithin die Maltose von Diastase nicht angegriffen worden war. Dass unsere Diastase ein wirksames Ferment war, geht daraus hervor, dass 20 Gr. Stärke durch 0,1 Gr. derselben Diastase innerhalb 2 Stunden mit Jod keine Färbung mehr eingingen. Man könnte hienach versucht sein, anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke nur Maltose und nie Traubenzucker entstände, wie dies Dubrunfaut und O. Sullivan auch behauptet haben. Diese Annahme ist aber nicht richtig, denn wir konnten in der ätherisch-alkoholischen Lösung, welche vom Niederschlag Nr. IV klar abgossen wurde, Traubenzucker nachweisen.

Der Nachweis geschah auf folgende Weise: Die ätherisch-alkoholische Lösung wurde zum Syrup eingedampft, in Alkohol gelöst und mit dem vierfachen Volumen Aether versetzt, wodurch ein Niederschlag entstand. Das Filtrat wurde abdestillirt und der Rückstand näher untersucht; derselbe zeigte alle charakteristischen Eigenschaften des Traubenzuckers, er krystallisirte, schmolz bei 100° und zeigte das spezifische Drehungs- und Rotationsvermögen der Dextrose. Die Menge Traubenzucker, welche wir aus 300 Gr. Stärke durch Diastase hier erhielten, betrug ungefähr 3 Gr.; dieselbe ist demnach eine sehr geringe, es ist aber hiedurch festgestellt, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke ausser Mal-

tose Traubenzucker, wenn auch in geringem Masse, auftreten kann.

Die Thatsache, dass bei Gegenwart von Diastas aus Stärke neben Dextrin und Maltose Traubenzucker entstehen kann, lehrt uns, dass wir aus dem Reductionsvermögen, welches eine durch Malz angegriffene stärkehaltige Flüssigkeit gibt, nicht die Menge der vorhandenen Maltose berechnen können, zumal das hierbei auftretende Dextrin, wie wir später näher angeben werden, ebenfalls in nennenswerther Menge alkalische Kupferlösung entfärbt.

Ausser durch Diastase entsteht auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus Stärke Maltose. Wir kochten Stärke mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Jodreaction und konnten nun in der alkoholischen Lösung durch wiederholte Fällung mit Aether neben viel Glucose wenig Maltose nachweisen. Während bei der Einwirkung von Diastas auf Amylum neben Dextrin und Maltose nur Spuren von Traubenzucker sich bilden, bilden sich beim Kochen von Stärke mit verdünnter Säure neben Dextrin und Maltose grössere Mengen Traubenzuckers. Vergleicht man nun das Reductionsvermögen, welches die durch Malz oder Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Jodreaction angegriffene Stärke zeigt, so ergibt sich bezüglich des Verhaltens gegen Fehling'sche Lösung kein Unterschied, denn das Reductionsvermögen beträgt bei beiden Einwirkungen 51—52 %. Man könnte demnach annehmen, dass bei beiden Processen die selben Substanzen in denselben Mengen entstanden. Dies kann aber nicht der Fall sein, weil wir durch Säure aus Stärke mehr Traubenzucker erhielten, als durch Diastas, und da der Traubenzucker ein stärkeres Reductionsvermögen als Maltose besitzt, so musste mit Berücksichtigung der Reduction die Menge des gebildeten Zuckers bei Einwirkung von Diastas grösser sein. Dies ergab denn auch ein Gährungsversuch. Wir bekamen aus Stärke nach Einwirkung von Schwefelsäure, bis Jod keine Reaction mehr anzeigte, 26,4 % und nach Einwirkung von Diastas 38 % Alkohol. Diese Thatsache zeigt deutlich, wie leicht man sich irrt, wenn man

aus dem Reductionsvermögen allein die Menge des aus Stärke gebildeten Zuckers bestimmen will.

Nun verglichen wir die Dextrine, welche nach der Gärung bei beiden Processen übrig blieben, und fanden, dass dieselben durch ihr Rotationsvermögen und Verhalten gegen Diastas von einander verschieden waren. Das Dextrin, welches durch Malz erhalten war, wurde durch dieses Ferment nicht mehr angegriffen, während das Dextrin, welches durch Kochen mit Säure bereitet war, durch Behandlung mit Diastas eine nicht unbedeutende Menge Zuckers lieferte.

Diese Angabe, welche der Eine von uns bereits vor mehreren Jahren gemacht, hat eine Bestätigung durch Bondonneau,¹⁾ welcher drei verschiedene Dextrine dargestellt, gefunden, befindet sich aber im Widerspruch mit den Angaben O. Sullivan's, welcher behauptet, dass bei geringer Einwirkung von Diastas oder verdünnter Schwefelsäure nur ein und dasselbe Dextrin mit einem specifischen Drehungsvermögen von $[\alpha] = + 204^{\circ}$ entstände. Dieses Dextrin, welches mit der Stärke isomer sei, verwandele sich bei längerer Einwirkung in Maltose nach folgender Gleichung: $C_{12} H_{20} O_{10} + H_2O = C_{12} H_{22} O_{11}$. Als Stütze für seine Annahme führt O. Sullivan einen Versuch an, bei dem er aus Stärke durch Diastase eine Substanz erhalten, welche 65 reducirt, d. h. als wenn sie 65% Traubenzucker enthalten habe, und da er nun gefunden, dass das Reductionsvermögen der Maltose 65—66% beträgt, so glaubte er, dass sämtliche Stärke eine Umwandlung in Maltose erfahren habe. Ehe wir beweisen, dass der Stärke keine so einfache Formel, wie O. Sullivan meint, zukommt, wollen wir hier anführen, dass der Eine von uns bereits vor 20 Jahren mit Malz aus Stärke ein durch Diastas unangreifbares Dextrin bekommen hat. Diese Thatsache hat auch später wiederholt ihre Bestätigung gefunden, nur sind die Ansichten verschieden, in welcher Menge das Dextrin bei diesem Prozesse auftrete.

¹⁾ Bull. Soc. chim. 1875.

Nach Payen entsteht aus Stärkemehl mittelst Diastase rasch bis zu 50 Procent Glucose, mit dem steigenden Gehalt an Zucker geht die Umwandlung des Dextrins langsamer; wird durch Gährung der Zucker fortgenommen, so geht jetzt allmählig fast alles Dextrin in Zucker über. Wir haben aber bereits in einem früheren Aufsätze gezeigt, dass in einem Gemische von Stärke und Zucker die Stärke durch Diastase ebenso rasch umgewandelt wird, (d. h. bis Jod keine Färbung mehr verursacht) als wenn sie rein gewesen wäre; aber von diesem Momente an schien die Anwesenheit von Zucker die weitere Umwandlung der Stärke zu verlangsamen. Neue Versuche von uns haben das letztere nicht bestätigen können; sie zeigen, dass die Ueberführung von Stärke in Zucker durch Diastase bei einem gewissen Punkte angelangt allerdings aufhört, aber nicht weil der gebildete Zucker hinderlich wirkt, sondern weil der nicht angegriffene Theil (Dextrin) durch Diastase auch nach Entfernung des Zuckers überhaupt nicht saccharificirt werden kann. Hier folgt nun als Beweis ein Versuch: Wir nahmen 200 Gr. Stärke, erwärmten sie mit 2 Liter Wasser bis auf 70° und fügten nun, während wir die Flüssigkeit bei dieser Temperatur hielten, Diastase so lange hinzu, bis die Stärke vollends gelöst war und sich mit Jod keine Färbung mehr ergab, dann zerstörten wir durch Kochen das Ferment. Verfährt man auf diese Weise, so scheint es, als wenn in dem Augenblicke, wo die Lösung gegen Jod ein negatives Verhalten zeigt, nach der Reduction der vierte Theil der angewandten Stärke Zucker geworden sei. Die Flüssigkeit wurde nun filtrirt und mit Hefe versetzt. Nach Beendigung der Gährung wurde die eingedampfte Flüssigkeit mit 70° Alkohol aufgenommen und mit absolutem Alkohol versetzt. Das Dextrin, welches hierbei niedertief, wurde bei 110° getrocknet. Dieses Dextrin, welches sich mit Jod nicht färbt, wollen wir mit Brücke Achroodextrin nennen und es mit Nr. I bezeichnen.

In einem zweiten Versuche setzten wir in der Kälte Diastase zur Stärkemehlhaltigen Flüssigkeit, erwärmten einen Augenblick bis 76° und dann bei 50—60° eine Stunde lang.

Die Lösung zeigte ein Reductionsvermögen, welches einer Traubenzuckerbildung von 45 % entsprach. Die Umwandlung ist demnach hier bedeutend grösser. Das hierbei ähnlich, wie im vorhergehenden Versuche gewonnene Dextrin bezeichnen wir mit Achroodextrin II.

In einem dritten Versuche verfahren wir gerade so, wie im zweiten; nur mit der Modification, dass wir die doppelte Menge Diastas hinzusetzten. Hierbei erhielten wir eine Reduction, welche 47 % Zucker entsprach. Nun setzten wir zur Flüssigkeit eine neue Menge Diastase und 20 % Alkohol (um die Fäulniss zu verhindern). Nach 5 Tagen zeigte sich ein Reductionsvermögen, welches 52 Procent Zucker entsprach, und lieferte uns ein Dextrin, welches wir bezeichnen Achroodextrin III.

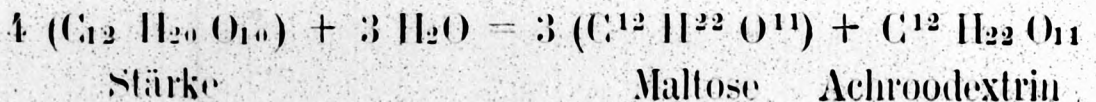
Sämmtliche drei Dextrine zeigten das nämliche Reductionsvermögen, sie reducirten 12, d. h. ein Gramm Dextrin reducirte so viel wie 0,12 Gr. Traubenzucker; dagegen unterschieden sie sich unter Anderem durch ihr Rotationsvermögen.

$$\begin{aligned} \text{Dextrin I} & - \alpha] = + 210^{\circ} \\ \text{,, II} & - \alpha] = + 199^{\circ} \\ \text{,, III} & - \alpha] = + 190^{\circ} \end{aligned}$$

Nun wurden von diesen drei Dextrinen je 4 Gr. in 100 Cbc. Wasser gelöst und nach Zusatz von 0,1 Gr. Diastase eine Stunde lang bei 50–60° erwärmt. (20 Gr. Stärke büssen durch 0,1 Gr. Diastas ihr Verhalten, gegen Jöd ein.) Die drei Lösungen wurden nach dem Erhitzen auf 100° mit dem Polarimeter und alkalischer Kupferlösung geprüft. Dextrin III war unverändert geblieben. Dextrin II besass jetzt ein Drehungsvermögen von $\alpha] = + 168$ anstatt $\alpha] = + 199$, welches es ursprünglich hatte. Das Reductionsvermögen war von 12 auf 20 gestiegen. Dextrin I drehte jetzt anstatt 210° nur 159° und reducirte statt 12 jetzt 36,5. Die drei Lösungen wurden mit Hefe versetzt; die I. Lösung begann bald energisch zu gähren, die II. gährte nur wenig und die III. gar nicht. Wir können demnach behaupten, dass es drei, mindestens aber sicher zwei verschiedene Dextrine gibt.

welche gegen Jod ein negatives Verhalten zeigen. Das eine, welches wir Achroodextrin α nennen, hat ein Drehungsvermögen von $[\alpha] = + 210$, ein Reduktionsvermögen von 12 und wird leicht, wenn auch schwieriger wie Amylum, von Diastase angegriffen; das andere, welches wir Achroodextrin β nennen, hat ein Drehungsvermögen von $[\alpha] = + 190$, ein Reduktionsvermögen von 12 und wird von Diastase nicht verändert. Diese beiden Dextrine finden sich auch im Biere, und zwar Dextrin α in dem Bier, welches aus stark geröstetem und Dextrin β in dem Bier, welches aus schwach geröstetem Malz bereitet wird. In Uebereinstimmung hiermit besitzt das Bier, welches Dextrin α enthält, weniger Alkohol und mehr Extractivstoffe, wie das Bier, worin Dextrin β ist. Der Nachweis, ob ein Bier Dextrin α oder β enthält, gelingt leicht dadurch, dass man Diastase zufügt und sieht, ob das Reduktionsvermögen nach einiger Zeit zugenommen hat oder nicht. —

Wiederholt haben wir versucht, die Mengenverhältnisse des Dextrin β , welches nach der Gährung zurückbleibt, festzustellen, und sind wir hierbei zu dem Resultate gekommen, dass von bei 110° getrockneter Stärke ungefähr der vierte Theil des Gewichtes als Dextrin übrig bleibt. Diese Angabe findet auch ihre Stütze in der Menge des Alkohols, welche gebildet wurde; sie betrug nämlich 38 bis 39 % für 100 Stärke, d. h. drei Viertel von der Menge, welche die Stärke hätte geben sollen, wenn sie völlig vergährt wäre; denn 100 Gr. Stärke liefern bei völliger Gährung 52 % Alkohol. Wir glaubten nun Anfangs, die Zersetzung der Stärke durch folgende Gleichung ausdrücken zu können:



Bevor wir aber diese Schlussfolgerungen als sicher hinstellen wollten, forschten wir nach, ob nicht bei längerer Einwirkung von Diastase ein besonderes Dextrin auftrete. Zu diesem Zwecke wurden 100 Gr. Stärke mit 800 Cbc. Wasser und einer Portion Diastase erwärmt und mit 200 Cbc. Alkohol versetzt, um etwaige Fäulniss zu

verhindern. Die Lösung zeigte im 220 Mm. langen Rohr des Soleil-Dubosc'schen Saccharimeters + 134. Die Lösung wurde alsdann, in einer Flasche wohl verkorkt, im Laboratorium während eines Jahres sich selbst überlassen, nur wurde nach Verlauf von 3 und 6 Monaten eine neue Portion Diastase hinzugefügt. Nach 3 Monaten drehte die Lösung 115, nach 6 Monaten 110 und nach 12 Monaten + 97.

Wir vermutheten nun, es sei nach Verlauf dieser Zeit sämmtliche Stärke zum Theil in Maltose, zum Theil in Glucose übergeführt worden. Allein diese Vermuthung erwies sich als unrichtig. Wir konnten nämlich durch die früher angegebene Methode ausser Maltose und Traubenzucker nach Vergärung noch Dextrin nachweisen. Dieses Dextrin, welches wir mit dem Namen Dextrin γ belegen, drehte $\alpha + 150^\circ$ und hatte ein Reductionsvermögen von 28. Das Dextrin γ hat demnach dasselbe Rotationsvermögen wie Maltose, reducirt aber nur ungefähr halb so viel. Dieses Dextrin, welches mit Hefe keine Spur Kohlensäure oder Alkohol bildet, macht es unzweifelhaft dass es ein reducirendes Dextrin gibt, welches vielfach gelehnet wird, indem die fragliche Reduction des Dextrins von beigemengtem Zucker herrühren soll; dies ist aber hier unmöglich, denn sonst hätte die Hälfte des Dextrins aus Maltose bestanden, welche durch Gärung hätte leicht nachgewiesen werden können. Dass die Reduction den von uns dargestellten Dextrinen als solchen zukommt, geht auch daraus hervor, dass wir durch wiederholtes Auflösen des Dextrins in Wasser und wiederholte Fällung mit Alkohol stets eine reducirende Substanz erhielten, welche mit Hefe keine Gärung einging. Unsere Angabe hat durch W. Nägeli¹⁾ eine Bestätigung erfahren. Dieser Forscher hat nämlich mitgetheilt, dass lösliche Stärke, welche er Amylodextrin nennt und von dem Einen von uns zuerst gefunden wurde, alkalische Kupferlösung entfärbt. Da aber die lösliche Stärke in kaltem Wasser unlöslich ist, so kann sie so durch Auswaschen leicht von beigemengtem Zucker getrennt werden.

Dextrin γ kann aber auch einfacher und rascher ges-

¹⁾ Beiträge zur Kenntniss der Stärkegruppe, 1874.

wonnen werden. Die beste Methode besteht darin, dass Stärke mit 2 % Schwefelsäure so lange erwärmt wird, bis Alkohol in der Lösung keine Fällung mehr hervorruft. Nach Neutralisirung mit kohlensaurem Baryt und Beendigung der Gährung bleibt Dextrin γ übrig. Man kann dieses Dextrin auch aus Stärke durch gleichzeitige Einwirkung von Hefe und Diastase erhalten. Nur muss die angewandte Menge des Fermentes gering sein, sonst bekommt man keinen nennenswerthen Rückstand, wie dies aus Folgendem sich ergibt. Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Dextrin γ durch ein Gemisch von 2 Gr. Hefe und 0,2 % Diastase nicht verändert wird, glaubten wir hierdurch die Menge des Dextrin γ , welche sich bei der Saccharification bildet, bestimmen zu können. Deshalb wurden 8 Gr. lösliche Stärke bei 110° getrocknet, in 200 Cbc. warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit 0,2 Gr. Diastase und 2 Gr. Hefe versetzt.

Als die Gährung aufhörte, untersuchten wir die Flüssigkeit im Polarimeter und konnten keine deutliche Drehung wahrnehmen. Der Rückstand, welcher mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurde, wog getrocknet nur 0,4 Gr., d. h. $\frac{1}{20}$ der verarbeiteten Stärke. Durch Destillation erhielten wir 3,93 Gr. Alkohol oder 49,1 %. Nehmen wir an, dass der 0,4 Gr. betragende Rückstand sich auch noch in Zucker umgewandelt und vergährt habe, so würden wir 52 % Alkohol erhalten, welche Zahl gut übereinstimmt mit der Menge, welche Pasteur aus Rohrzucker bekommen hat.

Wir haben uns überzeugt, dass dieses Dextrin γ beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker übergeht, ohne dass hierbei ein neues Dextrin auftritt; man könnte es also auch End-Dextrin nennen.

Zum Schluss wollen wir nun die Körper, welche aus Amylum durch Diastase oder verdünnte Schwefelsäure entstehen, kurz aufzählen.

1. Lösliche Stärke.

Dieselbe wurde von dem Einen ¹⁾ von uns zuerst in reinem Zustande dargestellt. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser,

¹⁾ Comp. rend. p. 1267, 1869. Ann. de chim. et de phys., 1874.

löslich aber in warmem Wasser von $50-60^{\circ}$, färbt sich in wässriger Lösung mit Jod weinroth, in trockenem Zustande blau, und mit einem Ueberschuss von Jod in der Luft getrocknet violett, gelb oder braun. Ihr spezifisches Rotationsvermögen ist $[\alpha] = + 218^{\circ}$ und ihr Reductionsvermögen 6.

II. Erythroextrin.

Diese Substanz wurde von Brücke so genannt wegen der Rothfärbung, die sie mit Jod erzeugt, und unterscheidet sich von löslicher Stärke dadurch, dass sie in kaltem Wasser löslich ist, nicht aus Körnern besteht und sich trocken oder gelöst mit Jod nur roth färbt. Bis jetzt gelang es uns nicht, Erythroextrin rein zu gewinnen. Lösliche Stärke und Erythroextrin werden durch wenig Diastase sehr leicht angegriffen.

III. Achrooextrin α

färbt sich mit Jod nicht, hat ein Drehungsvermögen von $[\alpha] + 210^{\circ}$, ein Reductionsvermögen von 12, und wird durch Diastase weniger leicht in Zucker übergeführt, als Stärke und Erythroextrin.

IV. Achrooextrin β

hat ein Drehungsvermögen von $[\alpha] = + 190^{\circ}$, ein Reductionsvermögen von 12 und wird durch Diastase nicht verändert.

V. Achrooextrin γ

besitzt ein Rotationsvermögen von $[\alpha] = + 150^{\circ}$, ein Reductionsvermögen von 28 und erleidet durch Diastase keine Umwandlung.

VI. Maltose

hat die Formel $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2O$, dreht $[\alpha] = + 150^{\circ}$, reducirt 66, gährt und wird durch Diastase nicht angegriffen.

VII. Traubenzucker

hat die Formel $C_6 H_{12} O_6 + H_2O$, ein Drehungsvermögen von $[\alpha] = + 56^{\circ}$, reducirt 100 und ist gährungsfähig.

Die Angaben, welche wir hier für das Drehungs- und Reductionsvermögen der Dextrine mitgetheilt, sind nur annähernde, da die Dextrine nicht krystallisiren und bis jetzt nicht ganz rein gewonnen werden können. Aber sie zeigen, dass das Drehungsvermögen der Dextrine mit dem Fortschreiten der Verzuckerung abnimmt, dagegen das Reductionsvermögen zunimmt.

