

Dextrin aus Traubenzucker.

Von F. Musculus und Arthur Meyer.

(Der Redaction zugegangen am 1. Februar 1881).

Gautier stellte einen Körper aus Traubenzucker her, den er zu den Isomeren des Rohrzuckers rechnet. Einer von uns hatte schon früher (Musculus, Bulletin de la Société chimique 1872, II. p. 67) einen ähnlichen Körper aus Traubenzucker, durch Behandlung des letzteren mit Schwefelsäure, erhalten und die Methode seiner Darstellung und seine Eigenschaften kurz beschrieben. Die Resultate Gautier's (Bull. de la Soc. chim. 1874 II., p. 145) veranlassten uns, diesen von Musculus entdeckten Körper nochmals darzustellen und zu untersuchen, ob man wirklich berechtigt sei, denselben in die Reihe der Dextrine zu stellen.

Zur Darstellung der fraglichen Verbindung wurden 20 gr. völlig reiner Traubenzucker im Chlorcalciumbade geschmolzen, dann auf 20° C. abgekühlt und nach und nach (in 4—5 Portionen) 30 gr. englische Schwefelsäure hinzugefügt, so dass sich die Masse auf 60 C° erhitzte und sich bräunte. Hierauf wurden sogleich etwa 800 gr. absoluter Alkohol hinzugefügt, die Lösung sofort von dem entstehenden geringen Niederschlage abfiltrirt und etwa 8 Tage bei Seite gestellt.

Das sich abscheidende weisse Pulver wurde auf ein Filter gebracht, ein paar Mal mit absolutem Alkohol gewaschen und dann in einem Kolben am Rückflusskühler mit 300 gr. Alkohol ausgekocht. Das Abfiltriren und Auskochen wurde noch zweimal wiederholt, dann die Substanz unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Wir erhielten so 50% eines rein weissen, amorphen, zarten, hygroscopischen Pulvers, welches jedoch in mässig trockener Luft nur sehr langsam zerfloss, im offenen Gefässe tagelang pulverförmig blieb.

Bei öfterem Auskochen erhielten wir eine geringere Ausbeute als 50%, da die Substanz in kochendem Alkohol etwas löslich ist.

In dem Alkohole, in welchem die Fällung stattfand, ist die andere Hälfte des Traubenzuckers jedenfalls in Verbindung mit der Schwefelsäure enthalten, da auch durch Zusatz von viel Aether zu der Mutterlauge nur ein sehr geringer, stark schwefelsäurehaltiger Niederschlag entstand, welcher in heissem absolutem Alkohol leicht löslich war.

Unser Hauptprodukt hielt auch nach monatelangem Trocknen über Schwefelsäure noch Alkohol zurück.

Wasser trieb letzteren sofort aus.

Wir lösten 10 gr. der Substanz in Wasser, destillirten dasselbe ab und konnten im Destillate 9% der angewandten Substanz an Alkohol durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und durch Anstellung der qualitativen Proben nachweisen.

Wurde die Substanz bei 110° so lange erhitzt, bis ihr Gewicht nicht mehr abnahm, so konnte kein Alkohol aus ihr durch Destillation erhalten werden. Die Elementaranalyse der so behandelten Substanz ergab folgende Procentzahlen für Wasserstoff und Kohlenstoff:

45,78 C.

6,2 H

Die erhitzte Substanz war sehr hygroscopisch und ballte sich ziemlich schnell, auch in relativ trockener Luft, zusammen. In feuchter Luft zerfloss sie sehr bald. Liessen wir etwa 0,1 gr. der Masse zerfliessen und dann im Vacuum über Schwefelsäure trocken werden, so erhielten wir eine gummiartige, amorphe, durchsichtige Masse, welche um 4,2 Procent schwerer geworden war als die Muttersubstanz.

Einen ebensolchen gummiartigen Körper konnten wir auch direct erhalten, wenn wir die nach der Destillation der

ursprünglichen, alkoholhaltigen Substanz mit Wasser zurückbleibende Flüssigkeit über Schwefelsäure verdampfen liessen. Die Elementaranalyse dieses gummiartigen Körpers ergab (bei 100° getrocknet) bei einer Portion

$$\begin{array}{l} C = 44,69 \quad \text{und} \quad C = 44,71 \\ H = 6,5 \quad \quad \quad H = 6,3. \end{array}$$

Die Analyse einer aus einer anderen Portion desselben Traubenzuckers hergestellten, etwas lange getrockneten Substanz lieferte die Zahlen:

$$\begin{array}{l} C = 46,3 \\ H = 6,33. \end{array}$$

Die Substanz war in Wasser leicht zu einer fade schmeckenden, klebenden Flüssigkeit löslich. Durch Jod wurde die Flüssigkeit nicht gefärbt. Durch Alkohol liess sich die Substanz in weissen Flocken aus der wässerigen Lösung ausfällen.

Das Reduktionsvermögen der wässerigen Lösung gegen Fehling'sche Lösung verhielt sich zu dem des Traubenzuckers wie

$$3,2 : 100.$$

Die Substanz drehte rechts. Die Zahl für die Molekularrotation der Substanz schwankte bei den verschiedenen Producten zwischen

$$\alpha) = + 131 \text{ und } + 134.$$

Durch Hefe war der Körper nicht in Gährung zu versetzen;

Diastase griff ihn nicht an.

Durch mehrstündiges Kochen einer 4procentigen Lösung des Körpers mit 4% Schwefelsäure wurde derselbe vollständig in leicht krystallisirbaren Traubenzucker verwandelt.

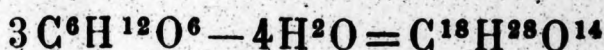
Wurden 5 gr. des Körpers in 100 gr. Wasser gelöst in das obere Gefäss eines Graham'schen Dialysators gebracht, in dessen unterem Gefässe sich 1000 gr. Wasser befanden, getrennt von der oberen Flüssigkeit durch eine kreisförmige, 0,2 dcm. im Durchmesser haltende Pergamentpapiermembran, und wurde der so beschickte Apparat 24 Stunden bei einer Temperatur von 3—5° C. (in einem Eisschranke, welcher in

einem Eiskeller stand) stehen gelassen, so fanden wir nach dieser Zeit im unteren Gefäße nur 0,54 gr. des Körpers. Unter ganz gleichen Verhältnissen diffundirten die in der ersten Zahlenreihe der folgenden Tabelle angegebenen Mengen der bezeichneten Zuckerarten und Dextrine.

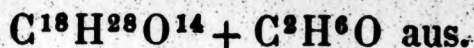
Dextrose ($C^6H^{12}O^6 + H^2O$)	— 3,89 gr.	= 100
Lactose	— 3,75 »	= 96
Laevulose (aus Inulin)	— 3,50 »	= 90
Sacharose	— 3,19 »	= 82
Milchzucker ($C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$)	— 3,07 »	= 77
Maltose ¹⁾	— 2,49 »	= 64
Dextrin (aus Dextrose)	— 0,54 »	= 14
Dextrin γ (Musculus)	— 0,32 »	= 7
Dextrin α (Musculus)	— 0,04 »	= 1

Berücksichtigt man, dass alle Analysen und Versuche mit amorphen, sehr hygroscopischen und durch Wärme leicht zersetzbaren Substanzen angestellt werden mussten, so wird es wohl nicht zu gewagt erscheinen, wenn wir aus den oben mitgetheilten Resultaten der Versuche die folgenden theoretischen Schlüsse ableiten.

Dem Traubenzucker wird bei der angegebenen Behandlung unter Mitwirkung des Alkohols von der Schwefelsäure Wasser entzogen und zwar 3 Molekülen Traubenzucker 4 Moleküle Wasser.



Es tritt aber zugleich 1 Molekül Alkohol in die Verbindung ein, und es fällt deshalb als weisses Pulver ein Körper von der Zusammensetzung



Diese Verbindung müsste 8,9% Alkohol enthalten, und wir fanden 9%.

Wird die Substanz erhitzt, so entweicht Alkohol.

Wir fanden, dass 8,7% Verlust beim Erhitzen der Substanz eintrat.

¹⁾ Die Annahme Seegen's (Pflüger's Archiv 1880, S. 211), dass Traubenzucker ebenso rasch wie Maltose dialysirt, ist also nicht richtig.

Der dann zurückbleibende Körper müsste unnn $C^{18}H^{28}O^{14}$ zusammengesetzt sein. Dieser Formel entspräche die procentische Zusammensetzung

C — 45,96	wir fanden	C — 45,2
H — 5,98		H — 6,37
O — 48,06		O — 48,43.

Bei Wasseraufnahme müsste das Anhydrid wieder übergehen in einen Körper der Zusammensetzung $C^{18}H^{30}O^{15}$.

Die procentische Zusammensetzung desselben wäre:

C — 44,44	wir fanden	C — 44,69
H — 6,17		H — 6,5
O — 49,39		O — 48,81.

Der letzterwähnte Körper hatte durchaus die physikalischen Eigenschaften der Dextrine, sogar ihr geringes Diffusionsvermögen war ihm eigen; er ist also zu den Dextrinen zu rechnen, und es geht aus der Untersuchung hervor, dass ihm mindestens das Molekulargewicht 486 zukommt.