

## Verhalten des Emulsins in Gegenwart von Pyridin.

Von

Dr. Géza Zemplén.

---

(Aus dem chemischen Institut der Hochschule für Forstwesen Selmeczbánya.)

(Der Redaktion zugegangen am 17. Mai 1913.)

---

In neuerer Zeit wurde die Wirkung des Emulsins auch in nicht wässerigen Lösungen festgestellt. Bourquelot<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter benutzten diese Beobachtung zu einer bequemen Methode der Glukosiddarstellung. Sie ist einstweilen für die Synthese der Alkoholglukoside ausgearbeitet. Die schönen Resultate, die die Auffindung der neuen Methode schon bisher brachte, eröffnen neue Perspektiven in der Chemie der Enzyme.

Unter anderem darf man hoffen, in geeigneten Lösungsmitteln noch manche synthetische Wirkungen des Emulsins beobachten und verwerten zu können. Deshalb unternahm ich die Untersuchung der Emulsinwirkung in Gegenwart von Pyridin. Letzteres ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel der meisten Glukoside und von vielen Zucker, sodaß Pyridin ein sehr geeignetes Milieu für Enzymwirkungen in Aussicht zu nehmen wäre, falls seine Gegenwart das Enzym nicht starkt schädigt.

Als Versuchssubstrate wählte ich drei Glukoside: Coniferin, Salicin und Amygdalin. Diese Substanzen erlauben, daß

---

<sup>1)</sup> Bourquelot u. Bridel, Journal de pharmacie et de chimie [7], Bd. 3, S. 534; Bd. 4, S. 385 (1911); Bd. 5, S. 388 (1912). — Comptes rendus, Bd. 154, S. 1375, 1378 (1912); Bd. 154, S. 1737—1739 (1912); Bd. 155, S. 319 (1912). — Bourquelot, La synthèse des Glucosides à l'aide de l'Emulsin, Paris 1912.

man die Wirkung des Emulsins mit Hilfe des Polarisationsapparates optisch verfolgt, und so ist man bequem imstande, durch die Beobachtung der Drehungsänderung des Reaktionsgemisches auf die stattfindenden Umwandlungen zu schließen. Die optische Verfolgung enzymatischer Prozesse wurde schon wiederholt mit sehr guten Resultaten von Abderhalden und von Bourquelot angewendet.

Jedes der oben erwähnten Glukoside wird in wässriger Lösung von Emulsin leicht gespalten. In Gegenwart von kleineren Pyridinkonzentrationen vollzieht sich ebenfalls die Hydrolyse, obschon der Vorgang langsamer ist, als in rein wässriger Lösung. In Gegenwart von 12% Pyridin ist die Emulsinwirkung noch deutlich zu erkennen. Oberhalb dieser Konzentration beginnt eine stärkere Hemmung der Hydrolyse. In Reaktionsgemischen, die 20% Pyridin enthielten, war in keinem Falle mehr eine Hydrolyse der Glukoside nachweisbar.

Da 10% und noch viel weniger Pyridin genügen, um die Löslichkeit sehr vieler Glukoside beträchtlich zu erhöhen, so darf man hoffen, in Gegenwart von Emulsin vielleicht die Hydrolyse von sehr schwerlöslichen Glukosiden beobachten zu können. Bedenkt man außerdem, daß bei synthetischen Emulsinwirkungen, z. B. im Falle der Hefenmaltase<sup>1)</sup> die optimale Alkoholkonzentration gegen 30% liegt, so ist es möglich, daß 15—16% Pyridin genügen, um synthetische Wirkungen hervorrufen zu können.

Aus den Versuchsergebnissen sei noch hervorgehoben, daß bei der Hydrolyse des Amygdalins durch Emulsin sich in Gegenwart von Pyridin noch eine andere Umwandlung des Amygdalins vollzieht. Während das Drehungsvermögen des Glukosids in wässriger Lösung konstant ist, zeigt die Lösung in Gegenwart von Pyridin eine Mutarotation, die bei der Versuchstemperatur von 32° nach 48 Stunden zu einem konstanten höheren Drehungsvermögen führt. Die Drehungsänderungen stimmen sehr gut auf die Umwandlung des Amygdalins in Isoamygdalin.

---

<sup>1)</sup> Em. Bourquelot und M. Bridel, Comptes rendus, Bd. 156, S. 168—170 (1913).

### Experimenteller Teil.

Wechselnde Glukosidmengen wurden in Wasser, das wachsende Mengen Pyridin enthielt, gelöst, in Gegenwart von Emulsin bei 32° stehen gelassen, und das Drehungsvermögen des Reaktionsgemisches verfolgt. Wird ein reines Emulsinpräparat benutzt, so kann man durch einfache Filtration vollkommen klare und gut polarisierbare Lösungen erhalten. Ich zog diese direkte Polarisation derjenigen der mit Bleiessig geklärten Lösungen vor, da in Gegenwart von Pyridin mit Bleiessig schlecht zu klärende und schlecht zu filtrierende Flüssigkeiten entstehen. Da aber Emulsin sowohl in Wasser als auch in wässerigen Pyridinlösungen ein deutliches Drehungsvermögen besitzt, so habe ich letzteres direkt ermittelt. 0,4 g Emulsin in 50 ccm Wasser suspendiert drehten nach 24 stündigem Verweilen bei 32° in Gegenwart von 1 ccm Toluol — 0,7 Skalenteile des Saccharinmeters nach links im 1 dm-Rohr. Dieselbe Menge Emulsin drehte in 40 ccm Wasser 10 ccm Pyridin suspendiert nach 24 Stunden — 0,5 Skalenteile nach links. Diese Werte wurden bei der Angabe «des korrigierten Drehungswinkels» berücksichtigt.

Kennt man das Drehungsvermögen des Glukosids und dasjenige der Spaltungsprodukte, so kann man leicht das Drehungsvermögen der Lösungen nach der Hydrolyse durch einfache Rechnung ermitteln. Die berechneten Werte zeigten im Falle von Coniferin und Amygdalin eine genügende Übereinstimmung mit den gefundenen Drehungen. Beim Salicin wurde ein höheres Drehungsvermögen gefunden, als es die Theorie verlangt. Einstweilen bin ich nicht in der Lage, die Begründung dieser Tatsache aufzuklären. Da ich übrigens nur den Grad der Hydrolyse von Lösungen verschiedenen Pyridin gehaltes erfahren wollte, so nahm ich an, daß die bei den wässerigen Lösungen beobachteten Drehungswerte einer Glukosidhydrolyse von 100% entsprechen, und verglich die übrigen Hydrolysen mit derjenigen der wässerigen Lösung. Bei Amygdalin entsprechen diese relative Zahlen nicht der Wirklichkeit. Hier setzt sich die beobachtete Drehung aus der Zusammen-

wirkung von zwei Vorgängen: Hydrolyse und Umwandlung in Isoamygdalin zusammen. Die Beobachtung des Drehungsvermögens allein gibt keine Aufklärung dafür: wieviel des Drehungsvermögens dem ersten und wieviel dem zweiten Vorgange entspricht. Es ist interessant, daß die Gegenwart des Emulsins die Umwandlung des Amygdalins in Isoamygdalin bedeutend verlangsamt.

### Versuche mit Coniferin.

Molekulargewicht berechnet für:  $C_6H_{22}O_8 + 2H_2O = 378,21$ ; für die wasserfreie Substanz: 342,18. Nach der Hydrolyse entstehen 180,10 d-Glukose. Zur Ermittlung des Drehungsvermögens des benutzten Präparates dienten folgende Bestimmungen:

0,3965 g Substanz (auf wasserfreie Substanz berechnet: 0,3587 g) in Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 85,0071; spezifisches Gewicht 1,001; drehte Natriumlicht im 2 dm-Rohr bei 20°, — 0,60° nach links; mithin:

$[\alpha]_D^{20} = -64,05^\circ$  in Wasser für die krystallwasserhaltige Substanz,

$[\alpha]_D^{20} = -70,08^\circ$  in Wasser für die wasserfreie Substanz berechnet.

Der in der Literatur befindliche Wert für Coniferin ist  $[\alpha]_D^{20} = -66,9^\circ$  für die wasserfreie Substanz.<sup>1)</sup>

Das Verhältnis des Drehungsvermögens der Flüssigkeit vor und nach der Hydrolyse in wässriger Lösung, berechnet nach dem Drehungsvermögen des von mir benutzten Präparates, war:

$$- 2,42^\circ \longrightarrow + 0,945^\circ.$$

Ferner bestimmte ich das Drehungsvermögen des Coniferins in Gegenwart von Pyridin und in reiner Pyridinlösung mit folgendem Resultate:

1,6869 g Substanz (darin 1,526 g wasserfreies Coniferin) in 40 ccm Wasser und 10 ccm Pyridin gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 50,6274 g; spezifisches Gewicht 1,008; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr bei 20°, — 2,04° nach links; mithin:

$[\alpha]_D^{20} = -60,74^\circ$  in wässriger Pyridinlösung für die krystallwasserhaltige Substanz,

<sup>1)</sup> Wegscheider, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 18, S. 1600 (1885).

$[\alpha]_D^{20} = -67,7^\circ$  in wässriger Pyridinlösung für die wasserfreie Substanz.

0,4750 g Substanz in Pyridin gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 32,146 g; spezifisches Gewicht 0,999; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr bei  $20^\circ$ ,  $-1,69^\circ$  nach links; mithin:

$[\alpha]_D^{20} = -36,86^\circ$  in Pyridin für die krystallwasserhaltige Substanz,

$[\alpha]_D^{20} = -40,75^\circ$  in Pyridin für die wasserfreie Substanz.

### Coniferin. I. Versuchsreihe.

Jede Probe enthält 1 g Coniferin, 50 ccm Lösungsmittel und 0,4 g Emulsin. — Die Kontrollproben wurden ohne Emulsin angesetzt; Probe Nr. 1 und 2 enthielten je 1 ccm Toluol.

Bezeichnung der Probe	Zusammensetzung des Lösungsmittels	Drehungswinkel						Grad der Hydrolyse in %
		vor der Hydrolyse	nach 24 Stund.	nach 72 Stund.	nach 9 Tagen	nach 11 Tagen	Enddrehung korrigiert	
1	Kontrollprobe 50 ccm Wasser	-3,15	-3,15	-3,15	-3,15	-3,15	-3,15	—
2	50 ccm Wasser	-3,15	+0,5	+0,7	+0,7	+0,7	+1,4	100
3	48 ccm Wasser + 2 ccm Pyridin	-3,2	-0,6	-0,3	-0,3	-0,3	+0,4	79
4	46 ccm Wasser + 4 ccm Pyridin	-3,25	-2,7	-2,4	-2,4	-2,4	-1,8	32
5	44 ccm Wasser + 6 ccm Pyridin	-3,35	-3,7	-3,7	-3,7	-3,7	-3,1	5,5
6	42 ccm Wasser + 8 ccm Pyridin	-3,4	-3,8	-3,8	-3,8	-3,8	-3,3	2
7	40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	-3,45	-3,95	-3,95	-3,95	-3,95	-3,45	0
8	Kontrollprobe 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	-3,45	-3,95	-3,45	-3,45	-3,45	-3,45	—

Der Drehungswinkel für Probe 1 ist aus den Daten einer verdünnten Lösung durch Rechnung ermittelt worden, da das Coniferin in Wasser nicht genügend löslich ist.

Der berechnete Wert für Probe 2 nach der Hydrolyse beträgt +1,55 Skalenteile, während der beobachtete Winkel +1,4 ist.

## Coniferin. II. Versuchsreihe.

Jede Probe enthielt 2 g Coniferin und 50 ccm des Lösungsmittels; außerdem wurde den Kontrollproben ausgenommen jeder Flüssigkeit 0,4 g Emulsin zugesetzt. — Probe Nr. 1 und 2 enthielten je 1 ccm Toluol.

Bezeichnung der Probe	Zusammensetzung des Lösungsmittels	Drehungswinkel						Grad der Hydrolyse in ‰
		vor der Hydrolyse	nach 24 Stund.	nach 72 Stund.	nach 9 Tagen	nach 11 Tagen	Enddrehung korrigiert	
1	Kontrollprobe 50 ccm Wasser	− 6,3	− 6,3	− 6,3	− 6,3	− 6,3	− 6,3	—
2	50 ccm Wasser	− 6,3	+ 2,0	+ 2,1	+ 2,2	+ 2,2	+ 2,2	100
3	48 ccm Wasser + 2 ccm Pyridin	− 6,4	− 1,8	− 1,8	− 1,8	− 1,8	− 1,1	62
4	46 ccm Wasser + 4 ccm Pyridin	− 6,55	− 5,3	− 5,3	− 5,2	− 5,2	− 4,6	47
5	44 ccm Wasser + 6 ccm Pyridin	− 6,65	− 6,7	− 6,7	− 6,7	− 6,7	− 6,1	6,5
6	42 ccm Wasser + 8 ccm Pyridin	− 6,8	− 7,1	− 7,1	− 7,2	− 7,2	− 6,7	1
7	40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	− 6,9	− 7,2	− 7,2	− 7,4	− 7,4	− 6,9	0
8	Kontrollprobe 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	− 6,9	− 6,9	− 6,9	− 6,9	− 6,9	− 6,9	—

Das Drehungsvermögen der Probe 1 wurde durch Rechnung aus den Daten einer verdünnten Lösung ermittelt.

Der berechnete Wert für die Drehung der Probe 2 nach der Hydrolyse beträgt + 2,46 Skalenteile, während der beobachtete Drehungswinkel + 2,2 ist.

## Versuche mit Salicin.

Molekulargewicht berechnet für  $C_{13}H_{18}O_{17} = 386,14$ .

Nach der Hydrolyse entstehen 180,10 d-Glukose.

Für die Feststellung des Drehungsvermögens des Präparates dienten folgende Bestimmungen:

1,8338 g Substanz in Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 51,324 g; spezifisches Gewicht 1,006; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr — 2,29° nach rechts; mithin:

$$[\alpha]_D^{20} = - 63,6^\circ \text{ in Wasser.}$$

Aus den Angaben der Literatur erwähne ich die Bestimmung von Wegscheider,<sup>1)</sup> der in wässriger Lösung  $[\alpha]_D^{20} = - 62,56^\circ$ ,

<sup>1)</sup> Wegscheider, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 18, S. 1600 (1885).

und von Bourquelot, <sup>1)</sup> der 64,9° angibt. Meine Werte liegen in der Mitte zwischen den Zahlen der beiden Autoren.

Das Verhältnis der Drehungsvermögen der Flüssigkeit vor und nach der Hydrolyse in wässriger Lösung, berechnet nach dem Drehungsvermögen des von mir benutzten Präparates, war:

$$- 2,46^{\circ} \longrightarrow + 0,945^{\circ}.$$

Ferner ermittelte ich das Drehungsvermögen des Salicins in wässrigem und in reinem Pyridin:

2,0965 g Salicin in 40 ccm Wasser und 10 ccm Pyridin gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 50,901 g; spez. Gewicht 1,01; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr bei 20°, - 2,06° nach links; mithin:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 49,5^{\circ} \text{ in wässriger Pyridinlösung.}$$

1,3885 g in Pyridin gelöst; Gesamtgewicht 44,6321 g; spezifisches Gewicht 0,997; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr bei 20°, - 0,63° nach links; mithin:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 20,3^{\circ} \text{ in Pyridin.}$$

### Salicin. I. Versuchsreihe.

Jede Probe enthielt 1 g Salicin und 50 ccm Lösungsmittel. Außer den Kontrollproben wurde jeder Flüssigkeit 0,4 g Emulsin zugesetzt. — Probe Nr. 1 und 2 enthielten je 1 ccm Toluol.

Bezeichnung der Probe	Zusammensetzung des Lösungsmittels	Drehungswinkel					Grad der Hydrolyse in %
		vor der Hydrolyse	nach 18 Stund.	nach 89 Stund.	nach 185 Stund.	korrigierter	
1	Kontrollprobe: 50 ccm Wasser	- 3,6	- 3,6	- 3,6	- 3,6	- 3,6	—
2	50 ccm Wasser	- 3,6	+ 1,2	+ 1,2	+ 1,2	+ 1,9	100
3	48 ccm Wasser + 2 ccm Pyridin	- 3,4	+ 0,6	+ 1,0	+ 1,0	+ 1,7	93
4	46 » » + 4 » »	- 3,3	- 2,2	- 1,8	- 1,8	- 1,2	38
5	44 » » + 6 » »	- 3,1	- 3,1	- 3,0	- 3,0	- 2,4	13
6	42 » » + 8 » »	- 2,9	- 3,3	- 3,3	- 3,3	- 2,8	1,8
7	40 » » + 10 » »	- 2,8	- 3,3	- 3,3	- 3,3	- 2,8	0
8	Kontrollprobe 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	- 2,8	- 2,8	- 2,8	- 2,8	- 2,8	—

Die Probe Nr. 2 nahm eine rötlichgelbe Färbung auf, die übrigen Proben waren je nach dem Grad der Hydrolyse stufenweise heller gefärbt.

Der berechnete Wert für die Drehung der Probe 2 nach der Hydrolyse beträgt + 1,4 Skalenteile, während der beobachtete Drehungswinkel + 1,9 ist.

<sup>1)</sup> Em. Bourquelot, Journal de pharmacie et de chimie [7], Bd. 2. S. 241—248 (1910).

## Salicin. II. Versuchsreihe.

Jede Probe enthielt 2 g Salicin und 50 ccm Lösungsmittel. — Außer den Kontrollproben wurde jeder Flüssigkeit 0,4 g Emulsin zugesetzt. — Probe Nr. 1 und 2 enthielten je 1 ccm Toluol.

Bezeichnung der Probe	Zusammensetzung des Lösungsmittels	Drehungswinkel						Grad der Hydrolyse in %
		vor der Hydrolyse	nach 20 Stund.	nach 69 Stund.	nach 8 Tagen	nach 10 Tagen	Enddrehung korrigiert	
1	Kontrollprobe 50 ccm Wasser	- 7,1	- 7,1	- 7,1	- 7,1	- 7,1	- 7,1	—
2	50 ccm Wasser	- 7,1	+ 3,0	+ 3,0	+ 3,0	+ 3,0	+ 3,7	100
3	48 ccm Wasser + 2 ccm Pyridin	- 6,7	- 0,35	+ 1,2	+ 1,7	+ 1,7	+ 2,6	87
4	46 ccm Wasser + 4 ccm Pyridin	- 6,4	- 3,6	- 2,7	- 2,4	- 2,4	- 1,8	42,5
5	44 ccm Wasser + 6 ccm Pyridin	- 6,1	- 5,6	- 5,5	- 5,5	- 5,5	- 4,9	11
6	42 ccm Wasser + 8 ccm Pyridin	- 5,8	- 5,9	- 5,9	- 5,9	- 5,9	- 5,4	3,5
7	40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	- 5,5	- 6,0	- 6,0	- 6,0	- 6,0	- 5,5	0
8	Kontrollprobe 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	- 5,5	- 5,5	- 5,5	- 5,5	- 5,5	- 5,5	—

Die zweite Probe war nach der Hydrolyse braungelb gefärbt, die übrigen Proben nach und nach heller.

Der berechnete Wert für die Drehung der Proben 2 nach der Hydrolyse beträgt + 2,7 Skalenteile, während der beobachtete Drehungswinkel + 3,7 ist.

## Versuche mit Amygdalin.

Molekulargewicht berechnet für  $C_{20}H_{27}O_{11}N + 3H_2O$ : 511,27; für wasserfreie Substanz berechnet: 457,23; bei der Hydrolyse entstehen daraus 360,20 Glukose. Für die Ermittlung des Drehungsvermögens des Präparates dienten folgende Bestimmungen.

2,9435 g Amygdalin (2,632 g wasserfreie Substanz enthaltend) in Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 52,0365 g; spezifisches Gewicht 1,01; drehte Natriumlicht in 1 dm-Rohr bei 20°, — 2,04° nach links: mithin

$[\alpha]_D^{20} = - 35,87^\circ$  in Wasser für die krystallwasserhaltige Substanz,

$[\alpha]_D^{20} = - 40,01^\circ$  in Wasser für die wasserfreie Substanz.



Nach Auld<sup>1)</sup> ist das Drehungsvermögen des Amygdalins  $-41,6^\circ$  in Wasser, nach Bourquelot<sup>2)</sup>  $-39^\circ$ . Meine Werte fallen in die Mitte der beiden Bestimmungen.

Das Verhältnis des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten vor und nach der Hydrolyse in wässriger Lösung berechnet aus dem Drehungsvermögen des von mir benutzten Präparates war:

$$- 1,83^\circ \longrightarrow + 1,89^\circ.$$

Die Veränderung des Drehungsvermögens in Gegenwart von Pyridin zeigt folgender Versuch, den ich bei  $32^\circ$  an gestellt habe.

2,1507 g Amygdalin (1,924 g wasserfreie Substanz) in 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 51,408; spezifisches Gewicht 1,01; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr 10 Minuten nach dem Auflösen bei  $20^\circ$ ,  $-1,52^\circ$  nach links; nach 24 Stunden  $+1,90^\circ$ , nach 48 Stunden  $+1,99^\circ$ , nach 72 Stunden  $+1,99^\circ$  nach rechts; mithin Anfangsdrehung  $[\alpha]_D^{20} = -35,89^\circ$  für die wasserhaltige Substanz in Wasser + Pyridin.

Anfangsdrehung  $[\alpha]_D^{20} = -40,13$  für die wasserfreie Substanz in Wasser + Pyridin.

Enddrehung  $[\alpha]_D^{20} = -47,06^\circ$  für die wasserhaltige Substanz in Wasser + Pyridin.

Enddrehung  $[\alpha]_D^{20} = -52,61^\circ$  für die wasserfreie Substanz in Wasser und Pyridin.

Die Änderung des Drehungsvermögens stimmt sehr gut mit dem optischen Verhalten des Amygdalins bei seiner Umwandlung in Isoamygdalin.

Dakin,<sup>3)</sup> der Entdecker des Isoamygdalins, stellte das Produkt durch Schütteln des Amygdalins mit Barytwasser bei

<sup>1)</sup> Auld, Journal of the Chemical Society, Bd. 93, S. 1277 (1908).

<sup>2)</sup> Em. Bourquelot, Journal de pharmacie et de chimie [7], Bd. 2, S. 241—248 (1910).

<sup>3)</sup> Henry Drysdale Dakin, Journal of the Chemical Society, Bd. 85, S. 1512—1520 (1904).

gewöhnlicher Temperatur dar und fand bei der Substanz mit 2 Mol. Krystallwasser  $[\alpha]_D^{16} = -47,6^\circ$  (2,688 g in 100 ccm Wasser gelöst). Rechnet man diesen Wert auf wasserfreie Substanz um, so erhält man  $[\alpha]_D^{16} = -51,35^\circ$  für wasserfreies Isoamygdalin, während ich mit Pyridin ein Produkt mit dem Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{20} = -52,61^\circ$  erhielt.

Bei Zimmertemperatur vollzieht sich diese Veränderung des Amygdalins in Gegenwart derselben Pyridinkonzentration viel langsamer, wie es folgender Versuch beweist:

2,1507 g Amygdalin in 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 51,4080. Zeigte im 1 dm-Rohr folgende Drehungswinkel in Saccharimetergraden bei  $20^\circ$ :

10 Minuten nach dem Auflösen	— 4,3
nach 20 Stunden	— 4,4
» 48 »	— 4,6
» 72 »	— 4,8.

Nach 3 Tagen erreichten die Werte nicht einmal die Hälfte des Drehungsvermögens, das bei  $32^\circ$  schon nach 48 Stunden konstant wird. Der Endwert für obige Flüssigkeit wäre  $-5,65$  Skalenteile.

Endlich ermittelte ich das Drehungsvermögen des Amygdalins in Pyridinlösung.

2,1402 g Amygdalin (1,914 g wasserfreie Substanz) in Pyridin; Gesamtgewicht der 52,1344 g; spezifisches Gewicht 0,999; drehte Natriumlicht im 1 dm-Rohr bei  $20^\circ$   $-1,85^\circ$  nach links; mithin

$[\alpha]_D^{20} = -45,05^\circ$  in Pyridin für die wasserhaltige Substanz,

$[\alpha]_D^{20} = -50,4^\circ$  in Pyridin für die wasserfreie Substanz.

Das Drehungsvermögen blieb während 4 Tagen innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Eine weitere Untersuchung wird feststellen, ob in reinen Pyridinlösungen bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine Umwandlung des Amygdalins zu Isoamygdalin stattfindet.

## Amygdalin. I. Versuchsreihe.

Jede der Proben enthielt 1 g Amygdalin, 50 ccm des Lösungsmittels und, außer den Kontrollproben, jede 0,4 g Emulsin. — Den Proben Nr. 1 und 2 wurde je 1 ccm Toluol zugesetzt.

Bezeichnung der Probe	Zusammensetzung des Lösungsmittels	Drehungswinkel								Grad der Hydrolyse nach 24 Std. in %	
		vor der Hydrolyse	ohne Emulsin nach 48 Stunden	mit Emulsin nach 24 Std.	nach 73 Stunden	nach 7 Tagen	nach 10 Tagen	nach 10 Tagen korrigiert	nach 24 Stunden korrigiert		
1	Kontrollprobe 50 ccm Wasser	- 2,0	- 2,0	- 2,0	- 2,0	- 2,0	- 2,0	- 2,0	- 2,0	- 2,0	—
2	50 ccm Wasser	- 2,0	- 2,0	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 2,1	+ 2,1	+ 2,1	100
3	48 ccm Wasser + 2 ccm Pyridin	- 2,0	- 2,15	+ 1,2	+ 1,1	+ 0,9	+ 0,9	+ 1,6	+ 1,8	+ 1,8	81
4	46 ccm Wasser + 4 ccm Pyridin	- 2,05	- 2,3	- 0,7	- 0,7	- 0,9	- 0,9	- 0,3	- 0,1	- 0,1	47
5	44 ccm Wasser + 6 ccm Pyridin	- 2,05	- 2,5	- 2,1	- 2,4	- 2,4	- 2,4	- 1,8	- 1,5	- 1,5	13
6	42 ccm Wasser + 8 ccm Pyridin	- 2,05	- 2,65	- 2,5	- 2,9	- 3,1	- 3,1	- 2,6	- 2,0	- 2,0	0
7	40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	- 2,1	- 2,8	- 2,6	- 2,9	- 3,1	- 3,1	- 2,6	- 2,1	- 2,1	0
8	Kontrollprobe 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	- 2,1	- 2,8	- 2,7	- 2,8	—	—	—	—	—	—

Die Probe Nr. 2 schied einen gelblich gefärbten Niederschlag aus und die Lösung färbte sich hell gelbgrün. — Mit dem abnehmenden Grad der Hydrolyse war die Menge des Niederschlages stufenweise geringer.

Der berechnete Wert für die Drehung der Probe 2 nach der Hydrolyse beträgt + 2,06 Skalenteile, während der beobachtete Drehungswinkel + 2,1 ist. Die Werte der zweiten Spalte sind aus den Drehungen der 1. und 8. Probe berechnet.

## Amygdalin. II. Versuchsreihe.

Jede Probe enthielt 3 g Amygdalin und 50 ccm des Lösungsmittels. — Außer den Kontrollproben wurde zu jeder Flüssigkeit 0.4 g Emulsin zugesetzt. — Probe Nr. 1 und 2 enthielten je 1 ccm Toluol.

Bezeichnung der Probe	Zusammensetzung des Lösungsmittels	Drehungswinkel							Grad der Hydrolyse nach 24 Std. in %	
		vor der Hydrolyse	ohne Emulsin nach 48 Std.	mit Emulsin nach 24 Stunden	nach 75 Stunden	nach 7 Tagen	nach 11 Tagen	nach 11 Tagen korrigiert		nach 24 Stunden korrigiert
1	Kontrollprobe 50 ccm Wasser	-5,8	-5,8	-5,8	-5,8	-5,8	-5,8	-5,8	-5,8	—
2	50 ccm Wasser	-5,8	-5,8	+5,0	+4,7	+4,7	+4,7	+5,4	+5,7	100
3	48 ccm Wasser + 2 ccm Pyridin	-5,8	-6,2	+2,5	+2,7	+3,1	+3,2	+3,9	+3,2	78
4	46 ccm Wasser + 4 ccm Pyridin	-5,85	-6,6	-3,0	-3,3	-3,6	-3,9	-3,3	-2,4	30
5	44 ccm Wasser + 6 ccm Pyridin	-5,85	-7,0	-5,4	-6,0	-6,5	-6,8	-6,2	-4,8	9
6	42 ccm Wasser + 8 ccm Pyridin	-5,85	-7,4	-6,3	-7,0	-7,5	-7,8	-7,3	-5,8	0
7	40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	-5,9	-7,8	-6,65	-7,3	-8,0	-8,2	-7,7	-6,15	0
8	Kontrollprobe 40 ccm Wasser + 10 ccm Pyridin	-5,9	-7,8	-7,55	-7,8	—	—	—	—	—

In der 2. Probe entstand ein kräftiger gelblich gefärbter Niederschlag und die Lösung färbte sich gelbbraun. — Mit dem abnehmenden Grad der Hydrolyse war die Menge des Niederschlages ebenfalls geringer.

Der berechnete Wert für die Drehung der Probe 2 nach der Hydrolyse beträgt + 6,0 Skalenteile, während der beobachtete Drehungswinkel + 5,7 ist.

Die Versuche zeigen deutlich, daß die Gegenwart des Emulsins die Umwandlung des Amygdalins zu Isoamygdalin stark verzögert.