

**Über die Einwirkung verdünnter  
Lösungen von Bariumhydroxyd  
und anderer Hydroxyde auf Maltose**

Von

**Dipl.-Ing. Lorenz Kolb**

# Über die Einwirkung verdünnter Lösungen von Bariumhydroxyd und anderer Hydroxyde auf Maltose.

---

Von der

**Kgl. Technischen Hochschule zu München**

zur Erlangung der

**Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften  
(Doktor-Ingenieurs)**

**genehmigte Dissertation.**

Vorgelegt von

**Diplomingenieur Lorenz Kolb**  
aus München.

Referent:

Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme: 19. Dezember 1913.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1913.

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-662-22926-2 ISBN 978-3-662-24868-3 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-24868-3

**Meinen lieben Eltern  
in Dankbarkeit gewidmet.**

Vorliegende Arbeit entstand im gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule München.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Chef und Lehrer

Herrn Prof. Dr. C. J. Lintner

für die Anregung zu dieser Abhandlung und für das wohlwollende Interesse, mit dem er stets den Arbeiten folgte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

---

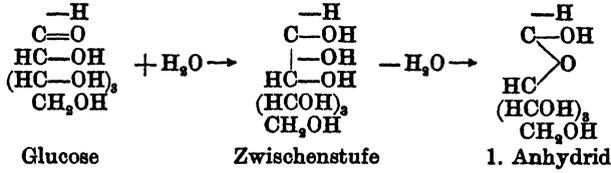
## Über die Einwirkung verdünnter Lösungen von Bariumhydroxyd und anderer Hydroxyde auf Maltose.

Unter dem Einfluß von Alkalien erleiden die Zucker, die freie Aldehyd- oder Ketongruppen enthalten, merkwürdige Veränderungen, die sich durch Verfärbung und Änderung des optischen Verhaltens kundgeben. Die Prozesse, die sich bei dieser Einwirkung abspielen, sind besonders für Dextrose eingehend untersucht und es soll im folgenden kurz auf die wichtigsten diesbezüglichen Arbeiten eingegangen werden.

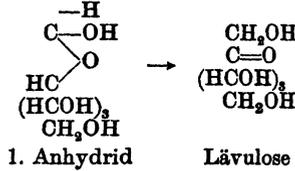
Zunächst ist hier die Abhandlung von Lobry de Bruyn und van Eckenstein<sup>1)</sup> zu nennen; diese beiden Forscher beobachteten, daß Dextrose unter dem Einfluß verdünnter Alkalien in nahverwandte Aldosen und Ketosen übergeht. Dabei tritt Gelbfärbung auf, während Drehung und Alkalität abnehmen; durch Temperaturerhöhung wird die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert. Als Produkte dieser Umlagerung verzeichnet Lobry de Bruyn neben Säuren: Lävulose, Mannose, Pseudo-fructose und Glucose, außerdem bleibt ein Teil der Dextrose unverändert bestehen. Nach der Ansicht der beiden Forscher hat man es hier mit einer Gleichgewichtsreaktion zu tun, die unter dem Einfluß der OH-Ionen entsteht; das Gleichgewicht ist aber kein vollständiges, da von Anfang an eine stets zunehmende Säuremenge entsteht, die sich mit dem Alkali abneutralisiert und so dem Gleichgewicht entgeht. Der Verlauf der Reaktion läßt sich als eine Atomverschiebung erklären und durch folgende Formeln ausdrücken: Die Dextrose geht durch Aufnahme von einem Molekül Wasser in eine Zwischenverbindung über, aus der durch Wasserabspaltung an einer anderen Stelle ein erstes Anhydrid entsteht:

---

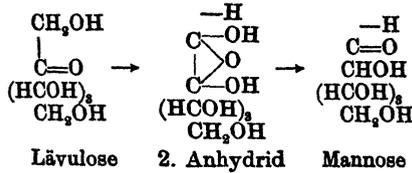
<sup>1)</sup> Lobry de Bruyn und van Eckenstein, *Recueil des travaux chim.* 14, 156, 203; 16, 262, 259, 278. *Ber.* 28, 3078. *Zeitschr. d. Vereins deutscher Zuck.-Ind.* 45, 949, 1090; 46, 107, 672; 47, 1026; 49, 726.



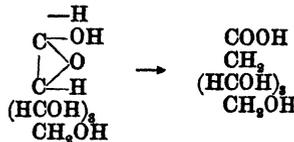
Aus diesem 1. Anhydrid bildet sich nun durch eine Atomwanderung Lävulose:



Die Reaktion kann nun wieder im entgegengesetzten Sinne verlaufen, so daß Dextrose regeneriert wird; es kann jedoch auch ein stereoisomeres zweites Anhydrid entstehen und sich daraus auf analoge Weise Mannose bilden:



Das 2. Anhydrid kann aber durch eine andere Atomverschiebung in eine Säure übergehen:

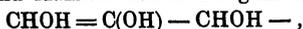


Nach der Formulierung von Lobry de Bruyn ist also Lävulose eine notwendige Zwischenstufe. Zugleich ergibt sich aber auch, daß man zu denselben Endprodukten kommen muß, gleichgültig, ob man von Dextrose, Lävulose oder Mannose ausgeht. Dies ist tatsächlich der Fall, wenn man davon absieht, daß nicht alle drei Zucker gleich leicht reagieren. Da sich nach dieser Erklärung die Umlagerung als eine Reaktion der Hydroxylionen darstellt, muß eigentlich die Art der Base belanglos sein; die beobachtete verschiedene Wirkungsweise der einzelnen Basen schreibt Lobry de Bruyn den bei längerer Einwirkung auftretenden sekundären Prozessen zu.

Eine ähnliche Deutung der Umlagerung geben Fischer<sup>1)</sup> sowie

<sup>1)</sup> Fischer in Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. 26, 90; Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 42, 19.

Wohl und Neuberg<sup>1)</sup>: Die Reaktion soll darnach in einer Verschiebung zwischen Aldo-, Keto- und Enolform begründet sein. Die drei Zucker Dextrose, Lävulose und Mannose haben die gemeinsame Enolform



die sich aus jedem von ihnen bilden kann, die aber auch in jeden übergehen kaun. Lävulose bildet außerdem noch eine zweite Enolform



die den Übergang zu den anderen beobachteten Zuckern Pseudofructose und Glucose vermittelt.

Eine dritte Erklärung der Umwandlung stammt aus der jüngsten Zeit von Michaelis und Rona<sup>2)</sup>. Diese betrachten den Vorgang vom Standpunkt der Katalyse aus und kommen zu folgenden Schlüssen:

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Glucoselösung kann man drei Stufen unterscheiden, nämlich

1. die schnelle Vernichtung der Birotation,
2. die Lobry de Bruynsche Umlagerung,
3. die unter Bräunung einsetzende Zersetzung dieser Zucker.

Charakteristisch für die Umlagerung ist der starke Rückgang der Drehung. Das Ende der Umlagerung ist vermutlich eine Racemisierung, wobei verschiedene entgegengesetzt drehende Aldosen und Ketosen mit der Gesamtdrehung = 0° auftreten. Einen Gleichgewichtszustand als Ende des Prozesses festzustellen, ist nicht möglich, da die dritte Reaktionsstufe die vorhergehenden stört. Sicher sind außer Glucose, Lävulose und Mannose noch andere Endprodukte vorhanden. Das Maßgebende für die Einwirkung des Alkalis ist die Hydroxylionenkonzentration. Die OH-Ionen wirken hier katalytisch wie etwa bei der Verseifung von Estern oder bei der Hydrolyse von Polysacchariden. Nach Michaelis ist die Katalyse hier nicht so aufzufassen, daß der Katalysator mit dem Substrat eine intermediäre Verbindung eingeht — denn wie und wo wäre beim Zuckermolekül eine solche Bindung möglich —, sondern man muß den Zucker als eine Säure auffassen, die instande ist, ein Wasserstoffion abzu dissoziieren. Das Anion des Zuckers ist dann eine aktive, labile Form, die der spontanen Zersetzung verfällt. Die genannten Forscher beweisen nun die Säurenatur des Zuckers und schließen dann weiter: „Das Gleichgewicht zwischen Zuckermolekül, Zuckerion und Wasserstoffion ist wie jedes andere chemische Gleichgewicht ein dynamisches. Es werden also in jedem Augenblick aus Zucker ebenso viele Zuckerionen und Wasserstoffionen entstehen, als sich solche zu Zucker wieder vereinigen. Es findet so im Zuckermolekül stets ein Ersatz eines H-Atoms durch ein negatives Elektron statt, und umgekehrt. Diese Resubstitution tritt nun häufig an einer anderen als der Austrittsstelle ein [die sog. Waldensche Umkehrung<sup>3)</sup>]; da nun aber nach

<sup>1)</sup> Wohl und Neuberg, Ber. **33**, 3095.

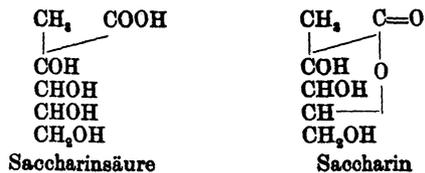
<sup>2)</sup> Michaelis und Rona, Biochem. Zeitschr. **47**, 1912.

<sup>3)</sup> Walden, Ber. **32**, II, 1833, 1899. — Fischer, Liebigs Annal. **81**, 123, 1911.

Wohl und Neuberg<sup>1)</sup> das Zuckerion eine für Dextrose, Lävulose und Mannose identische Enolform hat, so müssen bei der Resubstitution je nach der Eintrittsstelle diese drei Zucker entstehen können. Die alkalische Reaktion hat nach dieser Auffassung lediglich die Wirkung, daß sie nach dem Massenwirkungsgesetz einen bestimmten Teil des Zuckers in Ionen verwandelt.“ Diese Erklärung deckt sich also zum Teil mit der von Fischer und Wohl.

Mit der Anschauung, daß nur die Hydroxylionenkonzentration, nicht aber die Gesamtalkalität für die Umlagerung und den Zerfall der Zucker in Betracht zu ziehen sei, decken sich auch die Angaben von A. Jolles<sup>2)</sup>. Dieser beobachtete, daß  $\frac{1}{100}$ -Ammoniak auf die Drehungsabnahme verschiedener Zucker in verdünnter Lösung keinen Einfluß hat, während  $\frac{1}{100}$ -Natronlauge unter denselben Verhältnissen, z. B. 37° und 24stündigem Stehen, die Drehung bis auf 0° oder nahe dahin brachte. Selbst  $\frac{1}{10}$ -Ammoniak wirkte schwächer als  $\frac{1}{100}$ -Natronlauge. Der Grund liegt nur darin, daß Natronlauge eine viel größere Hydroxylionenkonzentration aufweist als das, titrimetrisch gemessen, gleich starke Ammoniak. Jolles nahm seine Versuche an Maltose, Lactose, Lävulose, Galaktose und Glucose vor und fand bei letztgenanntem Zucker die stärkste Drehungsabnahme.

An einer früheren Stelle habe ich die Meinung Lobry de Bruyns erwähnt, daß alle Basen eigentlich in gleicher Weise reagieren müßten und daß beobachtete Verschiedenheiten Produkte sekundärer Prozesse seien. Es steht jedoch fest, daß je nach der angewendeten Base die Hauptendprodukte verschieden sind. So fand Lobry de Bruyn bei der Behandlung von Zuckerlösung mit verdünnter Alkalilösung, also mit NaOH, KOH, die Umlagerung in nahe verwandte Zucker; andere Produkte erwähnt er in seiner Abhandlung nicht, es scheinen also solche nicht in größerer Menge aufgetreten zu sein. Demgegenüber stellte Scheibler<sup>3)</sup> bei der Behandlung von Glucoselösung mit frisch bereitetem Kalkhydrat in der Hitze als Hauptprodukt das Saccharin fest, dem man als Lacton der Saccharinsäure folgende Formel gegeben hat:



<sup>1)</sup> Wohl und Neuberg, Chem. Ber. **33**, 3095, 1900.

<sup>2)</sup> A. Jolles, Biochem. Zeitschr. **32**, 97; Chem. Centralbl. **1911**, II, 16; Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **20**, 631, 1910.

<sup>3)</sup> Scheibler, Ber. **13**, 2212; Bull. de l. Soc. chimique **28**, 513. — Ferner: Pélilot, Annal. d. chimie et physique **6**, 21, 429; Compt. rend. **89**, 918; **90**, 1141; Ber. **13**, 196, 1364. — Kiliani, Ber. **15**, 701.

In einer in neuerer Zeit erschienenen Abhandlung teilt L**öb**<sup>1)</sup> Ergebnisse mit, die die Behandlung von Glucoselösung mit Bleihydroxyd lieferte. Es wurde hier unter ähnlichen Bedingungen wie oben gearbeitet und als Produkte unter anderen Arabinose und Formaldehyd gefunden. Ein auffallender Unterschied in der Wirkungsweise der verschiedenen Basen zeigt sich bei einem dem Saccharin stereoisomeren Produkt, dem Metasaccharin<sup>2)</sup>, dessen Konstitution noch nicht ganz geklärt ist. Dieser Körper wird aus Galaktose durch anhaltendes Kochen mit Kalkmilch erhalten, während das dieser Base so nahe verwandte Bariumhydroxyd kein Metasaccharin ergibt.

Neben der Verschiedenheit der Produkte, die durch die Verwendung verschiedener Basen verursacht wird, wirkt auch noch der Umstand erschwerend auf die Klärung der sich bei der Reaktion abspielenden Prozesse, daß ein und dieselbe Base unter geänderten Bedingungen, wie Konzentration, Einwirkungsdauer, Temperatur usw. einen anderen Verlauf ergeben kann.

In vorstehender Übersicht ist das Wichtigste über Veränderungen, die Dextrose durch Alkalieinwirkung erleidet, angeführt. Wie steht es nun bei der Maltose, die gewissermaßen als ein Derivat der Dextrose aufgefaßt werden kann. In der Literatur finden sich darüber nur sehr spärliche Angaben, und so verfolgt vorliegende Arbeit den Zweck, die bei der Einwirkung von Hydroxylionen auf Maltose sich abspielenden Prozesse zu beobachten und die entstehenden Zucker zu identifizieren.

## I. Abschnitt.

Bevor ich auf die eigentlichen Versuche eingehe, möge an dieser Stelle eine Analyse der verwendeten Maltose (von Merck, Darmstadt) Platz finden.

### 1. Reaktion.

Die wässrige Lösung reagierte gegen Lackmus neutral.

### 2. Drehung.

Genau 1 g Maltose wurde in 10 ccm Wasser gelöst und im 1-dcm-Rohr sofort polarisiert; dabei ergab sich als sofortige Drehung 10,47°.

Da aber hierbei die Halbrotation nicht berücksichtigt ist, wurde die Lösung mehrere Tage stehen gelassen, bis die Drehung

<sup>1)</sup> L**öb** und Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. **23**, 10, 1910.

<sup>2)</sup> K**iliani**, Ber. **35**, 3530.

konstant geworden und während dieser Zeit wiederholt polarisiert; es wurde so eine

konstante Drehung  $11,8^{\circ}$

gefunden; da Maltose die spez. Drehung  $137,1^{\circ}$  hat, berechnet sich nach der Formel  $137,1 = \frac{100 \cdot 11,8}{1 \cdot c}$  für das verwendete Material ein Gehalt von  $86,07\%$  an drehender Substanz.

### 3. Reduktionsvermögen.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens wurden von der zur Polarisation dienenden Lösung 5 ccm abpipettiert, auf 100 ccm aufgefüllt, so daß eine  $\frac{1}{2}\%$ ige Lösung entstand. Die Bestimmung wurde nach Wein ausgeführt, wobei sich ergab:

- a)  $0,1552 \text{ g CuO} = 0,1240 \text{ g Cu} = 0,1080 \text{ g}$  reduz. Substanz,  
entsprechend  $86,40\%$ ,
- b)  $0,1555 \text{ g CuO} = 0,1242 \text{ g Cu} = 0,1081 \text{ g}$  reduz. Substanz,  
entsprechend  $86,48\%$ .

### 4. Asche.

$2,0891 \text{ g}$  Maltose wurden in einem Platintiegel vorsichtig verascht und die Asche gewogen:

$0,0005 \text{ g}$ , entsprechend  $0,024\%$ .

### 5. Vergärbarkeit.

Eine  $10\%$ ige Maltoselösung ( $5 \text{ g}$  in  $50 \text{ ccm}$  Leitungswasser) wurde mit  $2,5 \text{ g}$  Hefe bei  $25^{\circ}$  zur Gärung angesetzt, die sehr rasch und energisch verlief. Die völlig vergorene und von der Hefe sorgfältig abfiltrierte Flüssigkeit zeigte weder eine Reduktionsfähigkeit gegen Fehlingsche Lösung noch war eine Drehung vorhanden, so daß die Maltose frei von unvergärbaren Dextrinen ist.

Da Drehung und Reduktion übereinstimmende Werte ergaben und durch die Vergärung die Abwesenheit unvergärbarer Dextrine festgestellt ist, kann der fehlende Rest von  $13,91\%$  nur Wasser sein. Da die Maltose ein Molekül Krystallwasser gleich  $5\%$  enthält, so verbleiben  $8,91\%$  für hygroskopisches Wasser.

### A. Einwirkung von Bleihydroxyd auf eine $10\%$ ige Maltoselösung.

Über die Einwirkung des Bleihydroxyds auf Zucker liegen verschiedene Angaben vor. Ich verweise auf die bereits an-

geführte Abhandlung von Löb<sup>1)</sup>, der die Versuche mit Glucose durchführte. Auch Lobry de Bruyn und van Eckenstein zogen es in den Bereich ihrer Untersuchungen. Bei der Einwirkung auf Glucose fanden sie eine der Alkaliumlagerung ähnliche Reaktion; ebenso wird Fructose durch Bleiessig umgelagert, zum Teil in Glucose<sup>2)</sup>. Zahlreicher sind die Untersuchungen, die sich mit diesen basischen Bleisalzen, Bleiessig und ammoniakalischer Bleiessig, als Fällungsmittel für Zucker beschäftigen. Eine eingehende Studie darüber hat Swoboda<sup>3)</sup> veröffentlicht.

Über den Einfluß von Bleihydroxyd auf Maltose liegt eine Angabe von Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> vor, demzufolge dieser Zucker wie durch verdünnte Alkalien unter fast gänzlichem Verlust der Drehung zu Glucose, und zwar ausschließlich zu dieser hydrolysiert wird.

Für die Zwecke des vorliegenden Versuches kam eine 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltoselösung zur Verwendung, die vor Zusatz des Pb(OH)<sub>2</sub> eine Drehung von 10,86<sup>0</sup> aufwies. Das Bleihydroxyd wurde aus Bleinitrat gefällt, gewaschen, abgepreßt und noch feucht verwendet, und zwar so viel, daß die Lösung in bezug darauf <sup>1</sup>/<sub>4</sub> normal war. Ob durch den Zusatz des Bleihydroxyds die Halbrodation aufgehoben wurde, konnte nicht festgestellt werden, da das Pb(OH)<sub>2</sub> in der Maltoselösung so fein suspendiert war, daß selbst mehrmals filtrierte Proben nicht polarisierbar waren. Dieser Mißstand machte sich während des ganzen Versuches sehr unangenehm bemerkbar, da sich das Pb(OH)<sub>2</sub> auch bei mehrtägigem Stehen nur wenig absetzte und bei der geringsten Erschütterung wieder aufwirbelte. Einigermaßen polarisierbare Filtrate erhielt ich erst, als ich die Lösung mehrmals über Kaolin filtrierte. Zu Beginn des Versuches war die Lösung völlig farblos, ihre Reaktion deutlich alkalisch. Bis zum 6. Tag blieb die Lösung bei Zimmertemperatur stehen, dann wurde sie, da die Drehung allzu langsam abnahm, in einen Thermostaten mit der Temperatur 39 bis 40<sup>0</sup> gebracht. Vom 4. Tage an trat eine Verfärbung auf. Den Verlauf der

---

<sup>1)</sup> Löb und Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. 23, 10, 1910.

<sup>2)</sup> Lobry de Bruyn und van Eckenstein, Recueil d. tr. 15, 92.

<sup>3)</sup> Swoboda, Zeitschr. d. Vereins d. Zucker-Ind. 46, 133, 1896.

Einwirkung, verfolgt an der Drehungsabnahme, gibt folgendes Diagramm:

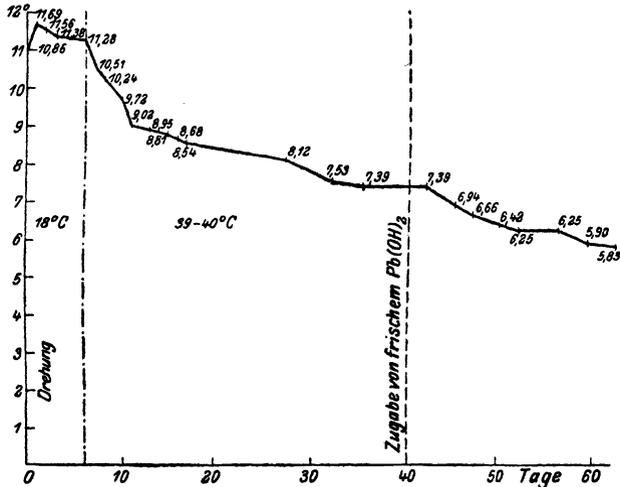


Fig. 1.

Die hier angeführten Drehungswerte sind in Kreisgraden ausgedrückt und aus den abgelesenen Werten des Soleil-Ventzke-Scheiblerapparats, in dem die Beobachtungen ausgeführt wurden, durch Multiplikation mit 0,347 berechnet.

An dem Verlauf der Kurve ist die stufenförmige Abnahme der Drehung bemerkenswert. Deutlich tritt hier der Einfluß der erhöhten Temperatur zutage: Während bei 18° die Drehungsabnahme innerhalb 3 Tagen 0,1° betrug, erreicht sie bei 40° in 1 Tag bereits 0,77°. Die am 4. Tag auftretende gelbliche Färbung verstärkte sich immer mehr; so war sie am 6. Tag braungelb, am 27. Tag tiefbraun. Eine am letzten Tag vorgenommene Farbtiefenbestimmung nach Lintner<sup>1)</sup> (Normallösung II) ergab eine Farbe  $\frac{5 + 8,75}{5} = 2,75$ . Am 16. Tag wurde aus einer Probe das Blei mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig gefällt und die Lösung, mit Phenylhydrazin und Essigsäure versetzt, in ein siedendes Wasserbad gesetzt. Als bald trat reichliche Ausscheidung eines Osazones auf, das dem Aussehen, der Schwerlöslichkeit in heißem Wasser und dem Schmelzpunkt nach als Glucosazon angesprochen werden muß. Wenn

<sup>1)</sup> Lintner, Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 15, 213, 1892.

man aus diesem Reaktionsergebnis auch keinen sicheren Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer bestimmten der drei Hexosen, die dieses Osazon liefern, entnehmen kann, so hat die Annahme, daß Dextrose vorliegt, doch am meisten für sich. Für das Vorhandensein dieses Zuckers spricht einmal die Möglichkeit, Maltose in Dextrose zu spalten, dann die noch vorhandene starke Rechtsdrehung. Es würde sich also dieses Ergebnis mit dem obenerwähnten von Lobry de Bruyn decken; ob jedoch Dextrose allein vorhanden ist, läßt sich auf diese Weise nicht entscheiden. Vom 35. Tag an machte sich, wie aus dem Diagramm ersichtlich, ein Stillstand der Drehungsabnahme bemerkbar; es wurde daher das  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  abfiltriert, wobei jetzt ein klares Filtrat auch ohne Kaolin erhalten wurde, und durch frisches Hydroxyd ersetzt. Durch diesen Wechsel konnte eine erneut eintretende Abnahme der Drehung erzielt werden, wie der Kurvenverlauf zeigt. Zugleich trat eine bemerkenswerte Erscheinung auf: Wie oben erwähnt, blieb das frisch zugesetzte Bleihydroxyd lange Zeit in der Lösung suspendiert und bereitete beim Filtrieren große Unannehmlichkeiten. Nachdem jedoch der Versuch mehrere Wochen gestanden war, setzte sich das Bleihydroxyd sehr rasch ab, so daß innerhalb weniger Stunden die kräftig geschüttelte Lösung wieder völlig klar wurde. Jedoch war die Wirksamkeit und auch die alkalische Reaktion fast ganz geschwunden. Als nun das neue  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  zugegeben wurde, traten die früheren Mißstände wieder auf, damit aber auch die Reaktionsfähigkeit. Man kann sich dieses Verhalten so erklären, daß nur das außerordentlich fein verteilte und deshalb suspendiert bleibende Hydroxyd in genügend innige Berührung mit dem Zucker kommt, um seine Wirkung ausüben zu können, daß dagegen die gröberen Hydroxydpartikelchen sich zu rasch absetzen und deshalb nur geringe Reaktion hervorrufen. Das feine Material wird aber allmählich aufgelöst, während die gröberen Teilchen übrig bleiben, so daß sich dann die Lösung leicht klärt. Eine Auflösung findet tatsächlich statt, denn eine vollkommen klare Probe gibt mit Schwefelsäure einen viel reichlicheren Niederschlag von Bleisulfat, als man auf Grund der Löslichkeit des  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in Wasser erwarten konnte. Bei dem geschilderten Verhalten des Bleihydroxyds könnte man auch an einen Ver-

brauch des gesamten Hydroxyds denken, so daß der in der Lösung noch vorhandene, aber unwirksame Bodensatz aus den unlöslichen Bleiverbindungen organischer Säuren bestände. Es wurde deshalb der Bodensatz abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt, um die Säuren in Freiheit zu setzen. Das Bleisulfid wurde abfiltriert und das klare Filtrat im Vakuum konzentriert. In dem dabei erhaltenen Destillat konnten ganz geringe Mengen von Ameisensäure nachgewiesen werden. Der Destillationsrückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Calciumcarbonat neutralisiert, über etwas Tierkohle gereinigt und stark konzentriert. Dieser Rest ergab beim Eingießen in starken Alkohol eine minimale Ausscheidung von weißen Flocken. Das zur Untersuchung gelangte Material bestand also nur zu einem verschwindenden Teil aus Bleiverbindungen organischer Säuren, denn sonst hätte mit dem Alkohol eine reichlichere Fällung erzielt werden müssen; in der Hauptsache war es unzersetztes Bleihydroxyd.

Das Gesamtergebnis des Versuches läßt sich dahin zusammenfassen, daß

1. nur das feine, suspendiert bleibende Hydroxyd eine Wirksamkeit äußert,
2. daß Temperaturerhöhung eine raschere Drehungsabnahme bewirkt,
3. daß sich wenig unlösliche Bleisalze bilden, während sich in der Lösung ein ziemlich reicher Bleigehalt nachweisen läßt.

#### **B. Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltose- lösung.**

Das Magnesiumhydroxyd  $Mg(OH)_2$  gehört zu den am schwersten löslichen Hydroxyden; seine Löslichkeit in reinem Wasser beträgt 1:62000. Es war deshalb von Interesse, seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Maltose zu untersuchen. Zur Verwendung kam wieder eine 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltoselösung, der so viel gut ausgewaschenes, noch feuchtes Magnesiumhydroxyd zugegeben wurde, daß der Gehalt einer  $\frac{1}{4}$  Normalität gleichkam. Die Lösung war nach der Zugabe des Hydroxyds völlig klar und farblos und reagierte neutral. Die Halbrotaion wurde zum Teil sofort aufgehoben; die Drehung stieg nämlich von

10,86° auf 11,21°. Der Versuch wurde ebenfalls zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei 40° durchgeführt; die dabei zutage tretende Drehungsabnahme ist in folgendem Diagramm aufgezeichnet:

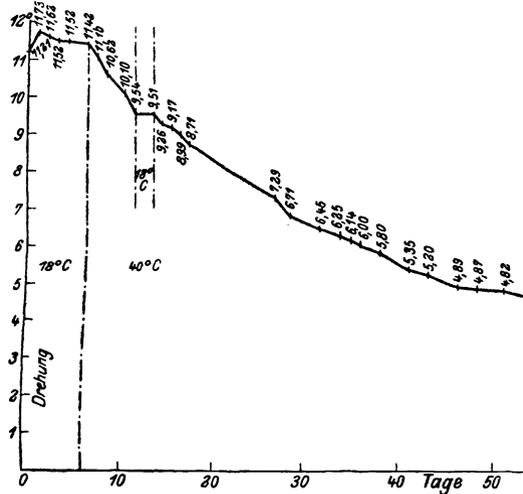


Fig. 2.

Der Verlauf der Kurve zeigt deutlich, daß wir es hier mit einem kräftig wirkenden Hydroxyd zu tun haben, trotzdem es so schwer löslich ist. Sehr ausgeprägt ist hier der Einfluß der Temperatur, die am 6. Tage von 18° auf 40° erhöht wurde; von diesem Tage an ist ein viel rascherer Drehungsabfall zu verzeichnen. Daß die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit nur eine Folge der höheren Temperatur ist, beweist der Umstand, daß die Abnahme der Drehung eine minimale war, als die Temperatur während zweier Tage (11. bis 13.) auf 18° gesunken war. Außer in diesem Punkte zeigte sich die energischere Zersetzung bei 40° auch im Auftreten der Bräunung. Bis zum 6. Tage war die Lösung farblos geblieben, von da ab setzte eine leichte Gelbfärbung ein, die stets zunahm, so daß zuletzt eine Polarisation unmöglich wurde. In diesen Fällen wurde ein Teil der Lösung zur Hälfte mit Wasser verdünnt, polarisiert und der erhaltene Wert dann verdoppelt. Die Farbentiefe, mit dem Lintnerschen Colorimeter, Normallösung II, bestimmt, betrug 6,3.

Das Magnesiumhydroxyd hatte sich braun gefärbt und war von gelatinösem Aussehen. Es setzte sich, im Gegensatz zum Bleihydroxyd, sehr rasch ab, so daß leicht klare Lösungen zu erhalten waren. Eine am 8. Tage abfiltrierte, völlig klare Probe zeigte starke alkalische Reaktion, während eine sofort nach dem Magnesiazusatz genommene Probe sich als neutral erwiesen hatte. Es muß also vom Magnesiumhydroxyd ein bestimmter Teil gelöst worden sein, der bei der starken Verdünnung wahrscheinlich vollständig hydrolytisch gespalten ist, worauf auch die energische Wirkung zurückzuführen ist.

### C. Einwirkung von Calciumhydroxyd auf 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltose- lösung.

Calciumhydroxyd ist schon des öfteren hinsichtlich seiner Wirkung auf Zuckerarten untersucht worden. Über die Produkte, die beim Zusammenbringen kochender Dextroselösung mit frisch bereitetem, noch heißem Kalkhydrat entstehen, liegen Angaben von Péligot<sup>1)</sup>, Scheibler<sup>2)</sup> und Kiliiani<sup>3)</sup> vor. Es sollen sich dabei verschiedene Säuren, wie Glycinsäure  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ <sup>4)</sup>, Saccharumsäure, Milchsäure, Melassinsäure usw. bilden, die alle als Kalksalze in der Lösung sind, ferner entsteht das Saccharin, auf das ich bereits früher hinwies. Bei diesen Zersetzungen wurde stets eine Abnahme der Drehung und der Alkalität, verbunden mit Bräunung, beobachtet. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Fructose; doch zeigt dieser Zucker insofern eine Abweichung, als es gelingt, bei niedriger Temperatur (0°) eine krystallisierte Verbindung, das Calciumfructosat, zu erhalten. Bei höherer Temperatur ist Lävulose jedoch gegen Kalk, wie gegen alle Alkalien, sehr empfindlich. Galaktose liefert mit Kalkhydrat das Metasaccharin, während für Maltose das Iso- oder Maltosaccharin<sup>5)</sup> als Einwirkungsprodukt festgestellt wurde. Letzteres ist das Lacton der in

<sup>1)</sup> Péligot, Compt. rend. 89, 918; 90, 1141; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, 196, 1364; Zeitschr. d. Vereins d. Zucker-Ind. 30, 50, 809.

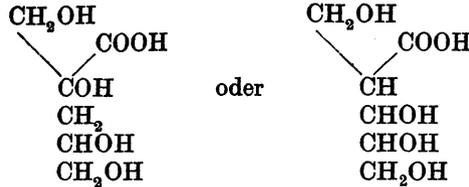
<sup>2)</sup> Scheibler, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 5, 169; Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, 2212.

<sup>3)</sup> Kiliiani, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15, 701, 2953; Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 11, 7.

<sup>4)</sup> Reichardt, Zeitschr. d. Ver. d. Zucker-Ind. 20, 259.

<sup>5)</sup> Dubrunfaut, Moniteur scientifique 1882, 520. — Cusinier, La sucrerie indigène et coloniale 19, 244.

freiem Zustande unbeständigen Isosaccharinsäure, für die folgende Formeln aufgestellt wurden:



Erstere stammt von Kiliani<sup>1)</sup>. Gewöhnliches Saccharin wurde bei Maltose bei der Kalkbehandlung nicht gefunden. Bei diesen Versuchen wurde das Calciumhydroxyd stets bei Siedehitze zur Einwirkung auf Maltose gebracht, über den Verlauf ist jedoch nichts Genaueres mitgeteilt.

Für meinen Versuch kam, wie bisher, eine 10%ige Maltoselösung zur Verwendung, die vor Zugabe des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eine Drehung von  $11,73^\circ$  aufwies. Das Kalkhydrat wurde aus gebranntem Kalk durch Löschen als ein trockenes Pulver erhalten und so verwendet. Zugegeben wurde zur Maltoselösung so viel, daß der Gehalt einer  $\frac{1}{4}$  Normalität entsprach. Zunächst wurde der Versuch bei  $40^\circ$  durchgeführt; die mit  $11,73^\circ$  angesetzte, völlig farblose Lösung war tags darauf braun gefärbt und zeigte eine Drehung von  $1,84^\circ$ ; am übernächsten Tage war die Drehung auf  $1,25^\circ$  zurückgegangen, die Verfärbung hatte zugenommen und das zugegebene Calciumhydroxyd war fast völlig in Lösung gegangen. Es war nicht möglich, aus diesen Werten einen Einblick in den Reaktionsverlauf zu gewinnen, und so wurde der Versuch bei  $18^\circ$  wiederholt. Angesetzt wurde die Lösung diesmal mit einer Drehung von  $10,58^\circ$ ; den Verlauf dieses Versuchs wie auch desjenigen bei  $40^\circ$  zeigen nebenstehende Kurven.

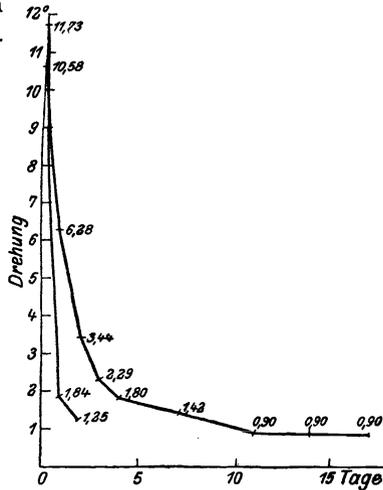


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Kiliani, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 18, 631, 2514.

Auffällig ist hier der bisher noch nicht beobachtete starke Drehungsabfall in der ersten Zeit, der immer geringer wird und zuletzt ganz aufhört. Mit der Abnahme der Drehung war eine Zunahme der Bräunung zu konstatieren, die jedoch nie die Intensität des bei 40° durchgeführten Versuchs erreichte. Die bei 18° gehaltene Lösung ergab am 17. Tage eine Farbentiefe von 2,1 (Lintnersche Normallösung II). Auch in diesem Versuch war das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bereits nach 2 Tagen völlig in Lösung gegangen. Ob wir es bei dieser Erscheinung mit einer Lösung durch die Maltose, also Maltosatbildung, oder durch entstandene Säuren zu tun haben, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Wahrscheinlicher ist ersteres der Fall, denn es trat allmählich wieder Abscheidung eines Niederschlags ein.

Die bei 40° der Einwirkung überlassene Lösung wurde im Vakuum so weit als möglich eingeengt und dann durch Einrühren von etwas gebranntem Gips völlig zur Trockne gebracht, was durch bloßes Eindampfen in kurzer Zeit nicht zu erreichen war. Der hygroskopische Gipskuchen wurde in einer Reibschale fein gepulvert und das Pulver nach 1 tägigem Stehen im Vakuumexsiccator in einem Kolben mit absolutem Alkohol und Anilin unter Rückfluß im siedenden Wasserbad erhitzt<sup>1)</sup>. Auf je 10 g Maltose wurden 15 g Anilin und 75 g absoluter Alkohol verwendet. Das Reaktionsgemisch, das die Anilide der vorhandenen Zucker enthielt, wurde dann heiß filtriert und das klare Filtrat in die 6fache Menge trockenen Äthers gegossen. Die sich abscheidenden Flocken wurden abfiltriert und mit Wasser zersetzt, wobei sich das Anilin ölig abschied. Die wässrige Lösung wurde nun mittels Phenylhydrazin auf Zucker untersucht. Es konnte so ein Osazon erhalten werden, das bereits in der Hitze in gelben Nadeln ausfiel. Es wurde heiß abfiltriert und zeigte nach dem Waschen mit heißem Wasser, mit Alkohol und Äther, in denen es unlöslich war, den Schmelzpunkt 203 bis 204°. Wir haben es also mit Glykosazon zu tun. Im Filtrat von diesem Osazon krystallisierte beim Erkalten ein anderes Osazon in Flocken aus, die sich unter dem Mikroskop als Büschel feiner Nadeln erwiesen. In heißem Wasser löst es sich leicht und fällt beim Erkalten wieder aus.

---

<sup>1)</sup> Fleischhacker, Dissert. München 1912.

Ebenso war es in Alkohol löslich und konnte daraus durch Wasserzusatz abgeschieden werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte es den konstanten Schmelzpunkt von  $154^{\circ}$ . Auf den Zucker, der diesem Osazon zugrunde liegt, werde ich an späterer Stelle näher eingehen und konstatiere nur sein Vorkommen auch bei dieser Reaktion. Maltosazon war nur in geringer Menge vorhanden.

Die mit Calciumhydroxyd erreichten Drehungsabnahmen übertrafen bei weitem alle anderen, die mit den bisher benutzten Hydroxyden erzielt worden sind. Dazu kommt noch, daß die Zersetzung, besonders bei höherer Temperatur, in ganz kurzer Zeit erfolgt. Auch darin, daß sich das  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in der Maltoselösung völlig löst, unterscheidet es sich von den vorhergehenden, bei denen ein solcher Vorgang nicht beobachtet wurde. Als Produkte der Reaktion konnte durch die Osazonprobe die Entstehung von Zuckern der Dextrosereihe und das Vorhandensein eines anderen Zuckers ermittelt werden.

#### D. Einwirkung von Strontiumhydroxyd auf 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltoselösung.

Im Anschluß an die Versuche mit Calciumhydroxyd wurde ein weiterer Vertreter der Erdalkaligruppe, das Strontium, auf seine Wirkung gegen Maltose untersucht. Abhandlungen, die die Reaktion zwischen Strontiumhydroxyd und Zuckern behandeln, fehlen in der Literatur fast ganz; etwa vorhandene Abhandlungen beziehen sich meist auf „Erdalkalien“. Ausgenommen davon ist der Rohrzucker, dessen Strontiumbisaccharat in der Melasseenzuckerung eine sehr wichtige Rolle spielt.

Das für den Versuch benötigte Strontiumhydroxyd wurde durch Umkrystallisieren gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle (mit 8 Mol. Krystallwasser) wurden zur 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Maltoselösung gegeben, und zwar so viel, daß der Gehalt an  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  einer  $\frac{1}{4}$  Normalität entsprach. Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur gehalten. Die Zugabe des Hydroxyds bewirkte sofort eine leichte Gelbfärbung der Zuckerlösung, ein Zeichen der einsetzenden Reaktion. Für diese ergab die Polarisation einen Verlauf, der durch folgende Kurve (Fig. 4) charakterisiert ist.

Man sieht aus diesem Diagramm, daß Strontiumhydroxyd, wie ja auch zu erwarten war, eine sehr kräftige Zersetzung der Maltose bewirkt, daß es jedoch dem Calcium an Wirksamkeit

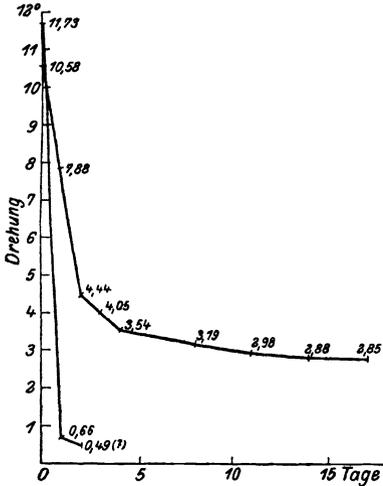


Fig. 4.

bei niedrigerer Temperatur nachsteht. Möglicherweise ist diese Reaktionsfähigkeit nur scheinbar geringer, denn wenn wir die Farbentiefe der beiden Lösungen vergleichen, so ist diese bei dem Strontiumversuch viel dunkler als beim Kalk. Es ist also denkbar, eine in anderer Richtung verlaufende Zersetzung vor uns zu haben, bei der dunkler gefärbte, aber stärker drehende Endprodukte entstehen. Die Farbe trat sofort nach dem Ansetzen auf und erreichte am 17. Tag eine Tiefe

von 3,35, bestimmt mit dem Lintnerschen Colorimeter (Normallösung II). Wie beim Calcium, so ging auch hier das Strontiumhydroxyd in Lösung, und zwar schon am 1. Tag. In der Folgezeit trat dann wieder ein dunkelbraungelber Niederschlag in wachsender Menge auf; es handelte sich dabei hauptsächlich um  $\text{SrCO}_3$ , da der Niederschlag mit Säuren  $\text{CO}_2$  entwickelt und sich dabei löst. Ob noch andere Säuren an der Bildung des Absatzes beteiligt sind, wurde nicht untersucht.

Analog wie beim Calciumversuch wurde auch hier ein Versuch bei  $40^\circ$  durchgeführt. Das Ergebnis war: die Drehung war in 1 Tag auf fast  $\frac{1}{18}$  der ursprünglichen gesunken, und dabei war eine solche Verfärbung eingetreten, daß am 2. Tage die Polarisation trotz Verdünnung fast nicht mehr ausgeführt werden konnte und der erhaltene Wert deshalb als unsicher gelten muß. Das gesamte Strontiumhydroxyd war in Lösung gegangen und es zeigte sich nur eine minimale Ausscheidung, die auch durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die beinahe ganz neutral reagierende Lösung nicht vermehrt werden konnte. Daraus ergibt sich, daß reichliche Mengen von Säuren entstanden sind, die alle vorhandene Base gebunden hatten. Die so entstan-

denen Salze wurden durch die schwache Kohlensäure nicht zerlegt.

Der Versuch mit Strontiumhydroxyd lieferte folgende Ergebnisse:

1. Die Drehung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur zunächst sehr rasch ab, später verlangsamt sich der Rückgang und erreicht schließlich einen Stillstand.

2. Die Zersetzung ist mit einer starken Braunfärbung der Zuckerlösung verbunden.

3. Das zugegebene  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  geht vollständig in Lösung, mit der Zeit treten Niederschläge auf, deren Hauptbestandteil Strontiumcarbonat ist.

4. Temperaturerhöhung bedingt eine ungemein starke Beschleunigung der Reaktion; die resultierende Lösung zeichnet sich durch die geringe Drehung, die intensive Braunfärbung und durch fast erreichte Neutralität aus.

#### **E. Einwirkung von Bariumhydroxyd auf Maltoselösungen.**

Auf Grund seiner nahen Verwandtschaft zu Calcium und Strontium wird man beim Barium ähnliche Resultate erwarten dürfen, wie sie die beiden ergeben haben. Da jedoch Bariumhydroxyd eine größere Löslichkeit besitzt, wird sich auch die Reaktionsfähigkeit als größer erweisen müssen.

In der Chemie der Zuckerarten spielt Bariumhydroxyd keine allzu bedeutende Rolle. Über die Einwirkung auf Dextrose liegen Angaben vor, zufolge denen je nach den Versuchsbedingungen Aceton<sup>1)</sup>, Melassinsäure<sup>2)</sup>, Milchsäure<sup>3)</sup> und andere Säuren<sup>4)</sup> entstehen. Lävulose wird nach den Berichten verschiedener Forscher<sup>5)</sup> durch Baryt in der Kälte langsam, in der Hitze rasch zersetzt, wobei Milchsäure und Saccharin sich bildet. Rohrzucker wird selbst durch Kochen mit Barytwasser nicht zersetzt, sondern bildet, wie mit Calcium- und Strontiumhydroxyd, Verbindungen, deren bekannteste die Formel

<sup>1)</sup> Kawalier, Journ. f. prakt. Chem. 1, 74, 28.

<sup>2)</sup> Péligot, Liebigs Annalen 67, 157.

<sup>3)</sup> Schützenbarger, Chem. Centralbl. 76, 470.

<sup>4)</sup> Gautier, Bull. d. l. soc. chim. 31, 530; Compt. rend. 90, 1003.

<sup>5)</sup> Péligot, Compt. rend. 89, 918. — Scheibler, Ber. 13, 2212.

— Kilian, Ber. 15, 701; 18 (Ref.), 610.

$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$  hat. Über die Reaktion zwischen  $Ba(OH)_2$  und Maltose existieren keine eingehenderen Untersuchungen. Lobry de Bruyn<sup>1)</sup> berichtet, daß Maltose durch verdünnte Alkalien, unter denen man, im weitesten Sinn genommen, auch Baryt verstehen kann, unter fast gänzlichem Verlust der Drehung zu unbekanntem Stoffen umgelagert wird. An anderer Stelle erwähnt er als Reaktionsprodukt Glucose. Andere als die angeführten Stellen sind über dieses Gebiet in der Literatur nicht zu finden. Es ist nun der Zweck der folgenden Untersuchungen, das Verhalten von  $Ba(OH)_2$  zu Maltose unter verschiedenen Bedingungen zu studieren; ferner soll die Art der bei der Reaktion auftretenden Zucker festgestellt werden.

#### 1. Einwirkung von $\frac{1}{4}$ -Bariumhydroxydlösung auf 10%ige Maltoselösung bei 18°.

Die für diesen und die meisten der folgenden Versuche verwendete  $\frac{1}{4}$ -Bariumhydroxydlösung wurde aus einer kalt gesättigten durch entsprechende Verdünnung bereitet. Der Gehalt wurde durch Titration mit  $\frac{1}{2}$ -Salzsäure ermittelt.

Für den vorliegenden Versuch wurden in 100 ccm dieser Barytlösung 10 g Maltose gelöst und die Lösung filtriert, wobei sich im Gegensatz zu reiner Barytlösung kein Carbonat abschied. Die vollständig klare und farblose Flüssigkeit zeigte alsbald einen leicht gelblichen Ton, der im Laufe der Zeit in Braun überging. Zugleich trat eine starke, grüne Fluorescenz im auffallenden Lichte auf. Der Verlauf der Einwirkung wurde wie bisher durch Polarisieren verfolgt, wobei sich die im folgenden Diagramm (Fig. 5) verzeichneten Werte ergaben.

Wie der Verlauf dieser Kurve zeigt, ist es hier gelungen, durch eine Einwirkungsdauer von ca. 1 Monat bei gewöhnlicher Temperatur die Inaktivität zu erreichen. Wie bei den beiden vorhergehenden Versuchen zeigt auch diese Kurve zunächst eine rapide Abnahme der Drehung, dann allmähliche Verlangsamung des Drehungsabfalls, bis zuletzt die Inaktivität erreicht ist. Der Übergangspunkt der steilen in die flache Kurve stellt zugleich einen Wendepunkt im Verlauf der Zersetzung dar, wie an einer späteren Stelle gezeigt werden wird.

<sup>1)</sup> Lobry de Bruyn, Recueil d. tr. 14, 156, 203; 18, 148; Zeitschr. d. Ver. deutsch. Zucker-Ind. 45, 949, 1090; Ber. 28, 3078.

Über den Versuch ist noch zu bemerken, daß sich aus der Lösung ein brauner, flockiger Niederschlag ausschied, der, wie die Untersuchung ergab, in der Hauptsache aus Bariumcarbonat bestand.

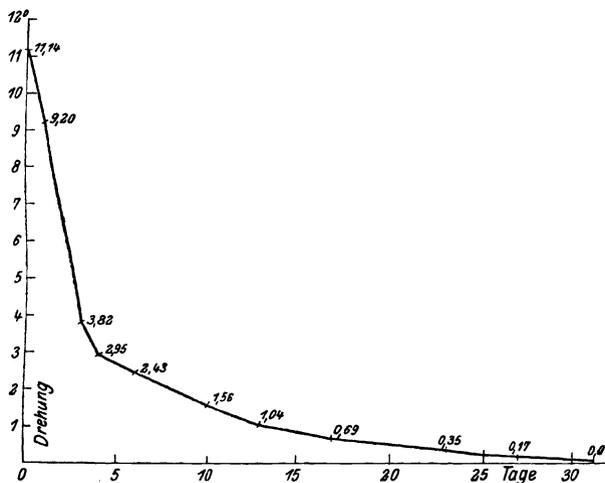


Fig. 5.

## 2. Einwirkung von $\frac{n}{4}$ -Bariumhydroxydlösung auf 10 $\frac{0}{0}$ ige Maltoselösung bei 40 $^{\circ}$ .

Da sich bei früheren Versuchen gezeigt hatte, daß eine Temperatursteigerung eine bedeutende Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft, war es nötig, die Polarisierungen in kurzen Zwischenräumen vorzunehmen. Als Versuchslösung diente eine  $\frac{n}{4}$ -Barytlösung, die auf 45 $^{\circ}$  erwärmt wurde und in der die Maltose gelöst wurde. Ein Teil dieser 10 $\frac{0}{0}$ igen Maltoselösung wurde in ein 1-dcm-Rohr gefüllt und in diesem bei 40 $^{\circ}$  stehen gelassen, der andere Teil wurde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Zur Polarisation wurde die warme Lösung nicht abgekühlt. Beim Auflösen der Maltose war sofort eine Gelbfärbung aufgetreten, die bei dem warm gehaltenen Teil nach 3 Stunden bereits in Braun übergegangen war; nach 23 Stunden war die Färbung so intensiv, daß sie die Polarisation fast unmöglich machte. Aus diesem Grunde muß der letzte Wert in dem nachfolgenden Diagramm, das über den Reaktionsverlauf Aufschluß gibt, als fraglich (Fig. 6) bezeichnet werden.

Diese Kurve zeigt große Ähnlichkeit mit der mittels Baryt bei 18° erhaltenen. Hier wie dort haben wir am Anfang eine rasche Abnahme und dann eine immer mehr hervortretende Verlangsamung. Dieser letzte Teil kommt in diesem Falle nicht so zum Ausdruck, da infolge der starken Bräunung die Polarisierungen nicht fortgesetzt werden konnten. Aus dem Versuch geht jedoch deutlich hervor, daß der Zersetzungsprozeß

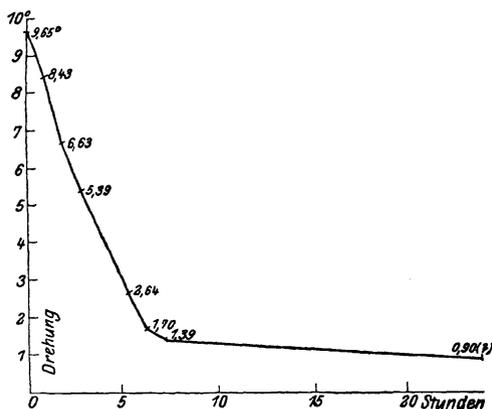


Fig. 6.

immer so ziemlich in derselben Weise verläuft, gleichviel, ob langsam bei gewöhnlicher oder schneller bei erhöhter Temperatur.

Wie oben erwähnt, war ein Teil der durch Auflösen von Maltose in 45° warmem Barytwasser erhaltenen Versuchslösung verkorkt bei Zimmertemperatur stehen geblieben. Dieser Teil zeigte nun nach 24 Stunden eine tiefere Braunfärbung als der bei 40° im geschlossenen Polarisationsrohr aufbewahrte. Nach Ablauf der Beobachtungszeit blieben beide einen Tag offen bei Zimmertemperatur stehen, wobei die erhitzte Probe so sehr nachdunkelte, daß sie die andere bei weitem übertraf. Sie blieb jedoch vollständig klar und reagierte ganz schwach alkalisch, während der nicht weiter erhitzte Teil starke Ausscheidung von Bariumcarbonat und kräftige alkalische Reaktion aufwies. Diese Erscheinungen lassen sich so erklären, daß in der erhitzten Probe das Bariumhydroxyd durch entstandene Reaktionsprodukte fast ganz gebunden ist, wie die schwach alkalische Reaktion beweist, daß jedoch im nicht erhitzten Teil

durch die Zersetzung nur wenig vom Hydroxyd gebunden ist und der Rest durch  $\text{CO}_2$  der Luft als Carbonat ausgeschieden wurde bzw. noch als Hydroxyd vorhanden ist; daher auch die stark alkalische Reaktion. Die beobachtete Nachdunklung der erhitzten Probe beim Stehen an der Luft dürfte auf Oxydationsprozesse unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs zurückzuführen sein. Dieser Befund steht in einem gewissen Gegensatz zu einer Angabe von Framm<sup>1)</sup>, nach der die Zersetzung schwach alkalischer Dextroselösung bei  $45^\circ$  durch fortwährendes Einleiten von Luft ohne jede Dunkelfärbung beendet werden kann und wobei als Produkte nur Ameisensäure und Aldehyd, aber keine Milchsäure entsteht. Dem gegenüber legten Michaelis und Rona<sup>2)</sup> durch Versuche dar, daß bis zu Alkalitäten mit einer Hydroxylionenkonzentration von  $5 \cdot 10^{-9}$  kein Unterschied besteht zwischen gelüfteten und ungelüfteten Proben.

### 3. Einwirkung verschiedener geringer Bariumhydroxydmengen auf 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltoselösung bei Zimmertemperatur.

Von einer 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Maltoselösung wurden in kleine Erlenmeyer-Kölbchen je 20 ccm abpipettiert und zu jeder Probe  $\frac{1}{4}$ -Barytlaug in steigender Menge von 0,1 bis 5 ccm gegeben. Um überall gleiche Konzentration zu haben, wurden alle Proben auf 25 ccm mit Wasser aufgefüllt. Die Fläschchen blieben verkorkt bei Zimmertemperatur stehen. Die Polarisierungen wurden im 2-dcm-Rohr vorgenommen; wo dieses infolge zu dunkler Färbung nicht mehr verwendbar war, wurde das 1-dcm-Rohr benutzt und der Wert verdoppelt. Die in Figur 7 angeführten Werte beziehen sich also stets auf Ablesungen im 2-dcm-Rohr. In späteren Stadien wurden die Lösungen vor dem Polarisieren vom ausgeschiedenen Bodensatz filtriert, was jedoch nur bei Proben mit höherem Barytgehalt nötig war.

Den Verlauf und die Ergebnisse des Versuches zeigt folgende Fig. 7.

Aus dieser Tabelle ist der Einfluß sowohl der Zeit als der Hydroxydmenge deutlich erkennbar. Wie die erste Kurve zeigt,

---

<sup>1)</sup> Framm, Arch f. d. ges. Physiol. 64, 575.

<sup>2)</sup> Michaelis und Rona, Biochem. Zeitschr. 47, 1912.

bleibt die Drehung der reinen Maltoselösung während der ganzen Versuchsdauer konstant. Anders bei den mit Barytwasser versetzten Proben, deren Gehalt an  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zwischen  $\frac{1}{1000}$  und  $\frac{1}{20}$  n schwankt. Trotz des minimalen Gehalts an Baryt läßt sich schon bei der ersten Probe mit 0,1 ccm

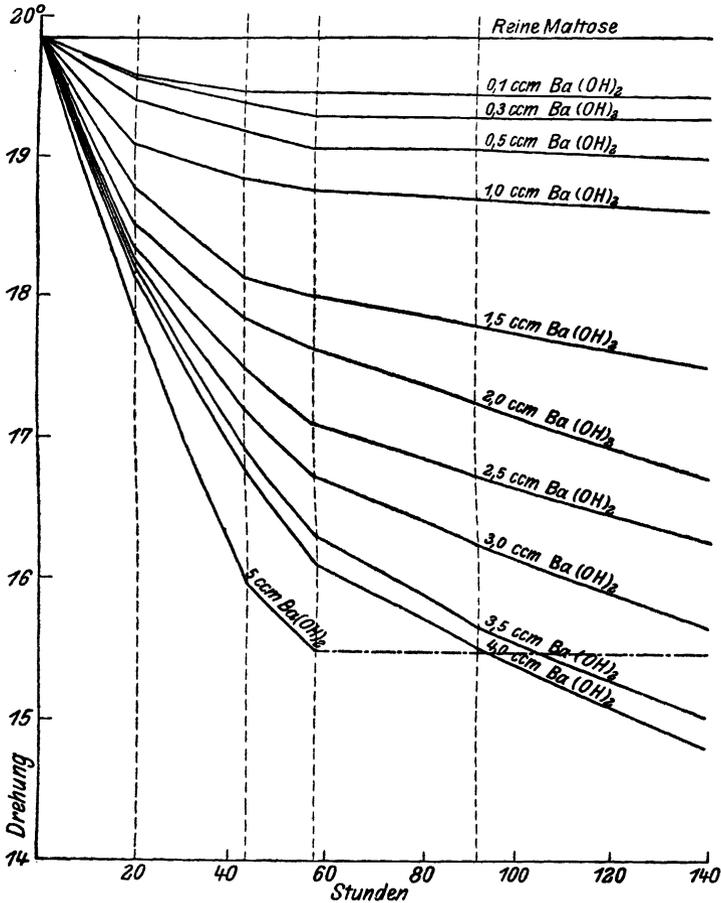


Fig. 7.

$\frac{1}{4}$ -Lauge auf 24,9 ccm Maltoselösung eine wahrnehmbare Einwirkung feststellen. Diese wird um so größer, je mehr Alkali in der Lösung vorhanden. Außer durch den Rückgang der Drehung läßt sich der Grad der Zersetzung auch durch das Auftreten der Braunfärbung erkennen. Diese beginnt bei den Proben mit höherem Barytgehalt bereits nach 20 Stunden;

dabei zeigen die Lösungen mit höherem Gehalt eine um so intensivere Färbung. Mit der Zeit dehnte sich die Verfärbung auch auf die anderen Proben aus, so daß zuletzt nur die mit ganz niederem Barytgehalt von der Verfärbung verschont blieben. Man sieht aus diesem Versuch, daß Maltose gegen OH-Ionen sehr empfindlich ist, so daß selbst geringe Mengen von Basen ihre Drehung merklich beeinflussen können. Gegen H-Ionen ist sie viel beständiger, denn als aus der Probe mit 5 ccm Barytlaugé der gesamte Bariumgehalt durch Fällen mit einem Überschuß von Schwefelsäure (1:3) gefällt wurde, ergab sich, wie die Kurve zeigt, trotz mehrtägigem Stehen keine weitere Änderung der Drehung.

#### 4. Einwirkung geringer Bariumhydroxymengen auf 20%ige Maltoselösung bei 50°.

Nachdem sich im vorhergehenden Versuch ergeben hatte, daß selbst Alkalitätskonzentrationen von  $\frac{1}{1000}$  Normalität die Drehung schon bei gewöhnlicher Temperatur beeinflussen, war auf Grund früherer Versuche zu erwarten, daß erhöhte Temperatur die Zersetzung wesentlich begünstigen werde.

In einem 100-ccm-Meßkolben wurden 20 g Maltose gelöst, dazu 1 ccm  $\frac{n}{4}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> gegeben und auf 100 ccm aufgefüllt, so daß die Lösung in bezug auf Baryt ca.  $\frac{1}{400}$  n war. Die Lösung wurde dann im 1-dcm-Rohr polarisiert, in ein Wasserbad von 50° gesetzt und von Zeit zu Zeit polarisiert. Die erhaltenen Werte enthält folgende Tabelle:

Tabelle I.

Polarisiert nach						
0 Std.	1 Std.	2 Std.	4 Std.	5 Std.	1 Tag	3 Tagen
24,90	25,66	25,68	25,70	25,77	25,73	25,63

Die hier zunächst auftretende Drehungszunahme ist offenbar mit der Halbrotaion in Zusammenhang zu bringen. Nachdem der höchste Drehungswert erreicht ist, stellt sich innerhalb 24 Stunden eine ganz geringe Abnahme ein, die aber bald einem völligen Stillstand Platz macht. Als jedoch 5 ccm Barytwasser zugegeben wurden, war am nächsten Tage ein Rückgang der Drehung von 25,63° auf 21,53° zu konstatieren. Dieses

Ergebnis beweist, daß mit einer gewissen Menge von Hydroxylionen nur ein bestimmter Grad der Zersetzung erreicht werden kann. Die mit dem zuerst zugegebenen 1 ccm Barytlauge in die Lösung gelangten OH-Ionen hatten wohl eine Zersetzung bewirkt, wie auch die aufgetretene Gelbfärbung bewies, sie wurden jedoch durch entstandene Reaktionsprodukte gebunden. In diesem Falle hatte natürlich auch das Erhitzen keinen Erfolg; eine alsbald nach dem Anstellen des Versuches abgetrennte Probe zeigte, obwohl sie bei Zimmertemperatur gestanden hatte, dieselbe Abnahme wie die bei 50° gehaltene, nämlich auf 25,63°.

Interessant ist noch, daß Bariumhydroxyd auf das Verschwinden der Halbrotaion eine ähnliche, wenn auch nicht so energische Wirkung hat wie Ammoniak. Die Halbrotaion wird jedoch nicht gleichmäßig aufgehoben, sondern ungefähr 90% innerhalb 1 Stunde, der Rest aber erst im Verlauf von 4 Stunden.

#### 5. Einwirkung geringer Bariumhydroxydmengen auf 10%ige Maltoselösungen bei verschiedenen Temperaturen.

Versuch 4 hatte ergeben, daß Maltose- und Laugenkonzentrationen sich entsprechen müssen, um eine Einwirkung, die sich durch Drehungsabnahme kundgibt, zu erhalten. Für den folgenden Versuch wurde deshalb eine 10%ige Maltoselösung und ca.  $\frac{1}{100}$  n-Barytlauge gewählt. Von der Maltoselösung wurden in Erlenmeyer-Kölbchen je 20 ccm abpipettiert. Zu einer Probe I wurden nun 1 ccm Barytwasser und 4 ccm Wasser, zur Probe II außerdem noch 1 Tropfen konz. Ammoniak gegeben, Probe III wurde zuerst 10 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt und nach dem Abkühlen wie I behandelt. Diese Reihe (A) wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, eine zweite, genau so zusammengesetzte Reihe (B) bei 37° und eine dritte (C) bei 50°. Der Versuch wurde mit einer Drehung von 18,11° im 2-dcm-Rohr begonnen. Alle Proben waren farblos, bald jedoch zeigten die bei höherer Temperatur gehaltenen eine Gelbfärbung, die bei der Reihe mit 50° intensiver war als bei der mit 37°. Der Einfluß der Temperatur ist hier unverkennbar. Aber auch die Zusammensetzung der

einzelnen Proben erwies sich als mitbestimmend für die Farbentiefe. Am wenigsten verfärbt hatten sich die nur mit Barytwasser versetzten Proben (I). Bedeutend gelber waren die, welche vor dem Zugeben des  $Ba(OH)_2$  erhitzt waren (III), und am dunkelsten, fast braun waren die Ammoniak enthaltenden (II). Es läßt sich also schon aus dem Grad der Verfärbung ein Schluß auf das Stadium der Zersetzung ziehen. Tatsächlich ergab die Polarisation im allgemeinen damit übereinstimmende Werte, wie Fig. 8 zeigt:

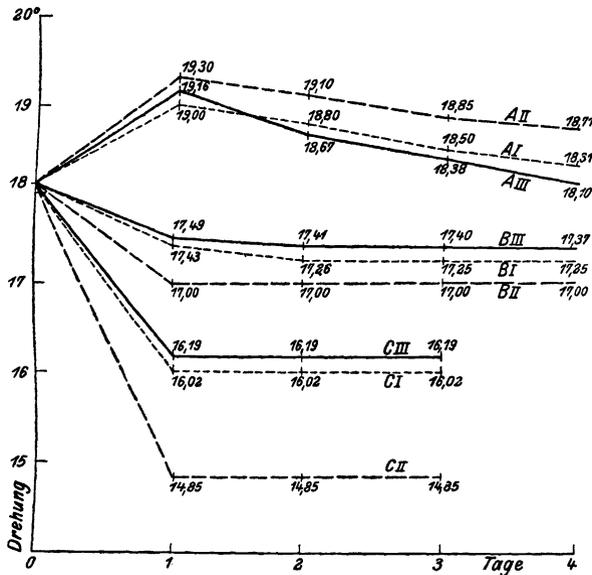


Fig. 8.

Bei Versuchsreihe A tritt zunächst eine Zunahme der Drehung ein, die selbstverständlich mit der Halbrotaion zusammenhängt. In der Folgezeit findet eine langsame, aber ziemlich gleichmäßige Abnahme der Drehung statt, die sicherlich zu der Zeit, als der Versuch abgebrochen wurde, ihr Ende noch nicht erreicht hatte. Zwischen den einzelnen Proben ist kein wesentlicher Unterschied zu erkennen, auffällig ist jedoch, daß Probe II, die doch etwas Ammoniak enthält, den geringsten Rückgang zeigt. Bei Versuchsreihe B ergibt sich ein ganz anderes Bild. Hier trat bereits am ersten Tage ein starker Rückgang der Drehung ein, der sich in den nächsten Tagen

nur wenig mehr fortsetzte. Es ist also durch die Temperaturerhöhung der Zersetzungsprozeß sehr beschleunigt worden. Hier macht sich auch bei Probe II der Ammoniakzusatz geltend, denn diese hatte am meisten unter den Proben der Reihe B an Drehung eingebüßt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Reihe C, die unter allen die größten Drehungsabnahmen und die dunkelste Färbung aufzuweisen hat. Das Maximum der Drehungsabnahme ist in dieser Reihe bereits am ersten Tage erreicht, ein weiterer Rückgang findet nicht mehr statt.

Die Ergebnisse des Versuches lassen sich dahin zusammenfassen, daß, je höher die Temperatur, desto weitgehendere Vernichtung der Drehung in derselben Zeit mit einer gewissen Menge von Hydroxylionen erreicht werden kann. Ist die Menge der zur Verfügung stehenden OH-Ionen eine beschränkte wie im vorliegenden Falle, so tritt mit ihrem Verbrauch ein Stillstand der Zersetzung ein. Werden die Versuche bei niedriger Temperatur durchgeführt, so erfolgt die Abnahme ganz langsam, auch macht sich die Halbrotation störend bemerkbar; man braucht viel längere Zeit, um das Ende der Einwirkung zu erreichen. Bei höherer Temperatur läßt sich die Grenze in kürzerer Zeit, in obigem Versuch z. B. in 1 Tage, erreichen, es müssen sich daher die Prozesse, die bei Zimmertemperatur langsam vor sich gehen, rascher vollziehen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt folgender Versuch, der als Verlauf der Probe C I während des ersten Tages angesprochen werden kann. Es wurden nämlich zu 20 ccm einer 10<sup>o</sup>/<sub>10</sub>igen Maltoselösung wie oben 1 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Barytlauge und 4 ccm Wasser gegeben und die Probe in ein Wasserbad von 50<sup>o</sup> gesetzt. Die mit einer Drehung von 18,11<sup>o</sup> angesetzte und wenige Minuten erhitzte Lösung zeigte nun infolge Aufhebung der Halbrotation eine Drehung von 19,05<sup>o</sup>, die dann im Laufe eines Tages folgendermaßen abnahm:

Tabelle II.

Zeit:	Vor Erhitzen	Nach kurzem Erhitzen	Nach			
			1 Std.	2 Std.	7 Std.	24 Std.
Drehung:	18,11	19,05	17,89	17,18	16,57	16,30

Hier zeigt sich das schon früher beobachtete Verhalten, daß nämlich die größte Drehungsabnahme in der allerersten Zeit erfolgt. Da dies auch der Fall ist, wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird, so folgt daraus, daß durch verschieden hohe Temperatur die Zersetzung der Maltose lediglich in kürzerer Zeit, aber in derselben Weise erfolgt.

Im Anschluß an den soeben beschriebenen Versuch untersuchte ich, innerhalb welcher Zeit die Einwirkung des Bariumhydroxyds bemerkbar wird, wenn der Versuch bei Zimmertemperatur ausgeführt wird. Für diesen Zweck wurde eine wie oben bereitete Lösung innerhalb kurzer Zeitabstände polarisiert, zum Vergleich diente eine reine Maltoselösung gleicher Konzentration. Dabei ergab sich folgendes:

Tabelle III.

	Polarisiert nach					
	0 Std.	3 Min.	8 Min.	16 Min.	20 Min.	16 Std.
Maltoselösung + Ba(OH) <sub>2</sub>	19,43	19,43	19,43	19,26	19,22	18,91
Reine Maltoselösung	17,97	—	—	—	—	19,43

Drehungsabnahme ist also zuerst nach  $\frac{1}{4}$ stündiger Einwirkung festzustellen. Zugleich ergibt dieser Versuch auch einen Beleg für die wiederholt ausgesprochene Behauptung, daß Barytwasser auf die Aufhebung der Halbrotaion analog wirke wie Ammoniak. Die mit Baryt versetzte Probe ergab hier sofort denselben Wert, den die reine Maltoselösung erst nach 16 Stunden erreichte und der sich als konstant erwies.

6. Einwirkung geringer Bariumhydroxydmengen auf 10 und 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltoselösungen bei Siedetemperatur.

Die in der Literatur angeführten Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf Zucker wurden meist bei Siedehitze ausgeführt; wenn nun auch zu erwarten ist, daß der Verlauf mit den bisher bei 50<sup>0</sup> erhaltenen Resultaten übereinstimmen werde, so sollen doch einige diesbezügliche Versuche angeführt werden. Als Versuchslösungen dienten 10 und 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige, von denen je eine Probe von 20 ccm mit 1 ccm  $\frac{n}{4}$ -Barytwasser und 4 ccm Wasser, ferner je eine Probe mit 5 ccm Barytwasser

und je eine mit 5 ccm Wasser versetzt wurde. Die einzelnen Proben wurden lose verkorkt gemeinsam genau  $\frac{1}{4}$  Stunde in ein lebhaft siedendes Wasserbad gesetzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden alle Proben gleichzeitig aus dem Wasserbade genommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach dem Polarisieren wurden sie nochmals 30 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt und im übrigen wie das erste Mal behandelt.

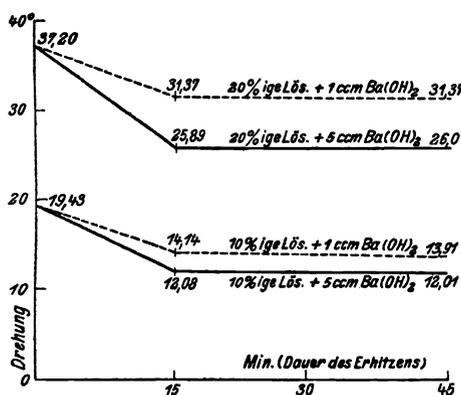


Fig. 9.

gelb, die mit 5 ccm braun; die 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen übertrafen in beiden Fällen an Intensität die 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen. Durch das zweite Erhitzen nahm die Tiefe der Färbung noch zu. Die Verfärbung trat stets sehr rasch nach dem Einsetzen in das siedende Wasser auf, so daß die Vermutung nahe liegt, zu diesem Zeitpunkt sei die Hauptreaktion bereits erfolgt.

Wie aus Fig. 9 ersichtlich ist, hatte das zweite, diesmal  $\frac{1}{2}$  stündige Erhitzen fast keinen weiteren Rückgang der Drehung bewirkt; es müssen also bereits beim ersten Erhitzen sämtliche OH-Ionen zur Reaktion mit dem Zucker gekommen und dadurch verbraucht worden sein. Was die Menge der jeweils zugesetzten Barytlauge betrifft, so ist bei den Proben mit 1 ccm fast kein Unterschied in der Drehungsabnahme zwischen der 10 und 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>igen Lösung festzustellen. Die OH-Ionenmenge, die durch 1 ccm Barytlauge zur Reaktion gebracht wurde, hatte also in beiden Konzentrationen fast in gleicher Weise gewirkt. Nicht so einfach liegen die Verhältnisse bei den Proben mit 5 ccm Barytwasser. Zunächst ist auffallend, daß die Drehungs-

Mit der Zersetzung trat auch die Verfärbung auf. Bei der Probe, die auf 20 ccm 20<sup>0</sup>/<sub>10</sub>iger Lösung 5 ccm Lauge enthielt, war bereits vor dem Erhitzen eine leichte Gelbfärbung zu erkennen. Nach dem ersten Erhitzen waren alle Proben außer den reinen Maltoselösungen gefärbt, und zwar die mit 1 ccm Ba(OH)<sub>2</sub>

abnahme nicht proportional dem Barytzusatz ansteigt, denn während letzterer auf das 5fache gebracht wird, erreicht jene knapp das Doppelte, bei der 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Lösung sogar nur das 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>fache. Auch die Übereinstimmung zwischen 10 und 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Lösung, so wie sie bei dem Zusatz von 1 ccm Ba(OH)<sub>2</sub> zutage trat, wird hier vermißt. Nach meinem Ermessen liegt der Grund für diese Erscheinungen in dem Auftreten sekundärer Prozesse. Es ist klar, daß solche um so leichter einsetzen können, je mehr Hydroxylionen da sind und je weitgehender daher die Zersetzung fortschreiten kann. In solchen Fällen werden nun aber große Mengen von OH-Ionen nicht zur Reaktion mit Zuckermolekülen kommen, sondern durch Prozesse, die sie mit Zersetzungsprodukten der ersten Reaktion eingehen, unwirksam werden und so für die Hauptreaktion verloren gehen. Ist jedoch in einer Lösung die Möglichkeit, daß ein OH-Ion primär auf ein Zuckermolekül einwirkt, doppelt so groß als in einer anderen, so wird sicher auch viel leichter und häufiger eine Reaktion zwischen beiden eintreten. Da aber die Einwirkung der Hydroxylionen auf die Maltosemoleküle den Drehungsrückgang in erster Linie bedingt, so muß dieser in einer höher prozentigen, z. B. 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Lösung einen größeren Wert erreichen wie in einer 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen, was durch obigen Versuch, besonders durch den mit 5 ccm Ba(OH)<sub>2</sub>, bestätigt wird.

Das Ergebnis dieses Versuches läßt sich dahin zusammenfassen, daß das Erhitzen im siedenden Wasserbade die Einwirkung außerordentlich beschleunigt, und daß sich um so mehr Nebenprozesse einstellen, je mehr OH-Ionen zur Reaktion gelangen. Eine Proportionalität zwischen Barytzusatz und Drehungsabnahme läßt sich nicht erkennen, möglicherweise besteht eine solche in der allerersten Zeit der Einwirkung.

Dasselbe Ergebnis lieferte folgender Versuch: Proben von je 20 ccm einer 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igen Maltoselösung wurden einerseits mit 1 ccm Barytlauge + 5 ccm Wasser, andererseits mit 5 ccm Lauge versetzt. Die Erlenmeyer-Kölbchen, in denen sich die Mischungen befanden, wurden lose mit Korken verschlossen, um die Wasserverdunstung möglichst zu beschränken. Sie wurden dann in ein Wasserbad von ca. 50° gebracht und dieses zum Sieden erhitzt. In allen Proben trat nach ca. 3 Minuten vom Einbringen an gerechnet die Verfärbung auf, die

bei allen während des ganzen Erhitzens dieselbe weingelbe Tönung beibehielt. Bei den Proben mit 1 ccm Barytlauge blieb sie auch nach dem Erkalten bestehen, während sie bei denen mit 5 ccm beim Abkühlen ganz plötzlich in Braun umschlag, unabhängig von der Dauer des Erhitzens. Der Versuch wurde nämlich in der Weise durchgeführt, daß in gewissen Zeitabständen von jeder Reihe ein Kölbchen herausgenommen, rasch abgekühlt und die Lösung polarisiert wurde. Es ergaben sich dabei unter Benutzung des 2-dcm-Rohres folgende Werte:

Tabelle IV.

Erhitzungsdauer:	0 Std.	$\frac{1}{4}$ Std.	$\frac{1}{2}$ Std.	$\frac{3}{4}$ Std.	1 Std.	$1\frac{1}{2}$ Std.
1 ccm Ba(OH) <sub>2</sub> -Zusatz	36,57	30,84	30,83	30,81	30,80	30,79
5 ccm Ba(OH) <sub>2</sub> -Zusatz	36,57	24,35	24,34	24,40	24,40	—

Wir ersehen aus dieser Tabelle, daß die längere Dauer des Erhitzens in keiner der beiden Reihen irgendwelche Änderung der Drehung mit sich bringt, daß also keine weitere Zersetzung erfolgt. Darauf läßt auch die für alle Proben derselben Zusammensetzung gleiche Färbung schließen. Der obenerwähnte plötzliche Umschlag der weingelben in eine braune Färbung hängt, wie auch bei Versuch 2, wahrscheinlich mit Oxydationsvorgängen zusammen, da er erst auftrat, als infolge der Abkühlung der Sauerstoff der Luft zur Lösung gelangte.

#### 7. Einwirkung von $\frac{n}{4}$ -Bariumhydroxydlösung auf 10 und 20<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ige Maltoselösung bei Zimmertemperatur.

Die Versuche 3 bis 6 hatten gezeigt, daß mit geringen Mengen von Bariumhydroxyd nur ganz kleine Drehungsabnahmen zu erzielen sind. Dagegen war es in Versuch 1 gelungen, mit einer  $\frac{n}{4}$ -Bariumhydroxydlösung eine 10<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ige Maltoselösung völlig zu inaktivieren. Die Konzentration der Lauge ist also hinreichend, um sämtliche Maltosemoleküle einer 10<sup>o</sup>/<sub>10</sub>igen Lösung zur Reaktion zu bringen. Es ist zu erwarten, daß sich dabei die Einwirkung schon innerhalb kurzer Zeit durch die Drehungsabnahme kundgibt. In welchem Grade dies der Fall ist, soll folgender Versuch zeigen. 2 g Maltose wurden in 25 ccm  $\frac{n}{4}$ -Barytlauge gelöst und die klare, farb-

lose Flüssigkeit polarisiert. Die Lösung blieb dann bei Zimmertemperatur verschlossen stehen; von Zeit zu Zeit wurde ihre Drehung ermittelt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde zeigte die Lösung bereits eine deutliche gelbe Verfärbung, nach 5 Stunden war diese zu Zitrongelb, nach 1 Tag zu Dunkelgelb und nach 3 Tagen zu Braun vorgeschritten. Zugleich mit diesem Versuch wurde auch die Einwirkung von  $\frac{1}{4}$ -Barytlauge auf höhere Maltosekonzentration untersucht und für diesen Zweck eine Lösung von 4 g Maltose in 25 ccm Barytwasser bereitet. Wie sich die beiden Konzentrationen gegenüber der gleichen Menge Hydroxyd verhalten, zeigt folgendes Diagramm (Fig. 10).

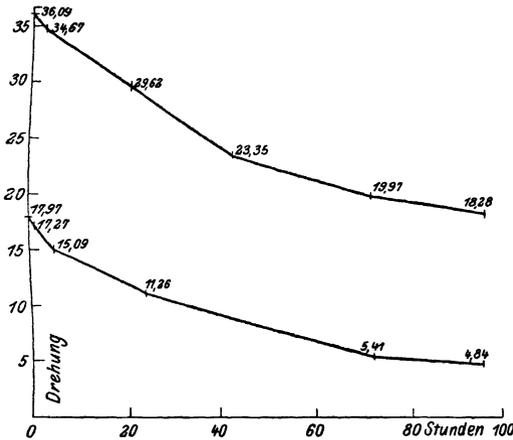


Fig. 10.

Die beiden Kurven zeigen, von kleineren Abweichungen abgesehen, so ziemlich den gleichen Verlauf. Daraus folgt bezüglich der Reaktion, daß diese in beiden Fällen sich in gleicher Weise vollzieht. In früheren Versuchen habe ich gezeigt, daß Temperatur und Barytlaugenkonzentration bei ihrer Erhöhung die Reaktion lediglich beschleunigen bzw. länger dauern lassen können, ohne jedoch am Verlauf des Prozesses selbst, wie er sich durch die Drehungsänderung kundgibt, etwas zu ändern.

Dasselbe läßt sich auf Grund des jetzigen Versuches von der Verschiedenheit der Maltosekonzentration sagen: Kann mit einer gewissen Konzentration von OH-Ionen eine 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltoselösung eben zur Drehung 0<sup>0</sup> zersetzt werden, so wird eine Lösung vom doppelten Prozentgehalt an Zucker durch diese

Menge OH-Ionen nur so weit zersetzt werden können, daß die ursprünglich zwischen den beiden Zuckerlösungen bestandene Drehungsdifferenz im allgemeinen erhalten bleibt. Man wird also für eine 20%ige Zuckerlösung ungefähr die doppelte Quantität Hydroxylionen als für eine 10%ige brauchen, um denselben Endpunkt der Reaktion zu erreichen. Damit komme ich zu demselben Resultat wie in Versuch 5, in dem ich von verschiedenen Hydroxydkonzentrationen und verschiedener Temperatur ausgegangen war.

Im folgenden soll ein Versuch angeführt werden, der sich mit den Erscheinungen befaßt, die eine teilweise zersetzte Maltoselösung bei erneutem Zusatz von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zeigte. Eine ca. 20%ige Maltoselösung war durch die Einwirkung geringer Bariumhydroxymengen auf eine Drehung von  $22,23^\circ$  gebracht worden. Dieser Wert änderte sich trotz längerem Stehen nicht mehr; es erfolgte also keine weitere Reaktion. Von dieser Lösung wurden nun drei Proben zu je 20 ccm abgenommen, die eine mit 1 ccm Barytlaug und 4 ccm Wasser (II), die andere mit 5 ccm Lauge (III) und die dritte mit 5 ccm Wasser (I) versetzt und die Reaktion einige Tage lang durch Polarisieren verfolgt. Dabei ergaben sich folgende Resultate, wobei zu berücksichtigen ist, daß infolge der Verdünnung die Anfangsdrehung der drei Proben  $17,56^\circ$  ist:

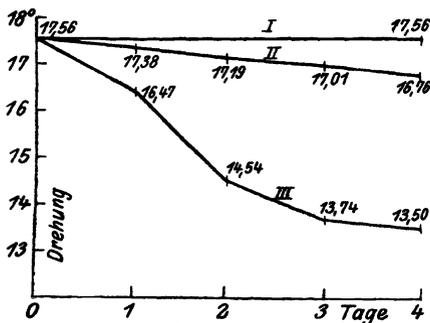


Fig. 11.

Die Polarisationen erfolgen im 2-cm-Rohr. Bei der nur mit Wasser versetzten Lösung trat keinerlei Änderung der Drehung ein, dagegen wiesen die Proben, die neuerdings Barytlaug zugesetzt erhielten, eine um so größere Abnahme auf, je mehr sie davon bekamen.

Dieser Versuch zeigt deutlich, daß in einer Maltoselösung, die infolge des Verbrauchs der anfangs zugesetzten Hydroxylionen keine weitere Drehungsabnahme aufweist, durch Zusatz neuer OH-Ionen der Zersetzungsprozeß wieder einsetzt. Je nach der Menge der zugegebenen Ionen schreitet der Zerfall mehr oder

minder weit vor, ohne jedoch eine Gesetzmäßigkeit zwischen Drehungsabnahme und Alkaligabe erkennen zu lassen. Wenn dies in Fig. 11 scheinbar doch der Fall ist, so ist zu bedenken, daß zur Zeit, als der Versuch abgebrochen wurde, der Prozeß sein Ende noch nicht erreicht hatte. Der stets beobachtete und schon öfter hervorgehobene, charakteristische Verlauf der Reaktion, nämlich zunächst ein rascher Abfall der Drehung und dann eine zunehmende Verlangsamung, tritt auch hier bei Probe III auf; es reagiert also nur teilweise zersetzte Maltoselösung bei erneutem Zusatz von Lauge wie eine frisch bereitete, noch nicht angegriffene Lösung.

Im Anschluß an diese Versuche will ich noch von einer Untersuchung über den Einfluß der Luft auf die Zersetzung berichten. In der Literatur finden sich verschiedene Angaben, in denen über Versuche berichtet wird, die mit alkalischen Zuckerlösungen unter ständigem Luftdurchsaugen ausgeführt wurden. So kann nach Framm<sup>1)</sup> eine schwach alkalische Dextroselösung bei stetem Lüften und 45° ohne Bräunung völlig zersetzt werden; andererseits berichten Michaelis und Rona<sup>2)</sup>, daß bis zu gewissen Alkalitäten kein Unterschied zwischen gelüfteten und sauerstofffreien Versuchen bestehe (s. Versuch 2).

In der Anordnung des Versuchs ging ich von folgenden Gesichtspunkten aus: Wenn von einer Maltoselösung, die mit Bariumhydroxyd versetzt ist, sofort ein Teil weggenommen, aber unter denselben Bedingungen gehalten wird wie der andere, so müssen beide Teile denselben Reaktionsverlauf und damit auch denselben Drehungswert zu einer bestimmten Zeit zeigen. Dies kann nicht der Fall sein, wenn irgendeine wichtige Bedingung bei beiden verschieden ist; ist der Luftzutritt als eine solche von Einfluß, so müssen die beiden Teile verschiedenen Reaktionsverlauf aufweisen.

Für die Ausführung wurde von einer Lösung von 10 g Maltose in 100 ccm  $\frac{n}{4}$ -Barytlauge ein Teil weggenommen, nachdem die Lösung polarisiert war. Der Rest wurde in einer vollständig gefüllten Flasche luftdicht verschlossen aufbewahrt, während der andere Teil bei Luftzutritt aufgehoben wurde.

---

<sup>1)</sup> Framm, Arch. f. d. ges. Physiol. 64, 575.

<sup>2)</sup> Michaelis und Rona, Biochem. Zeitschr. 47.

Die Drehung der Lösung war vor der Teilung  $11,05^{\circ}$ ; nach einiger Zeit zeigte der offen verwahrte Teil eine Drehung von  $0,33^{\circ}$ ; denselben Wert ergab die Polarisation des verschlossen gehaltenen Teiles. Es hatte also der Luftzutritt die Reaktion selbst nicht beeinflußt, denn sonst müßte eine Verschiedenheit im Drehungswert aufgetreten sein. Daß der Sauerstoff aber doch nicht ganz ohne Wirkung ist, zeigen die an früheren Stellen erwähnten Fälle, wo Lösungen, die bei Luftabschluß zersetzt worden waren, nachdunkelten, sobald Luft Zutritt erhielt. Es muß sich dabei nur um Einwirkungen auf Zersetzungsprodukte der Maltose handeln.

In den bisherigen Abschnitten habe ich den Verlauf der Einwirkung von verschiedenen Hydroxyden auf Maltose, und zwar unter den mannigfachsten Bedingungen, verfolgt. Auf Grund dieser Untersuchungen läßt sich darüber folgendes feststellen:

Die Einwirkung eines Hydroxyds ist um so kräftiger, je mehr dieses dissoziiert ist. Unter den Erdalkalimetallen zeigte das Bariumhydroxyd die kräftigste Einwirkung. Die mehr oder minder große Löslichkeit eines Hydroxyds ist für den Verlauf dieses Prozesses fast ohne Bedeutung. Von Wichtigkeit ist dagegen die Menge des Hydroxyds; ist diese im Verhältnis zur vorhandenen Maltosemenge zu gering, so findet nur so lange eine Zersetzung statt, bis alle OH-Ionen verbraucht sind. Dieser Punkt ist durch Stillstand der Drehungsabnahme und Neutralität der Lösung gekennzeichnet. Durch Zugabe neuer Mengen von Hydroxyd wird die Zersetzung wieder in Gang gebracht. Ist genügend Hydroxyd vorhanden, so gelingt es, durch lang andauernde Einwirkung bei Zimmertemperatur die Drehung völlig zu vernichten. Die Drehungsabnahme erfolgt dabei nicht gleichmäßig, sondern anfangs sehr rasch und verlangsamt sich immer mehr, um zuletzt den Nullpunkt zu erreichen. Eine Abnahme über diesen hinaus auf die negative Seite findet nicht statt. Diese charakteristische Drehungsabnahme findet unter allen Umständen in derselben Weise statt; durch erhöhte Temperatur erfolgt sie lediglich in kürzerer Zeit. Eine stete Begleiterscheinung der Drehungsabnahme ist die Bräunung der Lösung. Diese wird um so intensiver, je mehr die Drehung sinkt. Durch Luftabschluß wird das Auftreten der braunen Farbe ebenso wenig gehindert wie durch niedrigere Temperatur.

## II. Abschnitt.

### Charakterisierung der entstandenen Reaktionsprodukte.

Der Zweck der folgenden Untersuchungen soll die Charakterisierung der Reaktionsprodukte sein, die Maltose unter dem Einfluß von Bariumhydroxyd ergibt und soweit sie der Zuckergruppe angehören. Als Versuchslösungen dienten durchweg 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Maltoselösungen in <sup>3</sup>/<sub>4</sub>-Barytwasser; je nachdem sie längere oder kürzere Zeit gestanden waren, war die Drehung nur teilweise, meist jedoch vollständig vernichtet. In den Lösungen, die luftdicht verschlossen aufbewahrt wurden, hatte sich stets ein Bodensatz gebildet. Da über diese Erscheinung auch in der Literatur berichtet wird und Analysen davon vorliegen, denen zufolge es sich in den betreffenden Fällen um Salze von Ameisensäure<sup>1)</sup>, Zuckersäure<sup>1)</sup>, Glycinsäure<sup>2)</sup> usw. handelte, so war es von Interesse, ob wir es hier ebenfalls mit solchen Körpern oder mit einem anorganischen Salz zu tun haben.

Die Menge des ausgeschiedenen Satzes betrug meist nur 1 bis 1,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der angewendeten Maltose, also ziemlich wenig. Beim Abfiltrieren der braunen Reaktionsflüssigkeit blieb er in Form von braunen Flocken zurück. Durch Waschen mit kaltem und heißem Wasser konnte die braune Färbung nicht entfernt werden, dagegen löste sich im heißen Wasser ein kleiner Teil mit brauner Farbe. Die Lösung war — vielleicht infolge ihrer Verdünnung — optisch inaktiv und reduzierte Fehlingsche Lösung. Beim Eindampfen blieben krystalline Massen zurück, die beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag von Bariumsulfat ergaben: es liegt also das Bariumsalz einer organischen Säure vor, die sich nun in der schwefelsauren Lösung befand. Durch Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Äthers konnte sie als hornige Masse erhalten werden. In verdünntem Ammoniak löste sie sich leicht und ergab beim Eindampfen weiße, glänzende Krystallblättchen des Ammoniumsalzes. Um welche Säure es sich hier handelte, wurde jedoch nicht weiter untersucht. Der beim Auskochen des Bodensatzes ungelöst zurückgebliebene Hauptteil setzte sich, wie das Mikroskop zeigte, aus winzigen Nadeln zusammen, die sich teils einzeln

<sup>1)</sup> Löb und Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. 23, 10, 1910.

<sup>2)</sup> Kawalier, Journ. f. prakt. Chem. 1, 14, 28.

vorfanden, teils zu Büscheln angeordnet waren. Beim Behandeln mit verdünnten Säuren entwickelte sich reichlich  $\text{CO}_2$ ; mit Salzsäure ging alles glatt in Lösung, mit Schwefelsäure blieb ein weißes, krystallines Pulver zurück. Dieses erhielt man auch als Niederschlag, wenn die salzsaure Lösung mit Schwefelsäure versetzt wurde. Es handelte sich also um Bariumcarbonat. Die Anwesenheit von Barium konnte auch noch durch die grüne Flammfärbung nachgewiesen werden.

Der Bodensatz besteht demnach hauptsächlich aus Bariumcarbonat, daneben enthält er noch Bariumsalze organischer Säuren. Es liegt nun die Vermutung nahe, das  $\text{BaCO}_3$  sei durch den Einfluß von  $\text{CO}_2$  der Luft entstanden. Dieser Annahme steht jedoch die Versuchsanordnung entgegen. In der verwendeten, absolut klaren Barytlaug und in der Maltose ist kein  $\text{CO}_2$  vorhanden; nach dem Auflösen wurden aber die Flaschen, die mit den klaren Lösungen so weit gefüllt waren, daß die Luft fast ganz verdrängt war, verkorkt und mit Paraffin überzogen. Auf diese Weise ist eine Einwirkung der  $\text{CO}_2$  der Luft vollständig ausgeschaltet. Da sich nun aber trotzdem Bariumcarbonat bildete, so muß  $\text{CO}_2$  als ein Zersetzungsprodukt der Maltose auftreten.

Zur Abscheidung der in der Lösung enthaltenen Zucker wurde versucht, eine Fällung durch Alkohol zu erzielen. Ein Niederschlag konnte aber nur bei solchen Versuchen erzeugt werden, bei denen die Zersetzung eine gewisse Grenze (Drehungsabnahme nur ca.  $\frac{1}{5}$  der Gesamtdrehung) noch nicht überschritten hatte. In diesen Fällen wurde folgendermaßen verfahren:

Aus der Lösung, die nur kurze Zeit der Einwirkung überlassen war, wurde der gesamte Barytgehalt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die vorher braune Lösung nahm, sobald sie sauer reagierte, eine lichtgelbe Färbung an; durch Zugabe von Barytlaug, mit der der Säureüberschuß neutralisiert wurde, trat jedoch die ursprüngliche Farbe wieder auf. Nach dem Absetzen des  $\text{BaSO}_4$ -Niederschlags wurde die überstehende klare Flüssigkeit abgezogen und filtriert. Sie reagierte neutral und zeigte im 2-dcm-Rohr eine Drehung von  $22,33^\circ$ . Das spezifische Gewicht, mittels Pyknometer bei  $17,5^\circ$  bestimmt, betrug 1,0385; ihm entspricht nach Balling ein Gehalt von 9,89 g in 100 ccm. Daraus berechnet sich für die

Zuckerlösung eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = 112,9^\circ$ . Da aber die spezifische Drehung der Maltose  $137,1^\circ$  beträgt, so muß ein Teil des Zuckers nicht mehr als solcher vorhanden sein. Die Lösung wurde nun bei ca.  $60^\circ$  zum Sirup eingeeengt und dieser mit so viel 96%igem Alkohol versetzt, bis sich eben eine schwache, beim Umschütteln bleibende Fällung zeigte, die dann durch einige Tropfen Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Nach dem Einimpfen einiger Maltosekrystalle blieb das Ganze verschlossen bei  $25^\circ$  stehen. Schon nach einigen Stunden zeigte sich auf dem Boden eine reichliche Krystallisation, die sich so vermehrte, daß nach 24 Stunden die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei verwandelt war. Dieser wurde mit 90%igem Alkohol verdünnt und abgesaugt. Die auf dem Filter gebliebenen Krystalle wurden dann so lange mit 90%igem Alkohol gewaschen, bis sie rein erschienen. Ein leicht gelblicher Ton konnte auf diese Weise nicht entfernt werden. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad wurde dieser Körper auf seine hauptsächlichsten Eigenschaften untersucht.

**Krystallform.** Deutliche dreieckige Blättchen, eine für Maltose charakteristische Krystallform.

**Löslichkeit.** In Wasser und verdünntem Alkohol mit bräunlicher Farbe löslich, nicht aber in stärkerem Alkohol.

**Wassergehalt.** 2 g der Substanz wurden 3 Stunden auf  $105^\circ$  erhitzt, wobei sie sich bräunte. Gewichtsverlust: 0,128 g = 6,4% Wasser.

**Asche.** Die zur Wassergehaltsbestimmung verwendete Probe wurde in einem Platintiegel verascht, wobei eine rein weiße Asche zurückblieb:

0,018 g = 0,96% Asche (auf Trockensubstanz berechnet). In verdünnter Salzsäure löste sich die Asche vollständig unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$ ; sie bestand also aus  $\text{BaCO}_3$ .

**Drehungsvermögen.** 1 g lufttrockene Substanz in 20 ccm Wasser gelöst, zeigte im 1-dcm-Rohr eine Drehung von  $2,13^\circ$ ; daraus berechnet sich unter Berücksichtigung des Wasser- und Aschengehalts eine spez. Drehung  $[\alpha]_D = 45,88^\circ$ . Nachdem die Lösung 24 Stunden gestanden, ergab die Polarisation im 1-dcm-Rohr einen Wert von  $5,90^\circ$ , dem jetzt eine spez. Drehung =  $127,24^\circ$  entspricht. Dieser Wert blieb auch bei längerem Stehen konstant.

Aus diesen Eigenschaften geht hervor, daß wir es hier mit etwas verunreinigter, krystallisierter Maltose zu tun haben. Auffällig ist daran zunächst die leichte Krystallisierfähigkeit. Während Maltose für gewöhnlich Tage und Wochen zur Krystallisation braucht, fiel sie in diesem Falle innerhalb eines Tages in schönen Krystallen aus. Um sie zu reinigen, wurde das Material in wenig Wasser gelöst und die etwas bräunliche Lösung wie früher mit Alkohol versetzt und geimpft. Außer einigen braunen Flocken wurde jedoch nichts gefällt, doch konnte wie früher eine reichliche Krystallisation erzielt werden, nachdem die wässerige Lösung über Tierkohle gereinigt, zum Sirup eingedampft und mit Alkohol versetzt war. Man erhielt die Substanz so aschenfrei. Neben der Fähigkeit, leicht zu krystallisieren, zeigt diese Maltose eine ganz außergewöhnlich starke Halbrodation. Während sich diese bei Maltoselösungen für gewöhnlich durch eine Zunahme von einigen Graden äußert, hat sich hier die Drehung nach 24 Stunden fast verdreifacht. Vermutlich haben wir es im vorliegenden Präparat mit einer der niedrig drehenden Maltosemodifikationen zu tun.

Es wurde versucht, aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation durch eine Wiederholung des oben beschriebenen Verfahrens eine nochmalige Fällung zu erhalten, jedoch vergebens. Nachdem der Alkohol durch Abdampfen entfernt war, wurde der Sirup in Wasser gelöst und auf dieselben Eigenschaften untersucht wie die auskrystallisierte Maltose:

Gehalt der Lösung an Trockensubstanz. Das spez. Gewicht, mittels Pyknometer bestimmt, betrug 1,0442, entsprechend einem Gehalt von 11,44 g in 100 ccm (Windisch-tabellen).

Asche. 10 ccm der Lösung, in einer Platinschale eingedampft und verascht, ergaben 0,0162 g Asche = 1,42% (auf die Trockensubstanz bezogen). In verdünnter Salzsäure ist sie unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung klar löslich, besteht also auch aus Bariumcarbonat.

Reduktion. 5 ccm der Lösung wurden auf 100 ccm verdünnt und nach Wein die Reduktion ausgeführt. Es ergab sich, daß 91,42% der Trockensubstanz = 92,71% der aschenfreien Trockensubstanz Reduktionsvermögen besitzen.

Drehung. Die Lösung zeigte im 2-cm-Rohr eine Drehung

von  $21,84^{\circ}$ . Daraus berechnet sich unter Berücksichtigung dessen, daß nur  $91,42\%$  der Trockensubstanz reduzieren, also Zucker sind, eine spez. Drehung  $[\alpha]_D = 104,42^{\circ}$ . Vor dem Ausfällen des Zuckers war die spez. Drehung der Lösung  $112,9^{\circ}$ . Es muß also der ausgefallene Körper eine höhere spez. Drehung besitzen als das, was noch in Lösung geblieben ist; dies trifft tatsächlich zu. In der Lösung befinden sich hauptsächlich noch die niedriger drehenden Zersetzungsprodukte neben etwas Maltose, während der meiste Teil der stark drehenden, unangegriffenen Maltose ausgefallen war. Daraus erklärt sich auch daß nur solche Lösungen eine Krystallisation liefern, bei denen die Drehung bloß teilweise vernichtet ist, die also noch genügend unzersetzte Maltose enthalten.

Bemerkenswert ist, daß die Lösung trotz des Fällens des Bariums mit Schwefelsäure noch einen so hohen Aschengehalt aufwies. Da es sich dabei stets um  $\text{BaCO}_3$ , nicht etwa  $\text{BaSO}_4$  handelt, so mußte das Barium an organische Säuren gebunden gewesen sein. Diese waren beim Ausfällen des Bariums durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden, die Lösung hätte also, auch wenn kein Schwefelsäureüberschuß vorhanden gewesen wäre, sauer reagiert. Es war nun Barytlaug zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure zugesetzt worden; zugleich neutralisierten sich aber auch die organischen Säuren und bedingten so den Aschengehalt. Vermutlich handelte es sich bei diesen organischen Säuren größtenteils um Milchsäure; um auf sie zu prüfen, wurde die mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzte Lösung nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats mehrmals ausgeäthert. Die Ätherextrakte wurden mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und dann der Äther verjagt, wobei eine sirupöse, bräunliche Substanz zurückblieb, die sich in Wasser klar zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit löste. Um Schwefelsäure kann es sich dabei nicht handeln, denn diese ist mit Äther nicht extrahierbar. Ein Teil dieser wässrigen Lösung wurde mit Zinkcarbonat gekocht, filtriert und das Filtrat langsam auf einem Uhrglas eingedampft. Es blieben kleine Kryställchen zurück, die sich unter dem Mikroskop als quadratische Prismen erwiesen. Es liegt also Zinklactat vor; das auf ähnliche Weise dargestellte Calciumsalz zeigte unter dem Mikroskop nadelförmige Krystalle,

die zum Teil zu Warzen und Sternchen vereinigt waren. Mit ganz verdünnter, fast farbloser Ferrichloridlösung färbte sich die Lösung deutlich gelb<sup>1)</sup>. Auf Grund dieser Befunde kann Milchsäure als nachgewiesen gelten.

Wie ich an einer früheren Stelle bemerkt habe, läßt sich mit Alkohol nur in solchen Lösungen eine Krystallisation erzielen, deren Drehung nur teilweise vernichtet ist. Die auf diese Weise erhaltenen Körper bestehen aus Maltose, ein anderer Zucker ist darin nicht enthalten. Doch dürften sich solche in den Mutterlaugen finden. Es wurden deshalb aus einer solchen Lösung die Osazone dargestellt. 20 ccm der Lösung wurden mit 2 g Phenylhydrazin und 2,5 ccm 50%iger Essigsäure 1 Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Schon bald fiel ein gelbes, nadelförmig krystallisiertes Osazon aus. Nach Verlauf der Stunde wurde heiß filtriert; das Filtrat lief zunächst klar ab, trübte sich aber beim Erkalten und war zuletzt ganz von einem in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslichem Osazon erfüllt. Das bereits in der Hitze ausgefallene Osazon wurde auf dem Filter mit heißem Wasser, mit Alkohol und Äther gewaschen, auf Ton abgepreßt und so getrocknet. Das erst beim Erkalten des Filtrats erhaltene Osazon wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ebenso getrocknet, wobei es zu bräunlichen Krusten eintrocknete. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 182 bis 184°. Sein ganzes Verhalten deutet auf das Osazon der Maltose hin. Wenn auch der Schmelzpunkt des reinen Maltosazons zu 190 bis 191° angegeben wird, so ist zu bedenken, daß diesen Schmelzpunkt nur ein aus ganz reinen Materialien hergestelltes Osazon aufweist, was im vorliegenden Falle durchaus nicht zutrifft. Zudem ist das Maltosazon, wie die Maltose selbst, ein sehr zersetzlicher Stoff, so daß allein durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur der Schmelzpunkt bis auf 150° sinken kann. Da der Schmelzpunkt keine genügende Stütze dafür bot, daß wir es wirklich mit Maltosazon zu tun haben, so wurde zu seiner Identifizierung folgende von Karl Neuberg<sup>2)</sup> angegebene Methode angewendet: 0,01 g

---

<sup>1)</sup> A. Berg, Meyers Jahrb. d. Chem. 1895, 215.

<sup>2)</sup> Neuberg, Zeitschr. des Ver. deutsch. Zucker-Ind. 1912, 559.

Osazon wurden in 12 ccm heißem Wasser gelöst und sehr rasch abgekühlt, so daß sich das Osazon sehr fein abschied. Zu dieser Suspension wurden 1 g sorgfältig gewaschene, frische Hefe, 1 Tropfen Chloroform und 1 ccm Toluol gegeben und das Ganze 2 Tage lang der Hydrolyse überlassen, wodurch das Maltosazon in Dextrose und Dextrosazon zerfällt. Zugleich wurde ein blinder Parallelversuch mit Hefe allein angesetzt. Nach zwei Tagen wurde sorgfältig filtriert und im klaren Filtrat bei  $40^{\circ}$  durch tropfenweise Zugabe starker Phosphorwolframsäure alle die Reduktion störenden Stoffe gefällt. Nach fünf Minuten langem Stehen wurde filtriert, die überschüssige Phosphorwolframsäure mit Bleiacetat gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die nun völlig farblosen und klaren Lösungen wurden auf 5 ccm eingeeengt, mit KOH neutralisiert und mit Fehlingscher Lösung auf ihr Reduktionsvermögen geprüft. Die Probe, die das Osazon enthielt, zeigte bereits beim schwachen Erwärmen eine reichliche Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , während sich in der Parallelprobe mit Hefe allein nichts ausschied. Die Bildung der Dextrose ist ein Zeichen dafür, daß tatsächlich eine Hydrolyse stattfand, wir es also mit Maltosazon zu tun hatten. Es ist somit festgestellt, daß auch in der Mutterlauge der Alkoholfällung noch Maltose vorhanden, daneben aber auch ein anderer Zucker, der ein in heißem Wasser sehr schwer lösliches Osazon liefert. Durch seine Löslichkeitsverhältnisse, sowie durch sein Aussehen kennzeichnet es sich als das Osazon eines Monosaccharides. Der Schmelzpunkt lag bei  $200^{\circ}$ , wir haben es also wahrscheinlich mit Dextrosazon zu tun, doch können auch Lävulose und Mannose bei seiner Bildung beteiligt gewesen sein. Daß jedoch das vorliegende Osazon einen Zucker aus der d-Glucosegruppe zur Grundlage hat, wurde nach folgender von K. Neuberg<sup>1)</sup> angegebenen Methode bewiesen. 0,2 g Osazon wurden in einem Gemisch von 4 g Pyridin (Spt. 110 bis  $120^{\circ}$ ) und 6 g absolutem Alkohol unter schwachem Erwärmen gelöst. Die gelbe Lösung wurde nach dem Abkühlen im 1-cm-Rohr polarisiert, wobei sich eine Drehung von  $-1,5^{\circ}$  ergab. Dieser Wert entspricht genau dem von Neuberg für Glykosazon angegebenen,

---

<sup>1)</sup> K. Neuberg in *Aberhaldens Biochem. Arbeitsmethoden* 2, 88.

so daß damit die Anwesenheit eines oder mehrerer der drei Monosaccharide aus der d-Glucosegruppe festgestellt ist.

Bemerkenswert ist, daß die Mutterlauge mit Resorcinsäure sehr deutlich Rotfärbung zeigt. Sie muß daher Ketosen enthalten, denn nur diese geben die Seliwanoffsche Reaktion sehr rasch und schön. Ob es sich um Lävulose oder andere Ketosen handelt, läßt sich auf Grund dieser Reaktion nicht entscheiden.

Zu den Versuchen, die sich bisher auf die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erstreckten, waren Lösungen verwendet worden, deren Drehung nur wenig abgenommen hatte. In diesen konnten neben unveränderter Maltose bereits Monosaccharide nachgewiesen werden. In der Folge zeigte sich nun, daß letztere um so reichlicher vorhanden sind, je mehr die Drehung gesunken war, daß hingegen der Gehalt an Maltose mit der Drehung abnahm. Als Maßstab für die Mengen der genannten Zucker diente die Ausbeute an Osazon. Bei Lösungen, deren Drehung den Wert  $0^{\circ}$  erreicht hatte, konnte nur in minimalen Mengen ein in heißem Wasser lösliches Osazon erhalten werden, das den Schmelzpunkt  $155$  bis  $156^{\circ}$  aufwies. Die weitere Untersuchung ergab, daß es sich dabei gar nicht um das Osazon der Maltose handelte, sondern um das eines Körpers, der an späterer Stelle noch eingehend behandelt werden wird. Die Maltose ist also vollständig in Monosaccharide umgewandelt.

Es war oben die Vermutung ausgesprochen worden, daß sich unter diesen d-Glucose befinden könne. Ein einwandfreier Nachweis war jedoch bisher nicht möglich, da die Maltose die meisten der für Dextrose charakteristischen Reaktionen auch gibt; an eine Identifizierung durch Drehung oder Reduktion war nicht zu denken, da Gemische mit unbekanntem Gehalt an den einzelnen Körpern vorlagen; ebenso war die Osazonprobe aus den oben angeführten Gründen nicht beweisend. Nachdem sich aber gezeigt hatte, daß in den Lösungen, deren Drehung auf den Nullpunkt gesunken war, keine Maltose mehr vorhanden war, konnte auf Dextrose leicht durch die Zuckersäureprobe geprüft werden. Die Gegenwart von Gulose, die diese Reaktion ebenfalls gibt<sup>1)</sup>, sowie die Anwesenheit

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. 24, 527.

glucosegruppenhaltiger Zucker, war nicht anzunehmen. Der Nachweis wurde auf folgende Weise geführt:

50 ccm einer Lösung mit völlig vernichteter Drehung wurden nach dem Entfernen des Barytgehaltes, der sich als störend erwiesen hatte, zu einem dünnen, süß schmeckenden Sirup eingedampft. Dazu wurden 30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,15) gegeben und das Ganze so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis der Rückstand teigig und gelb war und keine  $\text{NO}_2$ -Dämpfe mehr entwichen. Dann wurde sofort mit wenig warmem Wasser aufgenommen und die sauer reagierende, hellgelbe Lösung so lange mit feingepulvertem Kaliumcarbonat versetzt, bis Lackmuspapier gebläut wurde, wobei die Farbe von hellgelb in dunkelrotbraun umschlug. Zu dieser Lösung wurde nun so viel Eisessig gegeben, bis man ihn deutlich riechen konnte. Aus dem so erhaltenen zähen Sirup schieden sich über Nacht feine Krystallmassen ab, die an der Saugpumpe abfiltriert wurden. Zur Reinigung wurde der erhaltene gelbe Krystallkuchen mehrmals aus wenig warmen Wasser umkrystallisiert, zuletzt unter Zusatz von etwas Blutkohle. Man erhielt so rein weiße, nadelförmige, häufig zu sternartigen Gebilden vereinigte Krystalle von dem in kaltem Wasser schwer löslichen Monokaliumsalz der Zuckersäure. Ein Teil dieses Salzes wurde in warmem Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und zu überschüssiger Silbernitratlösung gegeben. Es entstand sofort ein voluminöser, bläulichweißer Niederschlag des Silbersalzes, der filtriert und gewaschen wurde. Eine nach dem Trocknen ausgeführte Silberbestimmung ergab einen Silbergehalt von  $51,67\%$ . Der theoretische Wert ist  $50,94\%$ . Durch dieses Ergebnis ist die Dextrose nachgewiesen; nun zeigt aber dieser Zucker eine starke Rechtsdrehung, während die verwendete Lösung inaktiv war. Es lag daher die Vermutung nahe, daß man es mit der inaktiven i-Dextrose zu tun haben könnte. Zur Klärung dieser Frage benutzte ich die Tatsache, daß die aus einer Dextrose dargestellte Zuckersäure stets dieselben optischen Eigenschaften aufweist wie das Ausgangsmaterial: eine i-Dextrose müßte also eine inaktive Zuckersäure liefern. Für die Ausführung dieser Untersuchung wurde mit dem Rest des Monokaliumsalzes eine  $5\%$  ige Lösung bereitet. Diese wurde mit 7 Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt,

5 Minuten lang fast zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen polarisiert. Dabei zeigte die Lösung eine Drehung von  $+1,04^{\circ}$ , während der für d-Glucose charakteristische Wert  $+1,09^{\circ}$  beträgt. Der Salzsäurezusatz beim Erhitzen ist von E. Fischer<sup>1)</sup> empfohlen; es entsteht dadurch freie Zuckersäure bzw. ihr Lacton, das durch eine bedeutend höhere Drehung als das Kaliumsalz ausgezeichnet ist.

Durch diesen Versuch ist bewiesen, daß wir es mit d-Glucose zu tun haben. Die Inaktivität der Versuchslösungen rührt also nicht von inaktiven Reaktionsprodukten her — wenn sich auch unter ihnen solche befinden werden —, sondern wird durch Körper, hauptsächlich wohl Zucker, bedingt, die Linksdrehung besitzen und so die Rechtsdrehung der Dextrose aufheben. Unter den Zuckern käme hier vor allem die Lävulose in Betracht, deren Anwesenheit schon auf Grund der Seliwanoff'schen Reaktion vermutet wurde. Um sie und auch andere Zucker zu isolieren, extrahierte ich die vollständig getrocknete Substanz mit verschiedenen, möglichst wasserfreien Lösungsmitteln.

Zu diesem Zweck wurden 500 ccm einer 10%igen Maltoselösung in  $\frac{1}{4}$ -Barytlauge, die durch 4 monatiges Stehen völlig inaktiviert war, im Vakuum bei 30 bis 40° eingedampft und getrocknet. Das Trocknen nahm mehrere Wochen in Anspruch, da einerseits der Sirup das Wasser sehr schwer abgab, andererseits der Rückstand außerordentlich hygroskopisch war, so daß man ihn kaum in einer Reibschale zerkleinern konnte. Zudem durfte wegen der Zersetzlichkeit der Körper, auf die geprüft werden sollte, nur bei niedriger Temperatur (30 bis 40°) gearbeitet werden. Der Trockenrückstand wurde mit völlig trockenem, gereinigtem Seesand innig gemengt und dieses Material mit wasserfreiem Äther im Soxhlet'schen Extraktionsapparat 8 Stunden lang extrahiert. Der Äther wurde dann mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein minimaler Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde. Nachdem sich so ergeben hatte, daß die Trockensubstanz an wasserfreiem Äther fast nichts abgibt, wurde sie nach dem Entfernen des Äthers mit möglichst wasserfreiem Aceton ex-

---

<sup>1)</sup> E. Fischer, Ber. 28, 2621

trahiert. Das Aceton färbte sich schwach gelblich und hinterließ beim Abdestillieren eine geringe Menge eines farblosen Sirups, der in Wasser leicht löslich war. Diese Lösung schmeckte schwach süß und gab die Seliwanoffsche Reaktion<sup>1)</sup>, die aber rasch durch Huminabscheidung getrübt wurde. Fehlingsche Lösung wurde bereits beim gelinden Erwärmen reduziert. Mit Phenylhydrazin und Essigsäure entstand ein Glucosazon vom Schmelzpunkt 203°. Auf dem Platinblech verbrannte die Substanz unter Geruch nach Furfurol, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Drehung konnte bei der Lösung nicht beobachtet werden, wohl infolge zu geringer Konzentration. Das ganze Verhalten dieser Substanz läßt auf Lävulose schließen, da diese in Aceton in jedem Verhältnis löslich ist. Um zu unterscheiden, ob man nicht eine andere Ketose vor sich hatte, wurde die Substanz auf Vergärbarkeit untersucht. Als eine solche Ketose käme Glutose in Betracht, die nach Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> bei der Umlagerung von Dextrose durch verdünnte Alkalien entsteht, die aber weder dreht noch gärt. Für die Ausführung des Versuches wurde ein Teil der Lösung mit gewaschener Hefe versetzt und bei 25° gehalten. Schon nach wenigen Stunden war eine starke Kohlensäureentwicklung zu beobachten, ein sicheres Zeichen für eine stattfindende Gärung. Der Gärrückstand wies eine ganz unbedeutende Reduktionskraft auf, während diese vor der Vergärung sehr groß war. Daß eine Gärung stattgefunden hatte, wurde auch dadurch bewiesen, daß im Gärrückstand der gebildete Alkohol nachgewiesen wurde, und zwar nach der Methode von Klöcker<sup>3)</sup>: Nachdem die Hefe sorgfältig abfiltriert war, wurde ein Teil des Filtrats in ein kurzes, ziemlich weites Reagenrohr gegeben, das mit einem Kork dicht verschlossen war. Durch den Kork führte ein dünnes Glasrohr von 3 mm lichter Weite und ca. 60 cm Länge. Beim Erhitzen destilliert zunächst der Alkohol weg, kondensiert sich jedoch in dem dünnen Steigrohr und fließt in charakteristischen, öligen Tröpfchen zurück. Auf diese Weise konnte

---

<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschr. 38, 1912; Ber. 20, 181; Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 569, 1900.

<sup>2)</sup> Lobry de Bruyn, Recueil d. trav. chim. 16, 262; Zeitschr. d. Ver. deutsch. Zuck.-Ind. 47, 1026.

<sup>3)</sup> Klöcker, Compt. rend. 10, 99, 1911.

auch hier die Anwesenheit von Alkohol und damit die Ver-  
gärbarkeit der Substanz bewiesen werden. Wenn nun auch  
eine Drehung nicht beobachtet werden konnte, so kann doch  
nur Lävulose in Betracht kommen. Daß sie sich auch tat-  
sächlich unter den Reaktionsprodukten befindet, wird an einer  
späteren Stelle bewiesen werden.

Nach der Extraktion mit Aceton wurde die Trockensub-  
stanz durch Erwärmen im Vakuum von anhaftendem Aceton  
befreit und dann mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Im Gegen-  
satz zu den bisherigen Extraktionen war der Alkoholextrakt stark  
braun gefärbt. Beim Abdestillieren des Alkohols trübte sich  
die Lösung, sobald sie erkaltete; durch Erwärmen wurde sie  
wieder klar. Der Alkohol wurde durch öfteres Eindampfen  
mit Wasser verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen.  
Diese Lösung besaß einen ungemein bitteren, adstringierenden  
Geschmack, Drehung war nicht festzustellen. Durch Schwefel-  
säure wurde aus der Lösung Bariumsulfat niedergeschlagen,  
also sind alkohollösliche Bariumsalze vorhanden, auf die auch  
der bittere Geschmack zurückzuführen ist. Um sie von mit-  
gelösten Zuckern zu trennen, wurde eine wiederholte Fällung  
mit ammoniakalischem Bleiessig durchgeführt. Die zuckerhaltigen  
Bleiniederschläge waren gelblichweiß gefärbt, beim Erwärmen  
nahmen sie eine fleischrote Farbe an. Nach dem Auswaschen  
wurden sie in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff  
zersetzt und das Bleisulfid durch Filtration von dem gelben  
Filtrat getrennt. Diese Färbung rührte von kolloidal gelöstem  
Bleisulfid her, da sich solches beim Konzentrieren der Lösung  
als schwarze Flocken abschied. Durch Behandeln mit etwas  
Tierkohle war leicht eine farblose Flüssigkeit zu erhalten. Das  
Filtrat wurde nun bei niederer Temperatur im Vakuum zum  
Sirup eingengt, dieser in 96%igem Alkohol gelöst und dazu  
Methylphenylhydrazin gegeben. Die zunächst klare, homogene  
Mischung blieb 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, wobei  
sich feine Nadelchen abschieden, die dem Ganzen einen seiden-  
artigen Glanz verliehen. Die ziemlich zähe Masse wurde mit  
Alkohol verdünnt, die Kryställchen an der Saugpumpe ab-  
filtriert, mit Alkohol gewaschen und unter Zusatz von etwas  
Blutkohle aus heißem Alkohol (96%ig) umkrystallisiert. Es  
wurden auf diese Weise farblose Blättchen erhalten, die sehr

unscharf bei 157 bis 158° schmolzen. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin ergaben sie Glucosazon vom Schmelzpunkt 203°. Um das bei 158 bis 160° schmelzende Lävulosemethylphenylosazon kann es sich hier nicht handeln, da dieses rote Nadelchen bildet<sup>1)</sup>, sondern wahrscheinlich um ein Gemisch aus Methylphenylhydrazonen der Dextrose und Mannose, deren Schmelzpunkte bei 130 bzw. 178° liegen. Auf ein Gemisch deutet auch der unscharfe Schmelzpunkt. Die Aufspaltung des vorliegenden Hydrazons durch Benzaldehyd oder Formaldehyd, die über den zugrunde liegenden Zucker hätte Aufschluß geben können, konnte wegen der geringen Menge der Substanz nicht ausgeführt werden. Die überschüssiges Methylphenylhydrazin enthaltende Mutterlauge wurde mit Essigsäure versetzt, da sich unter diesen Bedingungen Lävulosemethylphenylosazon ausscheiden soll, jedoch wurde keine Krystallisation erzielt. Dieser Zucker war also in den Alkoholextrakt nicht oder nur in Spuren enthalten.

Durch das Extrahieren mit dem Alkohol war die Trockensubstanz viel weniger hygroskopisch geworden. Nachdem der Alkohol durch Erwärmen entfernt war, wurde eine Extraktion mit Methylalkohol durchgeführt. In diesem Lösungsmittel ging verhältnismäßig am meisten in Lösung, wenn auch die absolute Menge sehr gering war. Der Extrakt war tiefbraun gefärbt und in Wasser mit derselben Farbe leicht löslich. Er wurde auf dieselbe Weise wie der Alkoholextrakt mit ammoniakalischem Bleiessig behandelt und der Niederschlag wie dort verarbeitet. Die so erhaltene Zuckerlösung war frei von Bariumsalzen, zeigte einen Gehalt von 3,87% Trockensubstanz, jedoch keine Drehung. Konzentrierte Schwefelsäure brachte sofort eine intensive Bräunung der Lösung hervor, selbst wenn beide Flüssigkeiten stark abgekühlt waren und eine Erwärmung beim Mischen vermieden wurde. Daß es sich hier nicht um Dextrose handelte, ergibt sich daraus, daß dieser Zucker sich mit Schwefelsäure nur langsam und wenig bräunt, selbst wenn Erwärmung eintritt. Zudem müßte bei alleiniger Gegenwart dieses Zuckers eine Drehung von +4,02° vorhanden sein. Mit Phenylhydrazin entstand schon nach 10 Minuten langem Erhitzen ein schön

<sup>1)</sup> Neuberg, Ber. 35, 960.

<sup>2)</sup> Neuberg, Ber. 35, 959. — Wolff, Ber. 28, 160 — Lobry de Bruyn, Recueil d. trav. chim. 15, 226.

krystallisiertes, gelbes Osazon vom Schmelzpunkt  $203^{\circ}$ , also ein Glykosazon. Mit Methylphenylhydrazin wurde in alkoholischer Lösung eine reichliche Krystallisation von Blättchen erhalten, die ungereinigt bei  $160^{\circ}$  schmolzen, beim Umkrystallisieren aber leider zu Verlust gingen. Fehlingsche Lösung wurde sehr kräftig reduziert. Sicherlich handelte es sich hier um Mannose, vermischt mit etwas Lävulose, da Mannose allein bei obiger Konzentration eine Drehung von ca.  $1^{\circ}$  im 2-dcm-Rohr ergeben würde. Auf weitere Untersuchungen mußte jedoch verzichtet werden, da die geringe Menge an Material aufgebraucht worden war.

Von Extraktionen mit anderen Lösungsmitteln wurde abgesehen, da die bisherigen zu geringe Ausbeuten ergeben hatten und auch für andere wenig Aussicht auf Erfolg bestand.

Bei den vorangehenden Versuchen konnte des öfteren die Gegenwart von Ketosen, wahrscheinlich Lävulose, festgestellt werden, ohne sie jedoch einwandfrei charakterisieren zu können. Zu ihrem Nachweis wurde nun von der Eigenschaft der Ketosen Gebrauch gemacht, daß sie durch Behandeln mit Säuren viel leichter zerstört werden als andere Zucker, die keine Keto-Gruppe enthalten. Für den Versuch diente eine Lösung von 50 g Maltose in  $\frac{2}{8}$ -Barytlauge, die unmittelbar nach dem Lösen eine Drehung von  $+11,38^{\circ}$  im 2-dcm-Rohr gezeigt hatte. Nach mehrmonatigem Stehen auf Eis wurde bei der braunen, grün fluoreszierenden Lösung keine Drehung mehr beobachtet. Da die Polarisierung durch die dunkle Färbung sehr erschwert war, wurde eine Entfärbung durch Behandeln mit Tierkohle versucht. Die Lösung wurde dabei mehrmals durch eine ungefähr 10 cm hohe Schicht gekörnter Tierkohle bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt einmal bei 40 bis  $50^{\circ}$  filtriert. Die Fluorescenz konnte so vollständig beseitigt werden, die Lösung selbst wies eine nur mehr hellgelbe Farbe auf und reagierte neutral. Nachdem sie auf ca.  $\frac{1}{4}$  des Volumens konzentriert worden war, zeigte sie bei einem Gehalt von  $15,8^{\circ}$  Ball. eine Drehung von  $+1,53^{\circ}$  im 2-dcm-Rohr, entsprechend einer spez. Drehung  $[\alpha]_D = 4,84^{\circ}$ . Von dieser Lösung wurden 5 cm auf 100 cm verdünnt und damit das Reduktionsvermögen nach Wein (Tabelle für Dextrose) bestimmt:

0,2483 g CuO = 0,1982 g Cu = 0,1016 g Dextrose = 8,128 g  
in 100 cm der ursprünglichen Lösung.

Ferner wurden 20 ccm der unverdünnten Lösung mit 2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) 3 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt, wodurch die Lösung tiefbraun gefärbt wurde und reichliche Ausscheidung von Huminstoffen aufwies. Nachdem diese abfiltriert, wies die Lösung im 2-cm-Rohr eine Drehung von  $+2,75^{\circ}$  auf. Eine Umrechnung dieses Wertes, die durch Konzentrationsveränderung infolge des Salzsäurezusatzes und des Erhitzens nötig war, ergab eine Drehung von  $2,96^{\circ}$ . Von dieser erhitzten Lösung wurden fernerhin 5 ccm auf 100 ccm verdünnt und wie oben die Reduktion ermittelt. Es ergab sich:

$$0,1978 \text{ g CuO} = 0,1579 \text{ g Cu} = 0,0806 \text{ g Dextrose} = 6,448 \text{ g}$$

in 100 ccm der unverdünnten Lösung.

Die Umrechnung ergab 6,93 g in 100 ccm. Eine weitere Probe von 25 ccm der ursprünglichen Lösung wurde mit Hefe vergoren, die Hefe nach beendeter Gärung abfiltriert und das Filtrat polarisiert. Es konnte jetzt keine Drehung mehr beobachtet werden. Von dem Filtrat wurden 10 ccm auf 100 ccm verdünnt und damit die Reduktion bestimmt:

$$0,0640 \text{ g CuO} = 0,0511 \text{ g Cu} = 0,0265 \text{ g Dextrose} = 1,06 \text{ g}$$

in 100 ccm der unverdünnten Lösung.

Der Rest des Filtrats wurde wie oben mit 10% Salzsäure erhitzt, wobei ebenfalls Huminabscheidung eintrat. Nach dem Erkalten und Filtrieren wurden 10 ccm des inaktiven Filtrats auf 100 ccm verdünnt und wiederum die Reduktion ermittelt.

Dabei ergab sich:

$$0,0357 \text{ g CuO} = 0,0285 \text{ g Cu} = 0,0153 \text{ g Dextrose} = 0,612 \text{ g}$$

in 100 ccm der unverdünnten Lösung.

Durch die notwendige Umrechnung erhöht sich der Gehalt auf 0,659 g reduzierender Substanz in 100 ccm. In nachfolgender Tabelle V sind die im Verlaufe des Versuchs erhaltenen korrigierten Werte übersichtlich zusammengestellt:

Tabelle V.

	Vor der Vergärung		Nach der Vergärung	
	Vor der Salzsäurebehandlung	Nach	Vor der Salzsäurebehandlung	Nach
Reduktion . . .	8,128	6,93	1,06	0,659
Drehung . . . .	1,53	2,96	0	0

Durch das Erhitzen mit Salzsäure war eine Abnahme der Reduktion um  $(8,128 - 6,93) = 1,198$ , dagegen eine Zunahme der Drehung um  $(2,96 - 1,53) = 1,43^{\circ}$  eingetreten. Nach der Gärung war die Drehung vollständig verschwunden, die Reduktion auf 1,06 gesunken; davon konnten durch das Erhitzen mit Salzsäure  $(1,06 - 0,659) = 0,401$  vernichtet werden. Subtrahiert man diesen Betrag von den 1,198 g reduzierenden Zucker, der vor der Vergärung durch die Salzsäure zerstört wurde, so bleibt ein Rest von  $(1,198 - 0,401) = 0,797$  g, der den Gehalt von 100 ccm an vergärbarem und durch Salzsäure zerstörbaren Zucker darstellt. Da nach dem Vergären keine Drehung zu beobachten war, müssen diese 0,797 g die Drehungszunahme von  $1,43^{\circ}$  bedingt haben, die bei der Salzsäurebehandlung zutage trat, oder mit anderen Worten, diese 0,797 g müssen eine Drehung von  $-1,43^{\circ}$  bewirkt haben. Berechnet man aus der Formel  $-92 = \frac{100\alpha}{2 \cdot 0,797}$  die Drehung, die 0,797 g Lävulose

hervorbringen, so erhält man für  $\alpha = -1,47^{\circ}$ . Es besteht also zwischen dem gefundenen und dem für Lävulose berechneten Wert eine Differenz von  $0,04^{\circ}$ , ein Fehler, der bei der komplizierten Zusammensetzung des Versuchsmaterials leicht erklärlich ist. Durch dieses Ergebnis ist die Anwesenheit der Lävulose als Zersetzungsprodukt der Maltose festgestellt.

Eine größere Quantität der mit Tierkohle entfärbten Lösung wurde der Fällung mit ammoniakalischem Bleiessig unterworfen, wodurch eine barytfreie Zuckerlösung erhalten wurde. Nachdem sie bei niedriger Temperatur zum Sirup eingedampft war, wurde dieser mit 96%igem Alkohol aufgenommen und Methylphenylhydrazin zugesetzt. Bald traten farblose Krystallschuppen auf, die nach 24stündigem Stehen die ganze Lösung erfüllten. Der Krystallbrei wurde mit Alkohol verdünnt, die Krystalle abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so farblose Blättchen vom Schmelzpunkt  $176^{\circ}$ . Die Lösung dieses Hydrazons in absolutem Methylalkohol ließ keine Drehung erkennen. Durch Behandeln des Methylphenylhydrazins mit Phenylhydrazin konnte ein Phenylsazon vom Schmelzpunkt  $205^{\circ}$  erhalten werden. Der Ersatz geschah durch Erhitzen der wässrigen Suspension des Methylphenylhydrazons mit Phenylhydrazin und Essigsäure, wobei alsbald die Abscheidung des

Osazon einsetzte. Wir haben es hier mit Glykosazon zu tun, und zwar ist der zugrundeliegende Zucker Mannose, wie auch der Schmelzpunkt des oben erhaltenen Hydrazons beweist; der Schmelzpunkt des Mannosephenylhydrazins ist nämlich zu  $178^{\circ}$  angegeben<sup>1)</sup>. Daß die methylalkoholische Lösung des Hydrazons keine Drehung aufwies, läßt sich dadurch erklären, daß Mannose-methylphenylhydrazon in diesem Lösungsmittel eine spez. Drehung  $[\alpha]_D = -8,6^{\circ}$  für  $c = 0,5$  besitzt; im vorliegenden Fall wäre die abzulesende Drehung  $\alpha = 0,04^{\circ}$  gewesen, ein Wert, der sich der Beobachtung leicht entziehen konnte. Die beiden anderen Zucker, die auch das oben erhaltene Phenyl-osazon ergeben, nämlich Dextrose und Lävulose, können hier nicht in Betracht kommen, da das Dextrosemethylphenylhydrazon bei  $130^{\circ}$  schmilzt, Lävulose überhaupt nur ein rot gefärbtes Osazon bilden kann. Es ist somit Mannose als ein Reaktionsprodukt der Maltose mit Barytwasser nachgewiesen.

Außer auf die soeben dargelegte Weise konnte die Anwesenheit dieses Zuckers auch polarimetrisch festgestellt werden, als auf unvergärbare Zucker geprüft wurde. Es war für diesen Zweck eine größere Menge der Maltose-Barytlösung durch wiederholtes Behandeln mit Tierkohle weitgehend entfärbt worden, wobei der Gehalt an Trockensubstanz von 9,77 g auf 7,81 g in 100 ccm sank. Ebenso nahm der absolute Aschengehalt von 0,2259 g in 100 ccm ( $= 16,89\%$  als BaO auf Trockensubstanz berechnet) ab auf 0,1908 g ( $= 18,90\%$  auf Trockensubstanz berechnet). Die entfärbte Lösung wurde dann vergoren, die Hefe abfiltriert und das Filtrat im Vakuum konzentriert. Nachdem nochmals mit Tierkohle entfärbt worden war, betrug die Konzentration  $17,85^{\circ}$  Ball. Im 2-cm-Rohr zeigte diese Lösung eine Drehung von  $0,694^{\circ}$ . Durch die Darstellung von Osazon konnte noch die Anwesenheit von Glykosen festgestellt werden, daneben aber auch die Gegenwart eines Zuckers, der das schon öfter beobachtete Osazon vom Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  gibt. Um die Glykosen zu entfernen, wurde die Vergärung wiederholt, wodurch die Drehung ganz verschwand und der Gehalt auf  $15,5^{\circ}$  Ball. zurückging. Diese vergorenen 2,35 g müssen also eine Drehung von  $+0,694^{\circ}$  bewirkt haben. Daraus berechnet

---

<sup>1)</sup> Lobry de Bruyn, Recueil d. tr. 15, 226.

sich für den vergorenen Zucker eine spez. Drehung  $[\alpha]_D = \frac{100 \cdot 0,694}{2 \cdot 2,35} = 14,72^\circ$ , d. i. die spez. Drehung der Mannose, die zu  $[\alpha]_D = 14,25^\circ$  angegeben wird. Es wird also durch dieses Ergebnis die Anwesenheit der Mannose bestätigt.

Die zum zweitenmal vergorene Lösung gab mit Phenylhydrazin und Essigsäure ein erst in der Kälte ausfallendes Osazon von schmieriger Beschaffenheit, aus dem durch Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisieren gelbe Osazonflocken vom Schmelzpunkt  $156^\circ$  gewonnen werden konnten. Der diesem Osazon zugrunde liegende Zucker ist also nicht vergärbare und hat keine oder höchstens eine minimale Drehung. Um ihn zu isolieren, wurde die gesamte Lösung zu einem streng flüssigen Sirup eingedampft und dieser mit starkem Alkohol behandelt. Es schied sich dadurch ein teigiger, gelblicher Niederschlag ab, der allmählich fest wurde und krystalline Struktur annahm. Als Anhaltspunkt dafür, in welchem Teil sich der Zucker befindet, im Niederschlag oder in der alkoholischen Lösung, diente die Osazonprobe. Diese ergab, daß sich die Hauptmenge in der alkoholischen Lösung befand, denn diese lieferte das Osazon in bedeutend reicherer und reinerer Ausbeute. Aus diesem Grunde kam nur dieser Teil für die weitere Untersuchung zur Verwendung. Es wurde zunächst durch wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser der Alkohol entfernt, so daß zuletzt eine rein wässrige Lösung mit ca. 7% Trockensubstanzgehalt resultierte. Sie besaß einen deutlich süßen Geschmack; im 2-dcm-Rohr konnte keine Drehung beobachtet werden, woraus folgt, daß der vorliegende Zucker inaktiv ist. Fehlingsche Lösung wurde bereits beim gelinden Erwärmen sehr energisch reduziert. Dagegen unterblieb sowohl die Reduktion wie auch die Bildung des Osazons, wenn die Lösung mit Salzsäure erwärmt worden war. Zugleich trat dabei Furfurolentwicklung und starke Bräunung ohne Abscheidung von Flocken ein. Diese Ergebnisse beweisen, daß wir es hier nicht mit einem Disaccharid zu tun haben, das hydrolysiert wird, sondern mit einem Monosaccharid, das zerstört wird. Zu demselben Resultat führte die Untersuchung des Osazons nach der früher beschriebenen Inversionsmethode von Neuberg, die ergab, daß das Osazon durch Hefe nicht hydrolysierbar ist,

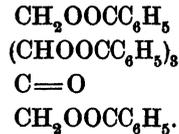
konnte doch das Osazon aus dem Rückstand in unverändertem Zustand durch Auskochen mit Wasser wiedergewonnen werden. Die Behandlung des Osazons in heißer, wässriger Lösung mit Natronlauge ergab keine Abscheidung von Glyoxalosazon, das sich nach C. J. Lintner<sup>1)</sup> auf diese Weise aus den Osazonen der Maltose, Melibiose, des Achroodextrins usw. gewinnen läßt. Die Farbreaktionen, die die Zucker geben, konnten auch in vorliegendem Falle erhalten werden;  $\alpha$ -Naphthol und Schwefelsäure ergab eine intensive rotviolette Färbung, die allerdings nicht besonders charakteristisch ist, da nach Untersuchungen von Neuberg<sup>2)</sup> vergorene, reine Zuckerlösungen sie stets zeigen. Resorcin und Salzsäure lieferte, ebenso wie Orcin-Salzsäure und Phloroglucin-Salzsäure, Rotfärbung. Die Resorcinreaktion beweist die Ketosennatur der Substanz, die Rotfärbung mit Orcin ergibt die Abwesenheit von Pentosen, da diese eine blaue Färbung liefern. Unter den Pentosen käme vor allem die Arabinose in Betracht, die Löb<sup>3)</sup> als Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Bleihydroxyd auf Glucose nachwies. Eine Untersuchung des vorliegenden Zuckers, die sich streng an die von Löb veröffentlichten Vorschriften hielt, ergab weder die Reaktionen auf Arabinose noch auf Formaldehyd. Es entstehen also bei der Einwirkung von Barytwasser auf Maltose keine Pentosen. Zur weiteren Charakterisierung des Zuckers wurde nach der Baumann-Schottenschen Reaktion das Benzoat dargestellt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (96<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) und aus Alkohol mit Eisessig wurden 3 Fraktionen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 210<sup>o</sup>, 167<sup>o</sup> und 130<sup>o</sup> lagen. Letztere war gelb und nur in geringer Menge vorhanden. Die Fraktion von 210<sup>o</sup> erwies sich als unverseifbar, war also kein Benzoat. Bei der Fraktion mit dem Schmelzpunkt 167<sup>o</sup> dagegen gelang die Verseifung sowohl mit Natriumalkoholat, wie auch mit alkoholischer Kalilauge. Letztere wurde titrimetrisch auf ihren KOH-Gehalt geprüft: es verbrauchten 10 ccm der Lauge 4,52 ccm  $\frac{n}{1}$ -Schwefelsäure entsprechend einem Gehalt von 0,254 g KOH in 10 ccm der Lauge. Nachdem 0,0754 g des Benzoates mit 10 ccm der Hydroxydlösung verseift waren, be-

<sup>1)</sup> C. J. Lintner, Chem.-Zeitg. 20, Nr. 79, 1896.

<sup>2)</sup> Neuberg, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Zuck.-Ind. 1910, S. 623.

<sup>3)</sup> Löb und Pulvermacher, Biochem. Zeitschr. 23, 10, 1910.

nötigten diese 10 com nur mehr 3,968 com der Schwefelsäure zur Neutralisation, die den fehlenden 0,552 com äquivalente Menge von 0,03 g KOH war durch die Verseifung des Esters verbraucht werden. Eine stöchiometrische Berechnung ergibt, daß es sich in dem Ester nur um das Pentabenzoat einer Hexose handeln kann mit der Formel:



Die Ketogruppe ist auf Grund der früheren Versuche angenommen. Daß die unbekannt Substanz ein Zucker, und zwar eine Hexoketose ist, kann durch die bisher angegebenen Reaktionen als erwiesen gelten. Ob hier die von Lobry de Bruyn als Reaktionsprodukt der Dextrose mit Alkalien beschriebene Glucose<sup>1)</sup> vorliegt, läßt sich annehmen, doch nicht mit Bestimmtheit entscheiden; die für Glucose von Lobry de Bruyn angegebenen spezifischen Eigenschaften, wie Unvergärbbarkeit, Inaktivität, Zersetzlichkeit mit heißer verdünnter Salzsäure, Rotfärbung mit Resorcin-Salzsäure, Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung, finden sich auch bei dem vorliegenden Zucker. Sie sind jedoch zu wenig charakteristisch, als daß durch sie allein eine Identität beider Substanzen bewiesen werden könnte. Der Schmelzpunkt des Osazons der Glucose ist zu 165° angegeben, während er bei dem Osazon des vorliegenden Zuckers bei 156° liegt. Diese Differenz kann möglicherweise durch Verunreinigung des Osazons bedingt sein. Als Krystallform des Glutosazons werden Nadelchen genannt, was auch für das vorliegende Osazon zutrifft; über die Löslichkeitsverhältnisse des Glutosazons wurden keine Angaben gefunden. Der Lobry de Bruynsche Zucker stellt eine amorphe, gelbliche Masse dar, die in Wasser leicht löslich ist; dasselbe Verhalten wurde auch für den hier aufgefundenen Zucker festgestellt. Wie aus dieser Gegenüberstellung ersichtlich ist, haben die beiden Körper eine solche Ähnlichkeit,

<sup>1)</sup> Lobry de Bruyn, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Zuck.-Ind. 47, 1026. — Lippmann, Chemie der Zuckerarten 1, 964.

daß man immerhin annehmen kann, es sei der hier isolierte Zucker Glutose.

Durch die vorangehenden Versuche wurde bewiesen, daß Maltose unter dem Einfluß des Bariumhydroxyds restlos in ein inaktives Gemisch von Dextrose, Lävulose, Mannose, Glutose (?) und organischen Säuren übergeht. Doch ist es eine noch offene Frage, in welcher Weise sich die Umsetzungen vollziehen. Einen Anhaltspunkt dafür bietet uns der Verlauf der Zersetzungskurven, wie sie im ersten Abschnitt der Arbeit eingehend dargelegt sind. Für den jetzigen Zweck greife ich auf den Versuch E1 zurück und lasse das Diagramm (Fig. 5) nochmals folgen, soweit es hier von Interesse ist:

Schon wiederholt war früher auf den zunächst sehr raschen Rückgang der Drehung aufmerksam gemacht worden, der sich mit der Zeit immer mehr verlangsamt. Dieses Verhalten läßt auf eine Verschiedenheit der sich dabei abspielenden Prozesse schließen in der Weise, daß an dem Wendepunkt der Kurve (in Fig. 12 bei dem Wert 3,82)

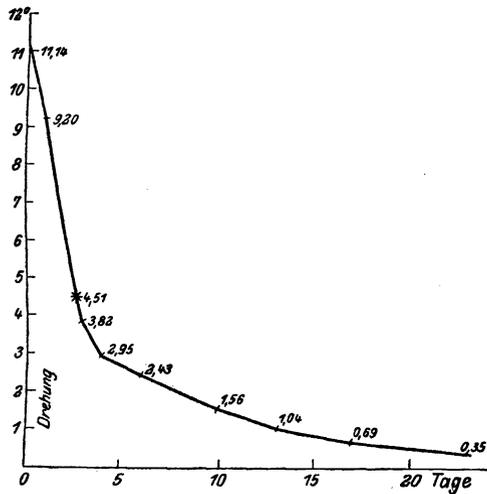


Fig. 12.

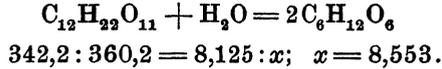
der zweite Prozeß einsetzt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt folgende Berechnung:

Die spezifische Drehung der Maltose beträgt  $137,1^{\circ}$ . Zu Beginn des Versuches hatte die Lösung eine Drehung  $\alpha = 11,14^{\circ}$  aufgewiesen. Aus diesen beiden Werten läßt sich mit der Formel

$$137,1 = \frac{100 \cdot 11,14}{1 \cdot c}$$

die Konzentration  $c$  zu 8,125 g in 100 ccm berechnen. Nun war aber durch frühere Versuche die Gegenwart von d-Glucose festgestellt worden, deren Entstehung am einfachsten auf eine

Hydrolyse der Maltose zurückzuführen ist. Die obigen 8,125 g Maltose würden dabei 8,553 g Dextrose ergeben:



Für die Dextrose ist in 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Lösung eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = 52,74^0$  anzunehmen; daraus berechnet sich für die 8,55<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Lösung eine abzulesende Drehung von 4,51<sup>0</sup>, ein Wert, der sehr nahe bei dem Wendepunkt der Kurve liegt.

Dieses Resultat beweist, daß Maltose unter dem Einfluß des Bariumhydroxyds zunächst zu Dextrose hydrolysiert wird, und zwar vollzieht sich dieser Prozeß sehr rasch und gleichmäßig. Sobald die Hydrolyse ihrem Ende entgegengeht, setzt die Lobry de Bruynsche Umlagerung der gebildeten Dextrose ein, wodurch Lävulose, Mannose, Glucose (?) und andere Körper wie Säuren entstehen. Diesen Prozeß stellt der sich immer mehr verflachende Teil der Kurve dar. Es ist klar, daß diese beiden Reaktionen nicht scharf voneinander getrennt sind, sondern daß sie sich zum Teil schon nebeneinander vollziehen, wie auch daraus hervorgeht, daß Maltose selbst dann noch nachweisbar ist, wenn der Zersetzungsprozeß sich bereits im zweiten Stadium befindet.

#### Zusammenfassung.

Das Gesamtergebnis der vorstehenden Arbeit kann in folgende Punkte zusammengefaßt werden:

1. Je stärkere Basen die zur Anwendung gelangten Hydroxyde sind, desto schneller und weitgehender verläuft die Zersetzung der Maltose. Die Löslichkeit der Hydroxyde in Wasser ist dabei von untergeordneter Bedeutung, da selbst schwer lösliche sich fast ganz in der zuckerhaltigen Flüssigkeit lösen.

2. Eine Maltoselösung kann vollständig inaktiviert werden, wenn eine entsprechend große Quantität von Hydroxyd zur Verfügung steht. Die vorhandenen Hydroxylionen werden dabei verbraucht, so daß Stillstand der Zersetzung eintritt, sobald keine freien OH-Ionen mehr da sind. Es ist also nicht die absolute Menge der Maltose und des Hydroxyds maßgebend für den Verlauf der Reaktion, sondern nur das Verhältnis, in dem sie sich zueinander befinden.

3. Die Zersetzung der Maltose verläuft stets in ein und derselben charakteristischen Weise, gleichgültig, bei welcher Temperatur sich der Prozeß abspielt. Doch wird durch Wärme die Geschwindigkeit der Reaktion bedeutend erhöht, so daß die Inaktivität schon in kurzer Zeit erreicht wird.

4. Die Zersetzung ist stets von einer mehr oder minder starken Braunfärbung begleitet, deren Intensität von dem Grad der Einwirkung abhängt. Die färbenden Stoffe sind durch Tierkohle leicht zu entfernen.

5. Durch Bariumhydroxyd wird Maltose zunächst zu Dextrose gespalten. Dieser Prozeß verläuft rasch und bedingt den starken Drehungsabfall.

6. Die gebildete Dextrose wird in ein inaktives Gemisch von Lävulose, Mannose, Dextrose und Glucose (?) umgewandelt. Dieser Teil der Zersetzung verläuft langsam, so daß erst nach langer Zeit der Endpunkt, d. i. Inaktivität, erreicht wird. Arabinose ist nicht vorhanden.

7. Außer den genannten Zuckern entstehen Milchsäure, Kohlensäure und andere, zum Teil hochmolekulare Säuren, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

---