

ZUR ACETYLIERUNG DER STÄRKE. EINIGE VERSUCHE ZUR LÖSUNG DER STÄRKE.

Von Yojiro TSUZUKI.

Eingegangen am 22. Mai 1929. Ausgegeben am 28. Juli 1929.

Neuerdings ist die Acetylierung der Stärke beträchtlich erleichtert worden durch eine Vorbehandlung, dass die Stärke in Wasser gelöst und dann mit Alkohol gefällt wird.⁽¹⁾ Inzwischen wurde eine noch erfolgreichere Arbeitsweise veröffentlicht, die auf einem Prinzip beruht, dass die Stärke in möglichst wenig Lösungsmittel gelöst und—ohne das Lösungsmittel zu entfernen—die ganze Masse vom Acetylierungsmittel angegriffen wird; als Lösungsmittel für Stärke sind bisher nur konzentrierte *wässrige* Lösungen einiger Salze gebraucht worden.⁽²⁾

Es ist mir nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob die in *wasserfreiem* Medium gelöste Stärke auch nach diesem Prinzip leicht acetyliert werde; dieselbe Methode wäre vorteilhafter, weil in diesem Falle die Stärke ohne Gefahr der Hydrolyse acetyliert werden soll. Als wasserfreies Lösungsmittel bisher bekannt ist Glycerin,⁽³⁾ welches an sich aber leider nicht stark befähigt ist, die Stärke zu lösen; doch durch Zusatz von etwas Chlorzink kann man die Stärke in wenig Glycerin auflösen. Die so hergestellte Kleistermasse wird nun durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zur Acetylierung gesetzt. Zuerst reagiert das vorhandene Glycerin auf Essigsäureanhydrid, wobei Acetine gebildet werden, deren Anwesenheit aber die Acetylierung keinesweges stört, vielmehr die Reaktion glatt verlaufen lässt. Die entstehende, völlige Lösung wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Produkt mit Wasser wiederholt verrieben (die Acetine werden in Wasser gelöst). Ausbeute fast theoretisch. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol.

Diese Acetylstärke löst sich in verschiedenen Lösungsmitteln leichter und klarer als die, die ich erhielt bei der Acetylierung der Stärke mit Chlorzinklösung als Lösungsmittel,⁽⁴⁾ liefert weniger viskose Lösungen, zeigt ein kleineres Drehungsvermögen, und besitzt einen niederen Schmelzpunkt, also liegt eine etwas depolymerisierte Acetylstärke vor, jedoch

(1) E. Peiser, *Z. physiol. Chem.* **161** (1926), 210. H. Pringsheim und P. Meyersohn, *Z. physiol. Chem.*, **173** (1928), 221. Haworth, Hirst und Webb, *J. Chem. Soc.*, 1928, 2681. P. Brigl und R. Schinle, *Ber.*, **62** (1929), 99.

(2) Y. Tsuzuki, dieses Bulletin, **3** (1928), 276; **4** (1929), 21.

(3) K. Zulkowski, *Ber.*, **13** (1880), 1395; **23** (1890), 3295.

(4) Y. Tsuzuki, loc. cit.

löst sich das entacetylierte Produkt in Wasser schwach opaleszierend, die wässrige Lösung scheidet beim Stehen einen wolkigen Niederschlag ab, wie die Amyloselösung, reduziert nicht und wird mit Jod charakteristisch gefärbt.

Jedenfalls, beim Lösen der Stärke in Glycerin, infolge der hohen Temperatur, kann einige Depolymerisation der Stärke nicht vermieden werden, und zwar wenn bei noch höheren Temperaturen gelöst, wird die Stärke beträchtlich depolymerisiert. Es wäre daher uns wünschenswert, irgendwelches noch bequemeres, wasserfreies Lösungsmittel für die Stärke zu finden. Zu diesem Zwecke habe ich versucht, die Stärke in einigen Alkoholen zu lösen, aber ohne glücklichen Erfolg. Es ergab sich, dass Erythrit die Stärke ziemlich leicht löst, Mannit⁽¹⁾ etwas schwerer, aber Glykol sehr wenig und Methylalkohol fast gar nicht.⁽²⁾

Beschreibung der Versuche.

Acetylierung der Stärke. 20 gr. getrocknete Kartoffelstärke wurden mit 30 gr. Glycerin und 2 gr. Chlorzink vermischt und im Glycerinbad unter Umrühren erhitzt. Bei 150° (Badtemperatur) löste sich die Stärke zum Teil und bildete eine sehr konsistente Masse, die, auf 160-170° unter Kneten noch 15 Min. erhitzt, dickflüssig und halbdurchsichtig wurde (die Stärke ist jetzt fast völlig gelöst). Zu diesem Kleister, nach dem Erkalten auf 70°, wurden 140 c.c. Essigsäureanhydrid in kleinen Portionen vorsichtig gegeben, so dass die Temperatur bei 70-80° blieb (40 Min.).

Die entstandene, durchsichtige Lösung wurde noch 30 Min. auf derselben Temperatur erwärmt, noch vorhandene Klümpchen abzentrifugiert (auch durch Glasfilter filtrierbar) und in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Produkt mehrmals mit Wasser zerrieben und getrocknet. Ausbeute 34 gr. (95% d. Th.). Reinigung, durch Lösen in heissem Chloroform und Zusatz von Alkohol bis zur bleibenden Trübung. Weisses Pulver. Mit Vorsintern schmilzt es bei 240-245° (korr.) und bräunt sich über 270°. Löslich in Eisessig, Chloroform, Essigsäureanhydrid, Pyridin, Aceton, Essigester und konzentrierter Schwefelsäure.

Anal. 0.1921 gr. Subst. gaben 0.3501 gr. CO₂ und 0.0965 gr. H₂O. Gef.: C=49.70; H=5.62%. Ber. für C₆H₇O₅ (CH₃CO)₃: C=49.98; H=5.60%. Asche 0.1%.

Acetylbestimmung: Die Substanz wird in 10 c.c. Aceton gelöst, erwärmt und mit 15 c.c. n/4-NaOH versetzt. Völlige Lösung wird gegeben

- (1) Es sei erwähnt, dass der Versuch zur Lösung der Stärke in Mannit etwas früher von Dr. A. Nishimura, meinem Kollegen unternommen wurde.
- (2) So scheint mir, dass von den Alkoholen nur die mit sekundären Alkoholgruppen die Stärke (in denen auch dieselben Gruppen vorhanden sind) auflösen können.

durch Erwärmen einige Min. auf dem Wasserbade, und überschüssiges Natron mit n/10-HCl titriert.

0.1562 gr. Subst. verbrauchten 6.52 c.c. n/4-NaOH. Gef.: $\text{CH}_3\text{CO} = 44.8\%$. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 (\text{CH}_3\text{CO})_3$: $\text{CH}_3\text{CO} = 44.8\%$.

Molekulargewicht: Ebullioskopisch in Aceton bestimmt. Konz. 4.6-9.2 %. Gef. Mol.-Gew. 4000-6000.

$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = 3.17^\circ \times 100 / 1.937 \times 1 = 164^\circ$ (in Chloroform).

Verseifung: 2 gr. Triacetylstärke werden in 20 c.c. heissem Aceton gelöst und 14 c.c. 2n-NaOH hinzugefügt, Verseifungsprodukt sofort abgeschieden. Dies wird in Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert, mit Essigsäure neutralisiert, in Methylalkohol gegossen, und das ausgeschiedene Produkt mit Methylalkohol gekocht, zentrifugiert und getrocknet. Etwas hygroskopisches, weisses Pulver, löslich in Wasser; die Lösung ist schwach opaleszierend, scheidet bei längerem Stehen einen wolkigen Niederschlag ab, wie die Amyloselösung, reduziert nicht und färbt sich mit Jodlösung prachtvoll blau.

$[\alpha]_{\text{D}}^{15} = 2.46^\circ \times 100 / 1.300 \times 1 = 189^\circ$ (in Wasser).

Depolymerisierte Triacetylstärke. 20 gr. getrocknete Kartoffelstärke wurden mit 30 gr. Glycerin und 5 gr. Chlorzink vermischt und durch 25 Min. langes Erhitzen auf $180-190^\circ$ unter Kneten verkleistert, und nach dem Erkalten 150 c.c. Essigsäureanhydrid zugegeben. Während der Acetylierung wurde die Temperatur auf $70-80^\circ$ gehalten (1.5 Stdn.). Ausbeute 95%. Diese Triacetylstärke ist in verschiedenen Lösungsmitteln leichter löslich als die oben angegebene Triacetylstärke und ihre Lösungen sind weniger zähe und leichter filtrierbar. Schmp. $141-144^\circ$ (korr.).

Anal. 0.2068 gr. Subst. gaben 0.3787 gr. CO_2 und 0.1028 gr. H_2O . Gef.: $\text{C} = 49.94$; $\text{H} = 5.56\%$. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 (\text{CH}_3\text{CO})_3$: $\text{C} = 49.98$; $\text{H} = 5.60\%$. Asche 0.1 %.

0.2100 gr. Subst. verbrauchten 8.90 c.c. n/4-NaOH. Gef.: $\text{CH}_3\text{CO} = 45.5\%$. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5 (\text{CH}_3\text{CO})_3$: $\text{CH}_3\text{CO} = 44.8\%$.

Molekulargewicht: Ebullioskopisch in Aceton bestimmt. Konz. 5.6-8.8%. Gef. Mol.-Gew. 3100-3200.

$[\alpha]_{\text{D}}^{12} = 2.26^\circ \times 100 / 1.550 \times 1 = 146^\circ$ (in Chloroform).

Verseifungsprodukt: Etwas hygroskopisches, weisses Pulver, löslich in Wasser. Die Lösung reduziert nicht und färbt sich mit Jod blau-violett.

$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = 2.70^\circ \times 100 / 1.460 \times 1 = 185^\circ$ (in Wasser).

Unvollständig acetylierte Acetylstärke. 20 gr. getrocknete Weizenstärke (Merck) wurden mit 30 gr. Glycerin und 2 gr. Chlorzink vermischt und durch 15 Min. langes Erhitzen auf $160-165^\circ$ unter Kneten gelöst und nach dem Erkalten mit 140 c.c. Essigsäureanhydrid versetzt. Temperatur

auf 70–80° gehalten (1 Stde.). Die entstandene, fast klare Lösung, die viskoser und schwerer filtrierbar war als die bei der Darstellung des Acetylderivats aus Kartoffelstärke, wurde in Wasser gegossen, das Produkt in Wasser zerrieben und getrocknet. Ausbeute 32 gr. Reinigung wie vor. Weisses Pulver, welches mit Vorsintern gegen 190° (korr.) unscharf schmilzt. Löslich in Eisessig, Chloroform, Pyridin, Aceton, Essigester u.a. aber die Lösungen sind schwach trübe.

0.1590 und 0.1724 gr. Subst. verbrauchten respektive 6.40 und 6.98 c.c. n/4-NaOH. Gef.: $\text{CH}_3\text{CO}=43.4$ und 43.5% . Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_3$: $\text{CH}_3\text{CO}=44.8\%$. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_2$: $\text{CH}_3\text{CO}=34.9\%$.

0.2024 gr. Subst. gaben 0.3664 gr. CO_2 und 0.1034 gr. H_2O . Gef.: $\text{C}=49.37$; $\text{H}=5.71\%$. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_3$: $\text{C}=49.98$; $\text{H}=5.60\%$. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{CH}_3\text{CO})_2$: $\text{C}=48.78$; $\text{H}=5.73\%$. Asche 0.2 %.

Ebullioskopie in Aceton: Keine messbare Erhöhung wurde beobachtet.

$[\alpha]_{\text{D}}^{15}=2.99 \times 100/1.755 \times 1=170^\circ$ (in Chloroform).

Verseifungsprodukt: Weisses Pulver, löslich in Wasser. Die Lösung ist opaleszierend, reduziert nicht und färbt sich mit Jod blau.

$[\alpha]_{\text{D}}^{15}=0.82 \times 100/0.432 \times 1=190^\circ$ (in Wasser).

Zur Auflösung der Stärke in Alkoholen. Die Stärke löste sich bei 150–160° in geschmolzenem Erythrit ziemlich reichlich (etwa 10%) unter Bildung eines halbdurchsichtigen Kleister. In geschmolzenem Mannit löste sich die Stärke, wenn auch auf 180–190° erhitzt, beträchtlich schwerer; eine trübe Gallerte wurde gebildet. In Äthylenglykol, auf 190° 20 Min. erhitzt, quoll die Stärke in geringem Masse; die obere stehende, klare Flüssigkeit wurde mit Jodlösung schwach rot-violett gefärbt. In Methylalkohol, selbst wenn auf 185° 1.5 Stdn. im geschlossenen Gefäss erhitzt, wurde die Stärke weder gelöst noch aufgequollen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. T. Soda für sein wohlwollendes Interesse an diesen Arbeiten meinen besten Dank auszusprechen.

Chemisches Institut, Kaiserliche Universität zu Tokyo.