

**387. Hans Pringsheim und Franz Eissler:**  
**Beiträge zur Chemie der Stärke.**  
**(Über Schardingers krystallisierte Dextrine. II.<sup>1)</sup>.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1913; vorgetragen in der Sitzung am 28. Juli von Hrn. H. Pringsheim.)

Vor einem Jahre hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Langhans<sup>1)</sup> über zwei krystallisierte Dextrine und ihre Abbauprodukte berichtet, welche F. Schardinger aus der Stärke mit Hilfe des von ihm entdeckten *Bacillus macerans* hergestellt hat. Nach den Angaben von Schardinger wird der durch den genannten Bazillus verflüssigte Stärkekleister auf ein Fünftel seines Volumens eingedampft und darauf zur Ausfällung der Dextrine mit Äther oder Chloroform versetzt. Die Fällbarkeit der Dextrine aus ihrer wäßrigen Lösung ist nun aber nicht auf diese beiden organischen Lösungsmittel beschränkt; wir haben gefunden, daß sie in gleicher Weise auch mit Benzol, Toluol, *o*-Xylol, Brom-benzol, Nitro-benzol und Petroläther gelingt. Ebenso sind die reinen Dextrine, die Hexaamylose, die Tetraamylose und ihre Abbauprodukte, die Tri- und Diamylose, durch diese Substanzen aus ihrer wäßrigen Lösung fällbar. Als ungeeignet hat sich bisher von den geprüften Lösungsmitteln nur der Essigäther erwiesen. Beim Ausfällen werden diese Körper bereits krystallinisch erhalten; am besten gelingt das mit Chloroform, weshalb man für die Fällung zuerst dieses Lösungsmittel verwendet, da man so am ehesten eine gut filtrierbare Dextrinmischung erhält. In keinem Falle ist es möglich, mit Hilfe eines dieser Lösungsmittel die Dextrine quantitativ aus der Lösung zu fällen, wovon man sich durch den Zusatz von Jod-Jodkalium-Lösung überzeugen kann. Durch das Jod werden aus den Filtraten der Dextrinfällungen immer noch die schwer löslichen Jodadditionsprodukte der Dextrine gefällt, auf die im weiteren noch zurückzukommen sein wird. Man kann auch aus diesen die Dextrine, wie schon Schardinger angibt, z. B. mit schwefliger Säure zurückgewinnen; aber diese Methode ist für praktische Zwecke zur Darstellung der Dextrine zu umständlich und kostspielig. Dagegen läßt sich die Ausbeute dadurch verbessern, daß man das Filtrat der Chloroformfällung noch mit Petroläther versetzt und bei Eisschrank-Temperatur 24 Stunden aufbewahrt; dann erhält man eine neue Fällung, welche die Ausbeute um 10–20 % vermehrt. Aus den krystallisierten Fällungsprodukten lassen sich die anhaftenden Lösungs-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung, H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2533 [1912].

mittel mit Alkohol herauswaschen, wobei die krystallinische Struktur nicht verloren geht. Schon dies deutet darauf hin, daß es sich hier nicht, wie bei den Jodprodukten um Additionsverbindungen handelt, sondern daß eine reine Ausfällung aus der wäßrigen Lösung stattfindet; weiterhin geht das auch aus der Tatsache hervor, daß diese Ausfällung mit dem ja völlig abgesättigten Petroläther gelingt.

Neben dem in Wasser von 20° zu 1.76 % löslichen Dextrin  $\beta$ , dessen von uns vermutetes Molekulargewicht von W. Biltz<sup>1)</sup> inzwischen als sechsmal  $C_6H_{10}O_5$  festgelegt wurde, und dem in Wasser zu 17.9 % löslichen Dextrin  $\alpha$ , der Tetraamylose, wird durch den *Bacillus macerans* aus Stärke noch ein drittes, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Produkt gebildet, das Scharfingier als einen feinen, in sechsseitigen Tafeln krystallisierenden Schlamm beschrieben hat. Dieser feine Schlamm fällt aus der Lösung der Dextrine, aus der man das Fällungsmittel durch Wegkochen entfernt hat, zuerst in Gestalt eines im Wasser schön glitzernden Körpers, der sich durch Filtration nur äußerst schwer entfernen läßt, da er die Poren des Filters verstopft; wir haben ihn deshalb durch Zentrifugieren herausgebracht. So wurde in einem Falle z. B. neben 70 g Dextrin  $\alpha$  und 12 g Dextrin  $\beta$  5 g des Schlammes erhalten. Aus wäßrigem Alkohol krystallisiert er gut in schönen, regelmäßig ausgebildeten, sechsseitigen Tafeln, welche ihren Krystallalkohol auch bei 110° nur sehr schwer verlieren und nach völligem Trocknen ebenfalls wie die andern Dextrine zu  $C_6H_{10}O_5$  analysieren.

Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink als Katalysator geht dieses Produkt in das Diamylose-hexaacetat über, aus dem sich dann durch Verseifen die Diamylose gewinnen läßt. Der Schlamm charakterisiert sich also als ein Zugehöriger der  $\alpha$ -Reihe, wie die Tetraamylose und die aus ihr durch Acetylierung mit Chlorzink herstellbare Diamylose. Daß er dieser Reihe und nicht der  $\beta$ -Reihe wie die Hexaamylose und die Triamylose angehört, geht ferner aus den Eigenschaften seines Jodadditionsproduktes hervor. Dieses fällt nämlich genau wie die Jodprodukte der Tetra- und Diamylose beim Versetzen seiner Lösung in heißem Wasser mit Jod-Jodkalium-Lösung nach dem Erkalten in Gestalt feiner, grüner Nadeln, während die Hexa- und Triamylose auf demselben Wege in Form dunkelbrauner, tafelförmiger Krystalle gewonnen werden. Beide Krystallarten lösen sich in Wasser mit dunkelroter Farbe; sie haben in gefälltem Zustande schönen Metallglanz und geben beim Kochen mit Wasser das Jod nur sehr langsam ab. Beim Befeuchten mit Wasser

<sup>1)</sup> W. Biltz, B. 45, 2533 [1912]; Ph. Ch. 83, 683 [1913].

zeigen die Jodprodukte der  $\alpha$ -Reihe eine merkwürdige Eigenschaft: sie färben das kalte Wasser dann tief dunkelblau, genau in der Farbe der Jodstärke. Da die lufttrocknen Jodprodukte, vornehmlich die der  $\beta$ -Reihe, sehr hygroskopisch sind, mußten sie zur Analyse bei hoher Temperatur getrocknet werden. Dabei verlieren sie zwar etwas Jod, doch ließ sich durch die Analyse des lufttrocknen und des vakuumgetrockneten Produktes, bei gleichzeitiger Bestimmung des Wasserverlustes beim Trocknen, ihr Jodgehalt einwandfrei erschließen. Er ergab bei der Hexaamylose auf  $(C_6H_{10}O_5)_6$  2 J und für die Tetraamylose auf  $(C_6H_{10}O_5)_4$   $1\frac{1}{2}$  J stimmende Werte.

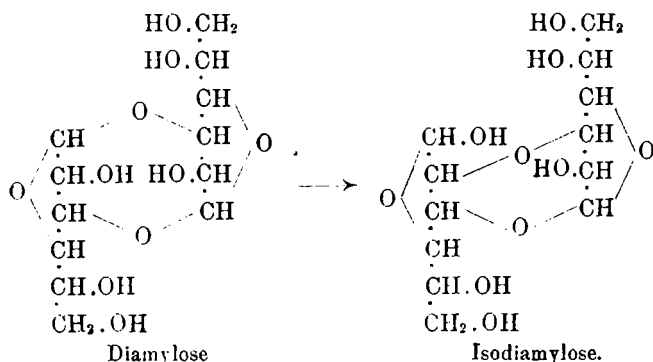
Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in andern Lösungsmitteln ließ sich das Molekulargewicht des Schlamms nicht direkt ermitteln. Wir dachten daher daran, den Körper in ein Derivat überzuführen, dessen Molekulargröße man feststellen und aus dem man den Schlamm wieder zurückgewinnen könnte. Wir wählten zu diesem Zwecke die Benzoylierung, in der Erwartung, daß bei dieser äußerst milden Reaktion in der Kälte kein Abbau zu niedriger Molekulargröße erfolgen würde; in der Tat ließ sich die Substanz beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in ein Derivat überführen, das auf je einen  $C_6H_{10}O_5$ -Rest einen Benzoylrest aufgenommen hatte. Die Molekularbestimmung belehrte uns aber, daß auch hierbei, ebenso wie bei der Acetylierung Abbau erfolgt war, denn wir gelangten zum Diamylose-dibenzoat. Denselben Körper haben wir dann auch beim Benzoylieren der Tetraamylose erhalten, während die Hexaamylose sich auf demselben Wege in das Triamylose-tribenzoat verwandelte. Die Molekulargewichtsbestimmung des Schlamms ließ sich also auf diesem Wege nicht ausführen; so können wir über das Molekulargewicht dieses krystallisierten Zuckers nur Vermutungen anstellen. Da wir wissen, daß der »Schlamm« ein Multiples von  $2C_6H_{10}O_5$  in seinem Molekül enthält, so halten wir ihn entweder für ein Hexasaccharid  $3(C_6H_{10}O_5)_2$  oder für das erste, bisher bekannt gewordene, krystallisierte Octosaccharid. Wir können ein noch höheres Molekulargewicht, etwa von  $10C_6H_{10}O_5$  nicht voraussetzen, und wir glauben vor allem nicht, daß er mit dem Di- oder Tetrasaccharid isomer ist. Eine Isomerie scheint in dieser Gruppe von Zuckern überhaupt ausgeschlossen, denn es handelt sich offenbar um polymere Verbindungen, derart, daß die Hexaamylose sich aus zwei gleichen Triamylose-Molekülen, die Tetraamylose aus zwei gleichen Diamylose-Molekülen und der Schlamm sich aus drei oder vier gleichen Diamylose-Molekülen zusammensetzt, die nach der Art polymerer Körper durch Nebenvalenzen verknüpft sind. Den Beweis für diese Annahme sehen wir in folgenden Tatsachen:

Schon in der ersten Mitteilung war beobachtet worden, daß beim Acetylieren der Hexaamylose ein Abbau zur Triamylose und bei der Tetraamylose zur Diamylose ohne Veränderung des Äquivalentgewichts stattgefunden hatte. Wir haben schon damals angegeben, daß die einzige Formulierung, welche den Eigenschaften der Diamylose gerecht wird, die einer Ringstruktur ist, in welcher zwei Glucose-Moleküle unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen so verknüpft sein müssen, daß der Wasseraustritt in beiden Fällen zwischen der Aldehydgruppe des einen und einer Hydroxylgruppe des andern Glucose-Restes erfolgt ist. Wäre nun die Tetraamylose ein Ringsystem aus vier Glucose-Resten, und demnach auch die Hexaamylose ein entsprechendes aus sechs Glucose zusammengesetztes Ring-Molekül, was schon wegen der mangelnden Analogie so großer Ringe in der Kohlenstoff-Chemie höchst unwahrscheinlich ist, so hätte bei der Acetolyse eine Ringsprengung unter Anlagerung eines Moleküls Essigsäureanhydrid, und unter Abspaltung von Essigsäureanhydrid neuer Ringschluß zum verkleinerten Molekül erfolgt sein müssen. Schon die Tatsache, daß die Reaktion beim Ersatz des Chlorzinks durch entwässertes Natriumacetat in genau der gleichen Weise verläuft, macht diese Annahmen sehr unwahrscheinlich. Es wäre dann intermediär das Acetat eines normalen Disaccharids, wie z. B. der Maltose oder der Cellobiose entstanden, welche Zucker bekanntlich beim Acetylieren mit Chlorzink in ihre Octoacetate übergehen, ohne daß bei ihnen Ringbildung unter Ablösung von Essigsäureanhydrid erfolgt. Die Depolymerisation fand aber auch schon beim Benzoyleieren in der Kälte, wie vorher erwähnt wurde, statt; bei dieser milden Reaktion ist nun aber ein komplizierter Mechanismus unter Ringsprengung und erneuter Ringbildung gänzlich ausgeschlossen. So sehen wir in alledem den Beweis, daß die Hexaamylose zur Triamylose und die Tetraamylose wie der Schlamm zur Diamylose im Verhältnis von Polymeren zu Monomeren stehen.

Der polymere Zustand setzt die Möglichkeit des direkten wechselseitigen Überganges der komplexen Moleküle in einander voraus. Schon Schardinger hat angegeben, daß der Schlamm bei monatelangem Stehen in Wasser bei Gegenwart von Äther die Krystallform der Hexaamylose annimmt. Andererseits ist uns eine teilweise Umwandlung der Hexaamylose in den Schlamm bei langdauerndem Erhitzen in wäßriger Lösung auf dem Wasserbade gelungen. Vor allem aber ging die Tetraamylose, eine halbe Stunde in Glycerin gelöst auf 200° erhitzt, zum geringen Teil in den Schlamm und etwa zu  $\frac{1}{5}$  in einen der Zucker der  $\beta$ -Reihe, in die Hexa- oder Triamylose über, was sich durch die Färbung und Krystallform des Jodproduktes unzweifelhaft nachweisen ließ.

Verwendet man bei der Acetylierung der Hexaamylose und der Tetraamylose statt des Chlorzinks Schwefelsäure als Katalysator, so steigt die Temperatur des Acetylierungsgemisches ohne äußere Erwärmung auf etwa 85°, und das gebildete Acetat gibt nun einen Fehlingsche Lösung reduzierenden Zucker. Dasselbe Resultat wird

auch bei der direkten Acetylierung der Tri- und Diamylose erzielt. In allen vier Fällen ließ sich nun in den Verseifungsprodukten der Acetate mit Chloroform noch teilweise der bei der Acetylierung mit Chlorzink entstehende Ringkörper nachweisen. Steigert man aber die Temperatur auf 115°, so hält die Reaktion bei dieser Stufe nicht mehr an; da die Molekulargewichtsbestimmung der auf diese Weise aus der Hexa- und Triamylose erhaltenen Acetate noch auf ein dreifaches Molekül und die der aus Tetraamylose gewonnenen auf ein zweifaches Molekül stimmende Werte ergab, so glaubten wir zuerst, daß uns die erwünschte einseitige Ringsprengung gelungen sei, und daß wir nun zu den normalen Tri- resp. Disacchariden nach dem Maltose-Typus gelangt seien. Die Analyse der Acetate konnte darüber keine Auskunft geben, besonders da die Molekulargew.-Bestimmungen etwas hoch ausfielen; die der freien Zucker hat uns aber eines besseren belehrt: sie gab in beiden Fällen wieder auf  $C_6H_{10}O_5$  und nicht auf dreimal resp. zweimal  $C_6H_{10}O_5 + H_2O$  stimmende Werte. Es hatte also keine Ringsprengung, sondern nur eine Verschiebung der Bindung zwischen den Glucose-Resten stattgefunden, derart, daß nun wenigstens eine Aldehydgruppe frei geworden war. Hierbei muß die der Aldehydgruppe benachbarte Hydroxylgruppe besetzt worden sein, denn die stark reduzierenden Zucker geben keine Osazone:



Sie zeigen nicht mehr die den Amylosen eigentümliche Fällbarkeit aus wäßriger Lösung mit Chloroform und andern organischen Lösungsmitteln, mit Jod geben sie nur noch eine braunrot gefärbte Lösung und keinen krystallisierten Niederschlag mehr und im Gegensatz zu den Amylosen werden sie durch Emulsin in Traubenzucker gespalten, aber ebensowenig wie diese durch Diastase angegriffen oder von Hefe vergoren. Wir haben die mit der Tri- und Diamylose isomeren Körper »Isotriamylose« und »Isodiamylose« genannt.

Die beim Acetylieren der krystallisierten Dextrine gesammelten Erfahrungen veranlaßten uns, zunächst die Acetylierung der Stärke mit Chlorzink als Katalysator zu studieren, in der Hoffnung, auf diesem Wege ohne die Mithilfe von Bakterien zu den Amylosen zu gelangen. Da gewöhnliche Stärke beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink nur sehr schwer angegriffen wird, haben wir nach dem Vorgange von Pregl<sup>1)</sup>, welcher diese Acetylierung mit Schwefelsäure durchgeführt hat, die durch Erhitzen mit Glycerin auf 190° löslich gemachte Stärke von Zulkowsky<sup>2)</sup> angewandt. Diese wurde zuerst unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure in der Kälte acetyliert; das Verseifungsprodukt des so gewonnenen Acetates ergab dann beim Acetylieren mit Chlorzink bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur ein neues, nicht reduzierendes Acetat, dessen Molekulargewicht etwa auf  $(C_6H_{10}O_5)_{12}$  stimmte. Wurde nun daraus das Dextrin in Freiheit gesetzt und von neuem mit Chlorzink acetyliert, so ließ sich kein weiterer Abbau mehr erzielen, ohne daß ein Fehlingsche Lösung reduzierendes Produkt entstanden wäre. Vielfältige Variation der Versuchsbedingungen änderte an diesem Verlaufe der Reaktion nichts; auch einmaliges Acetylieren mit Chlorzink bei längerer Einwirkung in verschiedenen Versuchen zwischen 5 Minuten und 1/2 Stunde ergab immer schon ein reduzierendes Produkt. Dieser Reaktionsverlauf kann aber nicht befremden; denn die Wirkungsweise des Chlorzinks ist von der der Schwefelsäure nur graduell verschieden, auch beim Acetylieren der Amylosen tritt bei längerem Erwärmen mit Chlorzink die Umlagerung zu den Isoamylosen ein.

Wird nun die lösliche Stärke statt mit Chlorzink mit Schwefelsäure acetyliert und die Reaktionstemperatur wieder auf 115° gesteigert, so erhält man ein Isotriamylose-nonoacetat. Diesen Körper hat schon Pregl<sup>3)</sup> dargestellt; er zeigt in seinen Eigenschaften eine auffallende Ähnlichkeit mit dem aus der Hexaamylose und Triamylose gewonnenen. Dagegen läßt er sich in einen in Äther in der Kälte schwer löslichen und einen leicht löslichen Anteil zerlegen, ein Beweis, daß der Körper nicht einheitlich ist. Diese Zerlegung gelingt mit unserm Isotriamylose-acetat nicht. Der in Äther schwer lösliche Anteil des Isotriamylose-acetats aus Stärke drehte um einige Grade stärker als unsere Substanz; ebenso zeigte der aus ihm durch Verseifung erhaltene Zucker ein etwas stärkeres Drehungsvermögen als die Isotriamylose.

Auf dem Wege der Acetylierung wird man also schwerlich zu den krystallisierenden Dextrinen aus Stärke gelangen können; doch

<sup>1)</sup> M. 22, 1049 [1901].

<sup>2)</sup> B. 13, 1395 [1880].

<sup>3)</sup> l. c.

sind wir der Meinung, daß die Analogie im Verhalten der Stärke bei der Acetylierung zu dem der Dextrine eher ein Beweis dafür als einer dagegen ist, daß im Stärkemolekül tatsächlich dieselben Ringkörper als Grundsubstanzen vorhanden sind.

Da wir nun in den Ringkörpern die Grundsubstanzen des Stärkemoleküls sehen, so glauben wir die bei der Stärke zu beobachtenden Erscheinungen, wie den Übergang in die lösliche Stärke beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter Überdruck und die Rückbildung zur schwerlöslichen Stärke in der Kälte am besten durch die Veränderungen des Polymerisationsgrades zu erklären.

Nach den Angaben von Maquenne<sup>1)</sup> setzt sich die rohe Stärke aus zwei Komponenten zusammen, dem Amylopektin, welches die Hülle des Stärkekorns ausmacht, und der Amylose, welche im Innern gelagert ist. Der Gedanke lag nahe, daß die schwer lösliche Hexaamylose bei der Vergärung der Stärke durch den *B. macerans* aus dem schwer löslichen Amylopektin und die leichter lösliche Tetraamylose aus der leicht löslichen Amylose (Maquenne) entstehen könnte. Andererseits hätte auch nur eine dieser Substanzen die Ursprungssubstanz der Dextrine sein können, zumal angegeben wird, daß die »Amylose« bei der diastatischen Hydrolyse ausschließlich in Maltose, ohne merkliche Bildung von Dextrinen übergeht. Wir haben deshalb die Stärke nach der schönen Methode von Gruzewska<sup>2)</sup> in das Amylopektin und die »Amylose« zerlegt, wobei entsprechend den Angaben der Verfasserin eine Aufteilung in fast nahezu 50 % der beiden Stoffe erreicht wurde. Bei der getrennten Vergärung des Amylopektins und der »Amylose« haben wir aber in beiden Fällen sowohl das Dextrin  $\beta$ , wie das Dextrin  $\alpha$ , und zwar etwa in demselben Verhältnis, erhalten. Wir sind deshalb der Meinung, daß das in größerer Menge entstehende Dextrin  $\alpha$  ein sekundäres Abbauprodukt des Dextrin  $\beta$  durch den *B. macerans* ist, da ja, wie beim Acetylieren der Stärke gezeigt werden konnte, eine quantitative Überführung der Stärke in einen aus drei Glucose-Resten bestehenden Komplex gelingt. Doch werden wir die Umwandlung der Amylosen der  $\beta$ -Reihe in die der  $\alpha$ -Reihe durch die Vergärung der ersteren mit Hilfe des *B. macerans* noch ausprobieren.

Einen Einblick in die Struktur der Amylosen hätte am ehesten die einseitige Ringsprengung mit Hilfe von Fermenten gewähren können. Schon Schardinger hat angegeben, daß das Dextrin  $\alpha$  und  $\beta$  weder von Hefe vergoren, noch von Maltin gespalten werde;

<sup>1)</sup> Bl. [3] 35, I—XV [1906]: A. ch. [8] 9, 179 [1906].

<sup>2)</sup> Journ. de Physiol. et de Pathol. générale 14, 7 [1912].

dasselbe läßt sich von der Di- und Triamylose sagen. Eben sowenig werden diese Körper durch andre amylolytische Fermente, wie Phtyalin oder Pankreassaft, angegriffen und auch Emulsin wirkt auf sie nicht ein. Unter diesen Umständen ist es nicht verwunderlich, daß wir die krystallisierten Dextrine nicht unter den Abbauprodukten der Stärke durch Diastase auffinden konnten, auch dann nicht, wenn wir einer zu weitgehenden Spaltung in Maltose durch eine hohe Temperatur während der Spaltung (70°) vorbeugten. Eine Spaltung der Amylosen wurde schließlich durch die Fermente einiger Schimmelpilze, Takadiastase, das Ferment des *Aspergillus oryzae* und andre (vergl. den experimentellen Teil) erzielt. Immer aber ging die Spaltung direkt bis zur Glucose. So hat sich ein Einblick in die Bindungsart der verschiedenen Glucose-Reste in den Amylosen bisher nicht erzielen lassen; die Lösung dieses Problems muß aber überhaupt außerordentlich schwierig sein, denn sie schließt die gleichzeitige Lösung derselben Frage bei den normalen Di- und Trisacchariden in sich, welche bisher noch nicht geglückt ist. Zum Schluß weisen wir noch besonders darauf hin, daß zwischen dem Aufbau des Stärke- und des Cellulose-Moleküls ein grundlegender Unterschied bestehen muß, da eben aus dem ersten Polysaccharid beim Acetylieren ein Ringkörper von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_3$  entsteht, während die Cellulose hierbei in das normale Disaccharid, die Cellobiose, von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$  übergeht. Diese Divergenz wird für die einstige Klärung des Cellulose-Moleküls gewiß von Bedeutung sein.

#### Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des »Schlammes« haben wir das Gemisch der Dextrine, welches beim Fällen des verflüssigten und eingeeigneten Stärkekleisters mit Chloroform ausgefallen war, in der Hitze in Wasser gelöst und durch Kochen alles Chloroform vertrieben. Dann wurde durch einen Heißwassertrichter filtriert und soviel Wasser zugegeben, daß auch nach dem Erkalten das Dextrin  $\beta$  noch völlig in Lösung gehalten wurde. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der nun ausgefallene »Schlamm« abzentrifugiert, mit Wasser angerührt und nochmals zentrifugiert. Dann ließ er sich auf einem gehärteten Filter sammeln. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig wäßrigem Alkohol wurde ein reines, in sechsseitigen Tafeln krystallisierendes Produkt gewonnen.

Schlamm,  $(C_6H_{10}O_5)_2x + C_2H_6O$ .

0,5744 g Subst. verloren im luftverdünnten Raum über Phosphorpentoxyd  
0,0660 g Alkohol.

$(C_6H_{10}O_5)_2x + C_2H_6O$ . Ber.  $C_2H_6O$  12.43. Gef.  $C_2H_6O$  11.50.



0.0995 g Sbst. (getr.): 0.1630 g  $\text{CO}_2$ , 0.0560 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (162.08). Ber. C 44.45, H 6.18.

Gef. » 44.68, » 6.30.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung von 1 $\frac{1}{2}$ -prozentigem wäßrigem Alkohol.

0.0499 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.1380 g.  $d^{20} = 0.9965$ . Drehung bei 20° und Natriumlicht  $+0.97 \pm 0.01^\circ$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +139.2^\circ$ .

Die Drehung stimmte also mit der der Tetraamylose überein.

Diamylose-hexaacetat,  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_2]_2$ .

Beim Acetylieren des Schlamms wurde genau wie bei dem der Tetraamylose das Hexaacetat der Diamylose erhalten, das in der früher beschriebenen Weise aus Benzol krystallinisch gewonnen wurde.

Zur Molekularbestimmung wurde Eisessig verwandt.

0.5506 g Sbst., gelöst in 20.1 g Eisessig, gaben eine Depression von 0.18°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ . Ber. M 576. Gef. M 593.

Die optische Bestimmung wurde ebenfalls in Eisessig ausgeführt.

0.1060 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.2197 g.  $d^{20} = 1.0557$ . Drehung bei 20° und Natriumlicht  $+2.18 \pm 0.02^\circ$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +101.6^\circ$ .

Diamylose-dibenzoat,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4(\text{O}.\text{OC}.\text{C}_6\text{H}_5)]_2$ .

Der Schlamm wurde in wäßriger Aufschwemmung mit Benzoylchlorid unter Zusatz von verdünnter Natronlauge benzoiliert. Der ausfallende weiße Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt und gut mit kaltem Wasser gewaschen. Die Substanz lösten wir nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator in kaltem Alkohol, worauf wir die filtrierte, alkoholische Lösung in Wasser einfließen ließen. Der schließlich bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Niederschlag ergab bei der Molekulargewichtsbestimmung folgende Werte.

0.4623 g Sbst., gelöst in 15.8 g Eisessig, gaben eine Depression von 0.24°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ . Ber. M 532. Gef. M 476.

Die Tetraamylose wurde auf die gleiche Weise benzoiliert und gereinigt. Das erhaltene Diamylose-dibenzoat gab bei der Molekulargewichtsbestimmung folgende Werte:

0.5988 g Sbst., gelöst in 15.8 g Eisessig, gaben eine Depression von 0.258°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ . Ber. M 532. Gef. M 573.

Zur Benzoylbestimmung wurde die Substanz mit Wasser übergossen, 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH zugesetzt und unter Beigabe von Alkohol einmal aufgekocht.

0.3908 g Sbst., durch die Benzoylgruppe verbraucht, 15.8 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH.

$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ . Ber. 39.5. Gef. 42.4.

0.1224 g Sbst.: 0.2610 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub> (532.21). Ber. C 58.64, H 5.26.

Gef. » 58.16, » 5.31.

Die Substanz schmolz unscharf bei 200° uncorr.

Triamylose-tribenzoat, [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>(O.OC.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>3</sub>.

Auf demselben Wege wurde das Benzoylprodukt aus der Hexaamylose dargestellt.

0.6770 g Sbst., gelöst in 15.8 g Eisessig, gaben eine Depression von 0.21°.

C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>O<sub>18</sub>. Ber. M 798. Gef. M 796.

0.3500 g Sbst., durch die Benzoylgruppen verbraucht, 12.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH.

3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO. Ber. 39.5. Gef. 36.0.

0.1740 g Sbst.: 0.3707 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>39</sub>H<sub>42</sub>O<sub>18</sub> (796.31). Ber. C 58.64, H 5.26.

Gef. » 58.10, » 5.47.

Die Substanz schmolz unscharf bei 190°.

#### Jod-Additionsprodukte der Amylosen.

Zur Darstellung der Jodadditionsprodukte wurden die in der Hitze in Wasser gelösten Amylosen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt. Man erhielt so eine dunkelrote Lösung, aus der beim Abkühlen bei den Amylosen der  $\alpha$ -Reihe (Schlamm, Tetra- und Diamylose) ein aus grünen Nadeln bestehender und bei denen der  $\beta$ -Reihe (Hexaamylose, Triamylose) ein aus dunkelrotbraunen Prismen bestehender Niederschlag ausfiel. Zur Entfernung etwa anhaftenden Jods wurden die Niederschläge aus heißer, verdünnter Jodkaliumlösung umkrystallisiert und dann auf dem Filter gut mit kaltem Wasser gewaschen. Die Jodprodukte der  $\alpha$ -Reihe geben, wenn sie im lufttrocknen Zustand mit Wasser angefeuchtet werden, vorübergehend eine blaue Lösung von der Farbe der Jodstärke. Doch verschwindet diese Färbung beim Zusatz von mehr Wasser und geht in die dunkelrote über.

Die Jodprodukte sind hygroskopisch und werden beim Stehen an der Luft nicht gewichtskonstant.

Die Analyse wurde bei dem der Hexa- und der Tetraamylose derart durchgeführt, daß der Jodgehalt zuerst im lufttrocknen Zustand ermittelt wurde. Dann wurde bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und nun der Gewichtsverlust und der Jodgehalt der trocknen Substanz ermittelt. Durch Berechnung ließ sich dann der genaue Prozentgehalt an Jod der trocknen Substanz finden.

Dijod-hexaamylose, [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sub>6</sub>·2J.

0.2079 g der lufttrocknen Sbst. gaben 0.0910 g AgJ = 23.66 % J. —

0.1702 g der getrockneten Sbst. gaben 0.0780 g AgJ = 24.73 % J. — 0.2517 g

der lufttrocknen Subst. verloren beim Trocknen 0.0317 g, d. h. 0.0266 g  $H_2O$  und 0.0051 g J.

$(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot 2J$ . Ber. J 28.1. Gef. J 27.0.

Jod-tetraamylose,  $(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot 1\frac{1}{2}J$ .

0.4873 g der lufttrocknen Subst. gaben 0.1916 g  $AgJ = 21.25\%$  J. — 0.1932 g der trocknen Subst. gaben 0.0812 g  $AgJ = 22.71\%$  J. — 0.2943 g der lufttrocknen Subst. verloren beim Trocknen 0.0220 g, d. h. 0.0213 g  $H_2O$  und 0.0007 g J.

$(C_6H_{10}O_5)_4 \cdot 1\frac{1}{2}J$ . Ber. J 22.6. Gef. J 22.9.

### Umwandlung der Amylosen ineinander.

3 g Tetraamylose wurden in 20 ccm Glycerin suspendiert. Beim Erhitzen lösten sie sich auf. Die Temperatur des Gemisches wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $200^\circ$  gehalten. Dann goß man in 100 ccm 96-prozentigen Alkohols und setzte nach dem Erkalten 100 ccm Äther zu. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte wurde abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen, mit Äther getrocknet und nun in wenig Wasser gelöst. Es fiel eine geringe Menge des Schlammes aus, der nach dem Abzentrifugieren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert die charakteristischen, sechseitigen Tafeln gab. Nach zweitägigem Stehen fiel aus der wäßrigen Lösung etwa 0.5 g einer  $\beta$ -Amylose. Sie wurde durch Filtrieren entfernt. In Wasser gelöst gab sie nach dem Versetzen mit Jodjodkalium-Lösung beim Erkalten die charakteristischen, dunkelrotbraunen Prismen der Jodadditionsprodukte der  $\beta$ -Reihe. Dabei ist noch unentschieden, ob es sich um die Hexa- oder die Triamylose gehandelt hat. Das Filtrat der  $\beta$ -Amylose gab mit der Jodlösung die für die  $\alpha$ -Reihe charakteristischen, dunkelgrünen Nadeln. Hier war durch die Molekularbestimmung festgestellt worden, daß es unveränderte Tetraamylose und nicht Diamylose war.

0.5 g Subst. gelöst in 15 g Wasser. Depression  $0.08^\circ$ .

$(C_6H_{10}O_5)_4$ . Ber. M 648. Gef. M 750.

Wenn man die Hexaamylose in Wasser gelöst längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so geht sie zum geringen Teil in den Schlamm über. Gewinnt man die unveränderte Hexaamylose zurück und erhitzt sie von neuem, z. B. einen Tag auf dem Wasserbade in wäßriger Lösung, so geht die Umwandlung in den Schlamm weiter.

Isodiamylose-hexaacetat,  $[C_6H_7O_2(O \cdot OC \cdot CH_3)_3]_4$ .

10 g Tetraamylose werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und eine gekühlte Mischung von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird zunächst unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade erwärmt bis fast alle Tetraamylose in Lösung gegangen ist. Durch Erhitzen auf dem Babblech

steigert man schließlich die Temperatur auf  $115^{\circ}$  und gießt die dann schwach braun gefärbte Lösung in eiskaltes Wasser. Nach mehrstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Acetylprodukt zur Entfernung der Essigsäure in einer Reibschale mehrfach mit Wasser ausgeknetet und dann abgesaugt. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator erhält man ein schwach braun gefärbtes Pulver, welches in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Zur weiteren Reinigung wird öfters aus etwa der gleichen Menge siedenden absoluten Alkohols umgefällt, schließlich in Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht, und die filtrierte Lösung in Petroläther eingetragen. Die Operation wird mehrmals wiederholt. Ausbeute 12 g.

Man erhält so ein völlig weißes, amorphes Pulver, welches nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Zersetzungspunkt  $155^{\circ}$  (unkorr.). Um einen Anhaltspunkt für die Einheitlichkeit des Materials zu haben, wurden die im folgenden mitgeteilten analytischen Bestimmungen auch mit den Teilen des Produktes, die in den alkoholischen Mutterlaugen verblieben waren, vorgenommen. Diese wurden mit Tierkohle entfärbt, filtriert, eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und in Petroläther eingetragen. Das Drehungsvermögen wurde in den verschiedenen Fraktionen identisch befunden.

0.2130 g Sbst.: 0.3924 g  $\text{CO}_2$ , 0.1113 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (576.24). Ber. C 50.00, H 5.60.

Gef. » 50.24, » 5.85.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol ausgeführt.

0.5251 g Sbst. gelöst in 17.6 g Benzol gaben eine Depression von  $0.215^{\circ}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ . Ber. M 576. Gef. M 693.

Die optische Bestimmung wurde in Eisessig ausgeführt.

I. 0.1333 g Sbst. bei der Acetylierung der Diamylose erhalten. Gesamtgewicht der Lösung 5.4548 g.  $d_{20}^{25} = 1.0503$ . Drehung bei  $24^{\circ}$  und Natriumlicht  $+ 3.31^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = + 128.9^{\circ}$ .

II. 0.1613 g Sbst. bei der Acetylierung der Tetraamylose erhalten. Gesamtgewicht der Lösung 6.3366 g.  $d_{20}^{25} = 1.0542$ . Drehung bei  $24^{\circ}$  und Natriumlicht  $+ 3.45^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = + 128.5^{\circ}$ .

Zur Acetylbestimmung wurden 1.06509 g, 2.04661 g mit 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH und 20 ccm Alkohol 20 Minuten unter Rückflußkühlung gekocht. Die Titration mit  $\frac{1}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Lackmus als Indikator ergab, daß 1. 68.6 ccm, 2. 49.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH durch die Acetylgruppen neutralisiert wurden.

6 Acetyl. Ber. 44.79. Gef. 1. 45.3, 2. 45.2.

### Isodiamylose, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$ .

Zur Verseifung der Acetylgruppen wurden 10 g des Acetates in Aceton gelöst und mit 40 g unkrystallisiertem Baryt, der in Wasser aufgeschwemmt war, in einer Porzellanflasche 24 Stunden geschüttelt. Der ungelöste Baryt wurde abgesaugt, das Aceton im Vakuum abdestilliert und die Bariumsalze quantitativ mit Schwefelsäure zerlegt. Die vom Bariumsulfat befreite Lösung

wurde im Vakuum stark eingeengt, der resultierende, schwach gelb gefärbte Sirup kam nicht zur Krystallisation. Zur weiteren Reinigung wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und in absoluten Alkohol eingetragen. Man erhält so ein rein weißes, amorphes, fast aschefreies Pulver, welches sehr hygroskopisch ist. Zersetzungspunkt gegen 200° unter Bräunung.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt nur 50–60% der Theorie, da der Zucker in wäßrigem Alkohol keineswegs unlöslich ist.

0.1236 g Sbst.: 0.2005 g CO<sub>2</sub>, 0.0689 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> (324.16). Ber. C 44.45, H 6.18.

Gef. » 44.24, » 6.23.

Molekulargewichtsbestimmung. Die kryoskopische Bestimmung wurde in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt.

0.2150 g Sbst. gelöst in 15 g Wasser gaben eine Depression von 0.065°.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. M 324. Gef. M 396.

Die optische Bestimmung wurde in Wasser ausgeführt.

I. 0.1621 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1255 g.  $d^{24}_D = 1.0152$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht  $+5.40^\circ \pm 0.01^\circ$ . Mithin  $[\alpha]^{24}_D = 168.3^\circ$ .

II. 0.0790 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1026 g.  $d^{24}_D = 1.0066$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht  $+2.62^\circ \pm 0.01^\circ$ . Mithin  $[\alpha]^{24}_D = 168.1^\circ$ .

Bestimmung der Reduktionskraft:

0.215 g Sbst. wurden in 100 ccm Wasser gelöst.

20 ccm der Lösung verbrauchten 1. 1.82 ccm, 2. 1.87 ccm, 3. 1.83 ccm Fehlingsche Lösung; 1 g Zucker verbraucht daher 42.7 ccm Fehlingsche Lösung.

Isotriamylose-nonoacetat, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(O.Oc.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>.

Die Acetylierung der Hexaamylose wurde in derselben Art wie die der Tetraamylose vorgenommen, auch die Reinigung des Materials geschah auf die oben beschriebene Weise. Aus 10 g Hexaamylose wurden 13 g analysenreiner Substanz gewonnen. Zersetzungspunkt 138°. Die Substanz entspricht in ihrem Löslichkeitsverhalten völlig dem Acetate aus der Tetraamylose, auch sie stellt ein weißes amorphes Pulver dar, welches nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Die Einheitlichkeit des Materials konnte auch diesmal nur durch die Übereinstimmung der Konstanten aus verschiedenen Fraktionen höchst wahrscheinlich gemacht werden.

0.1732 g Sbst.: 0.3189 g CO<sub>2</sub>, 0.0876 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>24</sub> (864.36). Ber. C 50.00, H 5.60.

Gef. » 2. 50.21, » 5.66.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in Benzol ausgeführt.

0.5852 g Sbst. gelöst in 17.6 g Benzol gaben eine Depression von 0.15°.

C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>24</sub>. Ber. M 864. Gef. M 1107.

Die optische Bestimmung wurde in Eisessig ausgeführt.

I. 0.1125 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.3062 g.  $d^{24} = 1.0585$ . Drehung bei  $24^{\circ}$  und Natriumlicht  $2.92 \pm 0.01^{\circ}$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 130.1^{\circ}$ .

II. 0.0714 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.2385 g.  $d^{24} = 1.0528$ . Drehung bei  $24^{\circ}$  und Natriumlicht  $1.84^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$ . Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 128.2^{\circ}$ .

Zur Acetylbestimmung wurden 1. 0.4304 g Sbst., 2. 0.4941 g in 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH und 20 ccm Alkohol gelöst, 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die Titration mit  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Lackmoid als Indikator ergab, daß 1. 44.2 ccm, 2. 54 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH durch die Acetylgruppen neutralisiert worden waren.

9 Acetyl. Ber. 44.79. Gef. 1. 44.16, 2. 46.99

### Isotriamylose, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Die Verseifung wurde in der früher angegebenen Weise mit Baryt ausgeführt, und auch diesmal möglichst in Porzellan- bzw. Jenaer-Gefäßen gearbeitet, um eine aschefreie Substanz zu erhalten. Der erhaltene Zuckersirup wurde ebenfalls in wenig Wasser gelöst und in absoluten Alkohol eingetragen, wodurch man ihn als amorphes, weißes Pulver, welches sehr hygroskopisch ist, erhält. Die getrocknete Substanz bräunt sich bei  $190^{\circ}$  und zersetzt sich bei  $203^{\circ}$ .

Die Ausbeute an reinem Materiale schwankt zwischen 50—60% der Theorie.

Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und schließlich im Vakuum bei  $78^{\circ}$ .

0.1730 g Sbst.: 0.2796 g CO<sub>2</sub>, 0.0973 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub> (486.24). Ber. C 44.45, H 6.18.

Gef. » 44.08, » 6.29.

Molekulargewichtsbestimmung. Die kryoskopische Bestimmung wurde in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt.

0.6718 g Sbst. in 20 ccm Wasser gelöst, gaben eine Depression von  $0.125^{\circ}$ .

Mol.-Gew. Ber. 486. Gef. 484.

Die optische Bestimmung wurde in Wasser ausgeführt.

I. 0.1417 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1137 g.  $d^{24} = 1.0133$ . Drehung bei  $24^{\circ}$  und Natriumlicht  $+4.90 \pm 0.02^{\circ}$ . Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 172.8^{\circ}$ .

II. 0.1278 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1758 g.  $d^{24} = 1.0094$ . Drehung bei  $24^{\circ}$  und Natriumlicht  $+4.32^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$ . Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 173.3^{\circ}$ .

Bestimmung der Reduktionskraft. 0.6718 g Sbst. gelöst, 20 ccm der Lösung verbrauchen 1. 5.05, 2. 5.00, 3. 4.95 ccm Fehling. Mithin verbraucht 1 g Zucker 74 ccm Fehlingsche Lösung.

Bestimmung aus dem Acetat. 0.6961 g Sbst. gelöst in 200 ccm Wasser in 20 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH + Alkohol kurz erwärmt, mit Wasser verdünnt auf

100 ccm. 10 ccm der Lösung verbrauchen 1. 2.92, 2. 2.88, 3. 2.90 ccm Fehlingsche Lösung. Da 1 g Zucker 1.7777 g Acetat entspricht, so verbrauchen 0.06741 g 5 ccm Fehling; bzw. 1 g 79 ccm Fehling. 1 g Glucose = 202.2 ccm Fehling.

### Acetylierung der löslichen Stärke (Zulkowski).

Die lösliche Stärke wurde zuerst in der Kälte mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure nach den Angaben von Pregl acetyliert. Das durch die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in Freiheit gesetzte Dextrin gab beim weiteren Acetylieren mit Chlorzink ein nicht reduzierendes Acetat, dessen Molekulargewicht auf etwa 12 Glucose-Reste stimmte. Bei weiterer Acetylierung wurde stets eine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz erhalten.

Beim Acetylieren der löslichen Stärke mit Schwefelsäure bei 115° gewannen wir zuerst ein Acetat, das richtig analysierte und in Eisessig + 129.7° drehte, während der daraus mit Baryt freigemachte Zucker genau so stark wie die Isotriamylose reduzierte und wie diese + 175.2° drehte. Doch ließ sich aus dem Acetat ein in Äther schwerlösliches von der Drehung + 140.6° erhalten. Pregl erhielt durch mehrfaches Auslösen mit Äther ein noch höher drehendes Acetat von 148—149° Rechtsdrehung, und daraus einen Zucker durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, der im Höchstoffalle + 187.90° drehte.

### Einwirkung des *Bacillus macerans* auf Amylopektin und Amylose (Maquenne).

60 g Stärke wurden nach dem Verfahren von M. Gruzewska verarbeitet. Das sich ausscheidende Amylopektin wurde aus der Lösung noch durch Zentrifugieren entfernt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 28 g.

Die Amylose wurde nicht isoliert, sondern vielmehr die filtrierte, wäßrige Lösung nach der Neutralisation im Vakuum auf 600 ccm konzentriert. Die 28 g Amylopektin wurden in 600 ccm Wasser verkleistert. Beide Lösungen wurden dann mit geringer Menge Kalk versetzt und etwas Ammonphosphat zugegeben. Nach der Sterilisation bei einer Atmosphäre Überdruck wurden die Lösungen mit einem kleinen Kartoffelkeil, auf dem sich der *Bac. macerans* entwickelt hatte, beimpft und nach 14-tägiger Gärung bei 46° wie gewöhnlich verarbeitet.

Amylopektin: Ausbeute Schlamm 0.12 g.	Amylose: Ausbeute Schlamm 0.12 g.
» » Hexaamylose 0.3 ».	» » Hexaamylose 0.2 ».
» » Tetraamylose 0.8 ».	» » Tetraamylose 1.3 ».

Die Gärung war weniger energisch als bei normalem Stärkekleister; daher war auch die Ausbeute geringer. Das Verhältnis der verschiedenen Dextrine ist jedoch in beiden Fällen dasselbe.

#### Ferment-Spaltungsversuch.

	Hexa-	Tri-	Tetra-	Di-	Isotri-	Isodi-	
			amylöse				
Hefe . . . . .	—	—	—	—	—	—	
Diastase (Kahlbaum) . . . . .	—	—	—	—	—	—	Stärke +
Speichel . . . . .	—	—	—	—			
Pankreatin . . . . .	—	—	—	—			Stärke +
Pankreassaft <sup>1)</sup> . . . . .	—	—	—	—			Maltose +
Mycel von <i>Hyphomyces</i>							
<i>rosellus</i> . . . . .	—	—	—	—			Maltose —
Takadiastase . . . . .	+	+	+	+			
Mycel von <i>Pen.</i>							
<i>africanum</i> . . . . .	+	+	+	+			Maltose —
Emulsin . . . . .	—	—	—	—	+	+	Milchzucker +
	— keine Spaltung		+ in Glucose gespalten.				

In den negativ verlaufenen Spaltungsversuchen konnte bei den Amylosen das Produkt zurückgewonnen werden; auch trat keine Reduktion oder wenigstens keine stärkere als mit der Fermentlösung, die als Kontrolle aufgestellt wurde, selbst ein. Bei positiver Spaltung wurde Glucosazon erhalten.

#### 388. F. Kehrman und Marcellen Cordone: Über das 16. und 17. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 15. August 1913.)

##### Allgemeiner Teil.

Frühere Versuche<sup>2)</sup>, durch Kondensation des 3-Acetamino-1,2-naphthochinons mit Phenyl-*o*-phenylendiamin zu neuen Isorosindulinen zu gelangen, hatten nur Spuren von Azoniumkörpern ergeben.

Wir haben sie trotzdem wieder aufgenommen, in der Hoffnung, durch Änderung der Bedingungen schließlich doch das Ziel zu erreichen. Durch systematisches Ausarbeiten ist es uns gelungen, die Gesamtausbeute an Azoniumkörpern bis auf etwa 10 % der Theorie zu

<sup>1)</sup> Den Pankreassaft verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Bickel, dem wir auch an dieser Stelle danken.

<sup>2)</sup> B. 31, 2405 [1898].