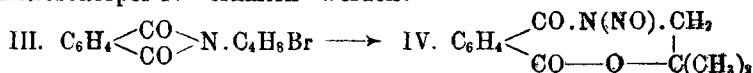


Wie sich nach B. 38, 2405 [1905] aus dem Bromäthyl-phthalimid I durch Behandlung mit Kalilauge, Essigsäure und salpetriger Säure ein Nitrosamin II:



bereiten läßt¹⁾, kann aus dem vorliegenden Bromkörper III ein Nitrosokörper IV erhalten werden:



Zu dem Ende wurden 2 g Bromkörper III mit 1.5 g Ätzkali in 5 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, nach Abkühlung in Wasser mit 1.5 ccm 50-proz. Essigsäure und dann mit 1 g Nitrit versetzt. Es schieden sich spitze Nadeln und Prismen ab, die bei 154° unter Zersetzung schmolzen und leicht löslich in Essigäther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol waren.

Zur Analyse wurde der gesamte Stickstoff gemessen, der durch Kochen mit KOH entweicht. (Vergl. a. a. O.)

Meine Versuche, aus Phthalimid-kalium und Trimethyl-äthylenchlorhydrin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CHCl}.\text{CH}_3^2)$, bei Temperaturen von 100—250° ein Oxyamyl-phthalimid zu gewinnen, blieben erfolglos; wahrscheinlich tritt kein Alkylenoxyd auf, oder lagert es sich zu schnell in Methyl-isopropyl-keton um.

358. Hans Pringsheim und Walter Persch: Über die Methylierung der „Poly-amylosen“. (Beiträge zur Chemie der Stärke, IV.³⁾)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1921.)

Als »Amylosen« wurden vor Jahren die durch den *Bacillus macerans* aus Stärke gewonnenen, krystallisierten, dextrin-ähnlichen Zucker und deren auf chemischem Wege gewonnene Depolymerisationsprodukte bezeichnet. Nachdem die Eigenart dieser Polysaccharide allgemeine Anerkennung gefunden hat, empfiehlt es sich, die ganze Körperklasse als »Polyamylosen« zusammen-

¹⁾ S. Gabriel, B. 38, 2405 [1905].

²⁾ Bereitet nach Krassuski, C. 1901, I 906.

³⁾ Frühere Mitteilungen: B. 45, 2533 [1912]; 46, 2959 [1913]; 47, 2365 [1914].

zufassen und die Frage zur experimentellen Entscheidung zu bringen, ob es sich hier um Ringzucker-Komplexe handelt, in denen zwei Glucose-Moleküle zweimal unter Wasseraustritt zusammengefügt sind, oder ob, wie Karrer neuerdings für möglich hält¹⁾, Anhydromaltose-Derivate vorliegen, die man als »Glucosido-Anhydro-glucose« bezeichnen würde; in letzterem Falle wäre also der Austritt des einen Moleküls Wasser innerhalb ein und desselben Traubenzucker-Restes einzusetzen.

Der Weg, um der Entscheidung dieser Frage näher zu kommen und überhaupt die Konstitution der Polyamylosen zu ergründen, mußte der Richtung folgen, die die englischen Forscher²⁾ so erfolgreich in der Methylierung verschiedener Polysaccharide und der Festlegung der hydrolytischen Spaltungsprodukte der völlig methylierten Disaccharide gewiesen haben.

Schon vor fast 10 Jahren wurde darauf hingewiesen, daß beim Abbau der hochmolekularen Polysaccharide zwei Reaktionen neben einander laufen: die Depolymerisation zu den Grundkörpern der Polysaccharid-Moleküle und die Sprengung dieser Grundkörper zu reduzierenden Zuckern mit freier Aldehydgruppe. Diese Anschauung wird jetzt als Grundpfeiler der Polysaccharid-Chemie anerkannt. Das Studium des Depolymerisationsvorganges, welches neben der Erforschung der Grundkörper der Polysaccharid-Moleküle von ausschlaggebender Bedeutung für den Aufbau dieser hochmolekularen Produkte sein muß, stellt die chemische Forschung vor neue Aufgaben. In gewissem Sinne muß die Erklärung des Zusammenhanges der Grundkörper zu hochmolekularen, auch in Lösungen und in Derivaten zusammenhaltenden Bindungskomplexen durch Nebenvalenzen eine unbefriedigende sein: immer wird der Gedanke zu normalen Valenzen zurückkehren, die beim Depolymerisationsvorgang durch irgend welche Umlagerungen aufgehoben und neuen Normalvalenzen Platz machen werden. Zur Klärung dieser Frage eignen sich die krystallisierten Polyamylosen weit mehr als die kolloidalen Polysaccharide selbst. Wenn wir erst einmal genau wissen werden, wie die Umwandlung z. B. der Tetraamylose in Diamylose erfolgt, werden wir dem Verständnis des Abbaues auch der höher molekularen Stufen der Polysaccharid-Moleküle um einen großen Schritt näher sein.

¹⁾ Helv. chim. act. 4, 263, 685 Anmerkungen (1921).

²⁾ Haworth, Leitch, Soc. 113, 188 [1918]; 115, 809 [1919]; Irvine, Dick, Soc. 115, 593 [1919]; vergl. auch Karrer, Widmer, Helv. chim. act. 4, 174 [1921].

Wir haben früher gezeigt, daß die Einführung von drei Acetylresten in je einen Glucoseresst die Verkleinerung des Polyamylose-Moleküls auf die niedrigst mögliche Depolymerisationsstufe mit sich bringt, gleichgültig ob wir von der Tetraamylose oder dem sicher höher molekularen »Schlamm«, der mutmaßlichen Octamylose, zur Diamylose oder von der Hexaamylose zur Triamylose herabsteigen. Eine partielle Einführung von Acetylresten in die Polyamylosen wurde bisher nicht versucht; die Besetzung nur eines Hydroxyls je Glucoseresst durch den Benzoylrest wirkte ebenfalls bis zur niedrigsten Stufe depolymerisierend. Um so merkwürdiger ist das abweichende Verhalten bei der Methylierung. Durch Behandeln von Tetraamylose mit Dimethylsulfat und Natronlauge gelangten wir zu keinem einheitlichen Produkt. Die weitere Methylierung des so erhaltenen und in Jodmethyl nun löslichen Körpers mit Silberoxyd ließ uns einen krystallisierten Körper gewinnen, der jedoch nur zwei Methoxylgruppen je Glucoseresst enthielt. Selbst tagelanges Kochen in diesem Methylierungsgemisch änderte an diesem Befunde nichts: die dritte Hydroxylgruppe hat der Methylierung bisher hartnäckig widerstanden. Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist aber, daß durch die Einführung zweier Methylgruppen auf einen Traubenzucker-Rest bei der Tetraamylose keine Depolymerisation erfolgt war; die Molekulargewichts-Bestimmung hat ergeben, daß wir eine Octamethyl-tetraamylose in den Händen hatten. Dieser Befund gibt sehr zu denken. Auch die Methylierung der Stärke hat trotz zweitägigen Kochens der mit Alkali und Dimethylsulfat vormethylierten Präparate mit Jodmethyl und Silberoxyd bei der Zweimethylstufe angehalten¹⁾. Irvine und Steele²⁾ gelangten beim Inulin mit Dimethylsulfat und Alkali nur bis zum Dimethyl-inulin, Karrer und Lang³⁾ führten mit diesem Methylierungsgemisch schon mehr als zwei Methylgruppen in das Inulin ein. Durch wochenlanges Kochen mit Methyljodid und Silberoxyd wurde schließlich auch ein Trimethyl-inulin gewonnen^{2) 3)}, dessen molekulare Größenordnung gegenüber dem Dimethyl-inulin keine Depolymerisation zeigte. Beide Präparate, das Dimethyl- und das Trimethyl-inulin waren Derivate eines aus neun Fructose-Resten bestehenden Inulins, deren molekulare Größe mit dem vor kurzem beschriebenen Triacetyl-inulin übereinstimmte⁴⁾. Wir sehen in der Kombination der Tatsache, daß die Einführung zweier Methyl-

¹⁾ Karrer, Nägeli, *Helv. chim. act.* **4**, 185 [1921].

²⁾ *Soc.* **117**, 1474 [1920]. ³⁾ *Helv. chim. act.* **4**, 249 [1921].

⁴⁾ H. Pringsheim, Aronowsky, *B.* **54**, 1291 [1921].

gruppen in die Tetraamylose keine Depolymerisation bedingte, mit dem Befunde der Übereinstimmung der Molekulargrößen des Dimethyl-, Trimethyl- und Triacetyl-inulins einen neuen Beweis für die Richtigkeit unserer unlängst publizierten¹⁾ Molekulargewichts-Bestimmung des Inulins; denn sie stützt die Annahme, daß die Methylierung keine Depolymerisation des Inulin-Moleküls bewirkt hat, für die wir bei der Acetylierung andere Beweise erbracht haben¹⁾.

Unsere weitere Aufgabe wird es sein, durch Ausdehnung der Methylierungsdauer die Einführung der dritten Methylgruppe in die Tetraamylose zu erzwingen und zu prüfen, ob die Besetzung des dritten Hydroxyls in der zweifach methylierten Tetraamylose durch den Methylrest den Abbau zur Diamylose-Stufe mit sich bringt. Versuche der Methylierung der Diamylose selbst sollen zeigen, ob bei diesem niedrigsten Polymerisationsgrad die Besetzung aller Hydroxyle durch den Methylrest mit größerer Leichtigkeit als bei den höher molekularen Stufen gelingt. Sollte das der Fall sein, dann wird man den Zusammenhang der Grundkörper in den Polyamylose-Molekülen höherer Ordnung bei der dritten Hydroxylgruppe suchen können und diese Anschauung auch auf die Polysaccharide von hohem Molekulargewicht selbst wie die künstlichen Polymerisationsprodukte von Anhydro-glucosen²⁾ übertragen. In der Methylierung der Cellulose³⁾ ist man schließlich auch bis zur Dreimethylstufe vorgeschritten⁴⁾, ohne bisher Angaben über die Molekulargröße der Methylo-cellulose zu machen. Die Besetzung des dritten Hydroxyls in der Diäthyl-cellulose durch den Acetylrest war mit Depolymerisation verbunden⁵⁾; wir werden prüfen, ob das bei unserer dimethylierten Tetraamylose auch der Fall ist.

Die Tatsache, daß sich die Einführung von zwei Methylresten in Polyamylosen ohne Depolymerisation vollzieht, wird uns die Möglichkeit geben, auch den »Schlamm« in ein in organischen Lösungsmitteln lösliches Produkt von unveränderter Molekularstufe umzuwandeln und so eine experimentelle Festlegung der Molekulargröße dieser schön krystallisierten Polyamylose der α -Reihe zu erreichen.

¹⁾ s. Fußnote 4 zu S. 3164.

²⁾ Pictet, *Helv. chim. act.* **1**, 226 [1918].

³⁾ Denham, Woodhouse, *Soc.* **103**, 1735 [1913]; **105**, 2357 [1914].

⁴⁾ Denham, *Soc.* **119**, 77 [1921].

⁵⁾ Heß, Wittelsbach, Meßmer, *Z. Ang.* **34**, 449 [1921].

Diese Studien waren gelegentlich durch die Degeneration des *Bacillus macerans* während der Kriegsjahre sehr erschwert. Wir gewannen aus dem schlecht vergorenen Stärkekleister durch Fällung mit Jod-Jodkalium-Lösung ein Jodadditionsprodukt in dunkelgrünen Nadeln, das also zur α -Reihe gehörte. Als wir dieses durch Kochen vom Jod befreiten, erhielten wir beim Versetzen der konzentrierten Lösung mit Schwefelkohlenstoff ein in schönen Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt. Auch nach dem Wegkochen des Schwefelkohlenstoffs krystallisierte der Körper in Nadeln. Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab, daß es sich um eine Tetraamylose handelte, deren spezifische Drehung um einige Grade höher lag als die der bisher beschriebenen Tetraamylose. Es kann sich hier um ein strukturisomeres Produkt des Stärkeabbaues handeln. Doch ist die Isolierung dieses Körpers recht schwierig und etwas unsicher. Die gewöhnliche Tetraamylose war mit Schwefelkohlenstoff nicht in einem in Nadeln krystallisierenden Additionsprodukt zu gewinnen: wir erhielten einen solchen Körper in Säulen. Die Diamylose trat mit Schwefelkohlenstoff in Säulen mit aufgesetzten oktaedrischen Domen zusammen. Bemerkenswert ist auch, daß die Polyamylosen der β -Reihe, weder die Hexaamylose, noch die Triamylose mit Schwefelkohlenstoff zusammentreten.

Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente eine Tetraamylose von der spezifischen Drehung 138° . Wie nach der Theorie bei Zuckern ohne freie Aldehydgruppe zu erwarten, beobachteten wir keine Mutarotation. Wir erwähnen das, da die zweifach methylierte Tetraamylose entgegen der Erwartung schwache Drehungsänderung zeigte.

Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge.

Zur Methylierung wurden 8 g Tetraamylose in möglichst wenig Wasser gelöst, diese Lösung durch Zusatz von festem Ätznatron auf eine 30-proz. Natronlauge gebracht und dann unter Rühren bei 70° tropfenweise 43 g frisch destilliertes Dimethylsulfat und 94 g 30-proz. Natronlauge zugetropft. Die Operation dauerte 4 Stdn.; dann wurde mit Chloroform extrahiert und dieses, nach dem Trocknen mit Chlorkalcium, im Vakuum abgedampft. Es hinterblieb ein hellgelbes amorphes Pulver. Durch Eindampfen der extrahierten Lösung und nochmaliges Methylieren in denselben Mengen-

verhältnissen konnte die Ausbeute nach neuer Extraktion mit Chloroform bis fast zur theoretischen gesteigert werden. Der Körper war leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther; er wurde durch Fällen mit diesem aus seiner Chloroform-Lösung gereinigt und so als ganz schwach gelbliches Pulver erhalten.

0.3354 g Subst. gaben (nach Zeisel): 0.7144 g AgJ, entspr. 28.12% OCH_3 .

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\cdot\text{CH}_3)_4$. Ber. OCH_3 17.62.

$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{CH}_3)_2]_4$. " " 32.61.

Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd.

7 g der bis zu 28% Methoxyl methylierten Substanz wurden in 43 g Jodmethyl gelöst und nach Zusatz von 28 g feingepulvertem Silberoxyd in einem Rundkölbchen mit eingeschliffenem Kühler vorsichtig zum Sieden erhitzt und so 16 Stdn. auf dem Wasserbade belassen. Nach dem Abdampfen des unverbrauchten Jodmethyls wurde der Rückstand mehrfach mit siedendem Chloroform ausgezogen und dieses nach der Filtration im Vakuum zur Trockne verdampft. Das in guter Ausbeute zurückbleibende Pulver wurde in Aceton gelöst; auf Zusatz von Petroläther bis zu bleibender Trübung schied sich das Methylprodukt allmählich in sechsseitigen weißen Tafeln ab. Die nochmals in Aceton gelöste und mit Petroläther krystallinisch ausgeschiedene Substanz wurde zur Analyse über Stangenkali bei 78° und 12 mm getrocknet. Sie zersetzt sich im Schmelzpunktröhrchen bis zu 250° nicht.

0.2748 g Subst. (nach Zeisel): 0.6872 g AgJ, entspr. 33.0% OCH_3 .

$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{CH}_3)_2]_4$. Ber. OCH_3 32.61.

0.1636 g Subst.: 0.3038 g CO_2 , 0.1118 g H_2O .

$\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{O}_{20}$ (760.61). Ber. C 50.61, H 7.42.

Gef. » 50.65, » 7.64.

I. 0.1880 g Subst., 15.31 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.084°. —

II. 0.2340 g Subst., 17.10 g Naphthalin: Gefrierp.-Erniedrig. 0.132°.

Gef. Mol.-Gew. 746, 715.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+1.07 \times 4.0188}{1 \times 0.8032 \times 0.0363} = +147.5^\circ \text{ (in Äthylalkohol)}$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+1.30 \times 4.0294}{1 \times 0.8135 \times 0.0434} = +148.2^\circ \text{ (in Äthylalkohol)}.$$

Die Anfangsdrehung war 1.24°, was $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +141.5$ entspricht. Die Enddrehung wurde nach 5 Stdn. abgelesen. Bei einer dritten Bestimmung wurde eine Anfangsdrehung von +141.7° und ein Endwert von +147.3° gefunden.

Es war also schwache Mutarotation vorhanden. Die Substanz ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und

Benzol. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, dagegen nach der Säurehydrolyse.

Nach viertägigem Kochen mit Jodmethyl und Silberoxyd blieb der Methoxylgehalt der mit Dimethylsulfat und Natronlauge vormethylierten Substanz bei 32.8% stehen. Siebenstündiges Erhitzen in einem Bombenrohr bei Dampftemperatur unter Schütteln gab keine höheren Methoxylwerte. Bei 145° trat Zersetzung ein. Der Widerstand gegen die Aufnahme der dritten Methylgruppe ist also groß.

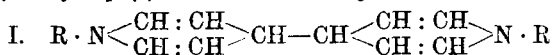
Nachschrift bei der Korrektur: Inzwischen ist es gelungen, bei der Acetylierung der Hexaamylose mit Pyridin und Essigsäureanhydrid ein Acetat der nicht depolymerisierten Hexaamylose zu gewinnen. Dieses auch theoretisch wichtige Ergebnis wird auf die verschiedenen Polyamylosen angewandt und dürfte uns die Molekulargewichtsbestimmung des „Schlamm“ in einfacher Weise gestatten. Pringsheim.

359. Bruno Emmert und Paul Parr: Über die Einwirkung von Jod auf *N,N'*-Dialkyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle].

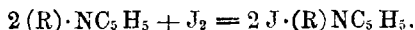
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1921.)

Wie der eine von uns¹⁾ mitteilte, addieren die blauen, alkoholischen Lösungen der *N,N'*-Dialkyl- [*N,\gamma,N',\gamma'*-tetrahydro- γ,γ' -dipyridyle] (I) unter Entfärbung Jod, wobei Alkyl-pyridiniumjodide gebildet werden. In untergeordneter Menge entsteht noch eine amorphe, gelbe, jodhaltige Substanz, die nicht einheitlich und nicht umkrystallisierbar ist und daher nicht näher untersucht wurde. Da das Verhalten der Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] dafür spricht, daß die Substanz in Lösung z. T. in Radikale dissoziiert ist, wurde die Entstehung der Alkyl-pyridiniumjodide folgendermaßen formuliert:



diniumjodide gebildet werden. In untergeordneter Menge entsteht noch eine amorphe, gelbe, jodhaltige Substanz, die nicht einheitlich und nicht umkrystallisierbar ist und daher nicht näher untersucht wurde. Da das Verhalten der Dialkyl-[tetrahydro-dipyridyle] dafür spricht, daß die Substanz in Lösung z. T. in Radikale dissoziiert ist, wurde die Entstehung der Alkyl-pyridiniumjodide folgendermaßen formuliert:



Die Jod-Anlagerung wurde beim Dimethyl-, Diäthyl- und Dibenzyl-[tetrahydro-dipyridyl] durchgeführt. Als wir neuerdings unter anderem auch noch *N,N'*-Diisoamyl- und *N,N'*-Diisobutyl-[tetrahydro- γ,γ' -dipyridyl] zur Untersuchung heranzogen, brachten diese Versuche ein neues, höchst überraschendes Ergebnis. Ließen wir alkoholische Jod-Lösung unter Luftabschluß in die heiße, tiefblaue, alkoholische Lösung des Diisoamyl-[te-

¹⁾ B. 53, 370 [1920].