

Stunden in einer Stöpselflasche auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde abgesaugt, wobei der Niederschlag dauernd mit absol. Alkohol bedeckt blieb. Es wurde dann mit viel absol. Alkohol geschwemmt und gewaschen, bis der Alkohol Phenolphthalein nicht mehr färbte. Dann wurde im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

1) 0.4684 g Sbst. verbrauchten 9.0 ccm $n/10$ -HCl. — 2) 0.2618 g Sbst. verbrauchten 5.0 ccm $n/10$ -HCl.
 $(C_6 H_{10} O_5)_3 \cdot Na OH.$ Ber. Na 4.37.
 Gef. » 1) 4.41, 2) 4.56.

8. Fructose-Benzyl-phenyl-hydrazon.

Ein Teil der bei der Hydrolyse des Inulins gewonnenen alkoholischen Fructose-Lösung (6) wurde mit der molekularen Menge Benzyl-phenyl-hydrazin und dem gleichen Gewicht Eisessig versetzt und mehrere Tage kalt aufbewahrt. Nach und nach fiel die Substanz in Nadeln aus. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert, bis der Schmp. 190° (unkorr.) erreicht war. Dieselbe Substanz gewannen wir, als wir das Trifructosenatrium durch Zusatz der berechneten Menge Eisessig in Alkohol in Lösung brachten und dann entsprechend mit Benzyl-phenyl-hydrazin und Eisessig versetzten.

Die Daten der Stickstoff-Bestimmung sind uns abhanden gekommen wir werden sie nachliefern.

166. Hans Pringsheim und Walter Persch: Über Methylierte Acetylprodukte der »Polyamylosen«. (Beiträge zur Chemie der Stärke, V.)

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

(Eingegangen am 30. März 1922.)

Wie wir vor kurzem zeigten¹⁾, gelingt es, in die Tetraamylose für je einen Glucose-Rest zwei Methylgruppen einzuführen und so zu einer nicht depolymerisierten, krystallinischen Methylo-tetraamylose zu gelangen; die dritte Hydroxylgruppe hat der Methylierung hartnäckig widerstanden. Es wurde deshalb die Frage aufgeworfen, ob sie in irgendwelcher Weise für den Zusammenhang der Diamylose-Komplexe in der Tetraamylose verantwortlich gemacht werden könne. Um das zu entscheiden, mußte einmal das dritte Hydroxyl durch den Acetylrest besetzt und

¹⁾ Pringsheim u. Persch, B. 54, 3162 [1921].

geprüft werden, ob dadurch Depolymerisation bis zur Diamylose-Stufe erfolge, und ferner sollte die Methylierung der Diamylose selbst entscheiden, ob hier auch das dritte Hydroxyl für die Methylgruppe aufnahmefähig sei. Durch Acetylierung der dimethylierten Tetraamylose mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid gelangten wir zu einem krystallinischen Acetylprodukt, das sich, wie die Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben, als ein Derivat der Tetraamylose erwies. Die Diamylose ließ sich auf denselben Weg wie die Tetraamylose methylieren: wir erhielten so die analoge, ebenfalls in sechsseitigen Tafeln krystallisierende zweifach methylierte Diamylose; die spezif. Drehung der Diamylose ist mit $+136.6^\circ$ um ca. 2° niedriger als die der Tetraamylose; bei den Dimethylprodukten ist der Unterschied etwas ausgeprägter: Octamethyl-tetraamylose dreht 148° , Tetramethyl-diamylose dagegen nur 143.5° nach rechts.

Der Versuch, die Methylierung der dritten Hydroxylgruppe zu erzwingen, den wir auch bei der Tetraamylose durch langtägiges Kochen in Jodmethyl mit Silberoxyd noch weiter ausdehnten, hat zu keinem Resultat geführt. Genau wie bei der Stärke¹⁾, blieb die Methylierung bei der Zweimethylstufe stehen. So interessant diese Analogie auch sein mag, sie beraubt uns fürs erste der Möglichkeit, in die Konstitution der Polyamylosen tiefer einzudringen.

Die Spaltung der Octamethyl-tetraamylose mit Salzsäure ließ uns einen Sirup gewinnen, in dem Tetramethyl-glucose nicht als Anilid nachweisbar war; ein Beweis, daß die Diamylose eine Glucosido-anhydroglucose darstellt, war also nicht zu führen. Die Haftstelle der zweiten Anhydro-Sauerstoffbrücke in der als Anhydro-maltose erkannten Diamylose bleibt also noch ungeklärt. Ferner haben die hier mitgeteilten Ergebnisse keinen Anhalt für die Beurteilung der Verknüpfung der Diamylose-Reste in ihren Polymerisationsprodukten ergeben; man muß also bei der unspezialisierten Theorie der Nebenvalenz-Bindung stehen bleiben, so wenig sie im Grunde genommen auch aussagen mag, und sich bezüglich der Weigerung der dritten Hydroxylgruppe, den Methylrest aufzunehmen, wo sie sich doch dem Acetylrest so unschwer frei gibt, mit den Tatsachen begnügen.

Die Methylierung der Polyamylosen der β -Reihe hat uns ein eigenartiges Resultat geliefert: bei der Hexaamylose trat in unserem Versuch schon nach einmaligem Methylieren mit

¹⁾ Karrer u. Nägeli, Helv. chim. acta 4, 185 [1921].

Dimethylsulfat und Kalilauge, trotz sorgsamer Vermeidung saurer Reaktion, Reduktion gegen Fehling'sche Lösung ein; bei der Triamylose machte sich diese Erscheinung erst nach der ersten Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd bemerkbar. Der Methoxylgehalt war durch die letztere Operation nicht heraufzusetzen, er entsprach etwa $\frac{1}{3}$ des Wertes einer zweifach methylierten Triamylose. Bei erneuter Methylierung mit Jodmethyl wurde die Freiliegung reduzierender Gruppen wesentlich verstärkt. Diese Beobachtung kann einmal etwas zur Klärung dieser merkwürdigen Körperklasse beitragen, die, wie wir sehen werden, noch die verschiedensten Probleme in sich schließt.

Die Tatsache, daß die Octamethyl-tetraamylose beim Acetylieren mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid nicht depolymerisiert wird, legte uns den Gedanken nahe, daß die Acetylierung der Polyamylosen mit diesem Acetylierungsgemisch, ebenso wie das beim Inulin der Fall war¹⁾, ohne Depolymerisation möglich sei. Wenn im Gegensatz dazu beim Acetylieren mit Chlorzink als Katalysator Molekularverkleinerung erfolgt und die Tetraamylose wie der noch höher molekulare »Schlamm« in das Acetat der Diamylose umgewandelt werden, so muß das der Wirkung des sauren Katalysators zugeschrieben werden. Chlorzink nimmt bei der Acetylierung, wie an »löslich gemachter« Stärke gezeigt werden konnte, eine Mittelstellung zwischen dem nicht sauren Pyridin und der stärker sauren Schwefelsäure ein: denn durch Erhitzen in Glycerin löslich gemachte Stärke liefert beim Acetylieren mit Pyridin ein noch von reduzierenden Gruppen freies Stärkeacetat²⁾; bei milder Acetylierung mit Chlorzink gelingt es, diese Eigenschaften zu erhalten³⁾, bei energischerer Acetylierung mit Chlorzink nimmt die Aufspaltung zu freien Aldehydgruppen ihren Anfang, um mit Schwefelsäure zu einem Endwert vorzudringen, der schließlich in der Isotriamylose einem Reduktionsgrad von ca. $\frac{1}{3}$ der Glucose entspricht⁴⁾. Die Wirkungsweise des Chlorzinks ist, wie schon früher hervorgehoben⁴⁾, von der der Schwefelsäure nur graduell verschieden, auch beim Acetylieren der Polyamylosen tritt beim längeren Erhitzen mit Chlorzink die Umlagerung in die Isoamylosen ein⁵⁾. Daß die Besetzung des dritten Hydroxyls in der Diäthyl-cellulose durch den Acetylrest mit Depoly-

¹⁾ H. Pringsheim u. Aronowsky, B. 54, 1281 [1921]; H. Pringsheim u. Laßmann, B. 55, 1409 [1922].

²⁾ H. Pringsheim u. Laßmann, B. 55, 1409 [1922].

³⁾ H. Pringsheim u. Eißler, B. 46, 2964 [1913].

merisation verbunden war¹⁾), erklärt sich demnach zwangslös durch die Verwendung des schwefelsäure-haltigen Acetylierungsgemisches.

Der Versuch hat unsere Annahme bestätigt: die dritte Polyamylose der α -Reihe, der sogenannte »Schlamm«, der bisher als mutmaßliche Octamylose angesprochen wurde, ließ sich mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei mittlerer Temperatur von ca. 45° in ein nicht depolymerisiertes Acetat umwandeln, aus dem bei der Verseifung der Schlamm mit seinen charakteristischen Eigenschaften wiedergewonnen werden konnte. Das desacetylierte Produkt zeigte die markante schwere Löslichkeit in kaltem Wasser; aus heißem Wasser schied es sich wieder schlammartig ab, und aus verd. Alkohol wurden die von der Tetra- und Diamylose unschwer unterscheidbaren, charakteristischen, sechsseitigen Tafeln zurückgewonnen²⁾. Es besteht also kein Zweifel, daß das von uns gewonnene Acetat des Schlamms der nicht depolymerisierten α -Polyamylose entsprach. Die Molekulargewichts-Bestimmung, die auf kryoskopischem Wege in Naphthalin, wie nach der Bargé-Rast-Methode³⁾ ausgeführt wurde, gab Werte, die genau auf das Acetat einer Hexaamylose stimmten. Der »Schlamm« ist also eine 3-fach polymerisierte Diamylose, er verdient deshalb den Namen α -Hexaamylose und stellt ein Isomeres der β -Hexaamylose dar, die in Gestalt des sogenannten Dextrins β beim bakteriellen Abbau der Stärke durch den Bacillus mace-rans direkt gewonnen wird. Dieser Abbau liefert also gemeinsam zwei Polyamylosen der α -Reihe, die α -Hexaamylose und die α -Tetraamylose, und eine Polyamylose der β -Reihe, die β -Hexaamylose. Die spez. Drehung der α -Hexaamylose von $+132^{\circ}$ ist um mehrere Grade niedriger als die der Tetraamylose von $+138.6^{\circ}$ und der Diamylose von $+136.6^{\circ}$; das kommt wieder im Acetat zum Ausdruck; das α -Hexaamyloseacetat drehte nur um 95.7° , das Diamyloseacetat um 100.5° nach rechts.

Wir kennen nun also bei den α -Polyamylosen eine ununterbrochene Polymerisationsreihe von der Diamylose über die Tetraamylose zur α -Hexaamylose. Die β -Polyamylosen sind durch die Triamylose und die β -Hexaamylose vertreten. Die Polyamylosen stellen die ersten bekannt gegebenen Reihen polymerer Körper in der organischen Chemie dar; diese Beobachtung ist von prin-

¹⁾ Heß, Wittelsbach u. Meßmer, Z. Ang. 34, 449 [1921].

²⁾ Vergl. die Krystallmessung, H. Pringsheim u. Dernikos, B. 55, 1433 [1922].

³⁾ B. 37, 1754 [1904]; 54, 1979 [1921]; vergl. auch H. Pringsheim u. Laßmann, B. 55, 1409 [1922].

zipieller Bedeutung und wird uns noch zur Klärung einer Reihe von Problemen Gelegenheit geben.

Die Tatsache, daß die Hexaamylose-Stufe in beiden Reihen den höchsten Polymerisationsgrad der aus der Stärke durch den *Bacillus macerans* gewonnenen Stoffe darstellt, gibt zu denken: die Annahme liegt nahe, daß die Sechszucker-Stufe dem Molekül der Stärke zu Grunde liegt.

Noch ungeklärt bleibt für uns erst das »neue Dextrin aus Reisstärke«, das in Nadeln krystallisiert und eine weit geringere spezif. Drehung von $+123^{\circ}$ zeigte¹⁾. Schon die weit stärkere Ausflockung, welche die Reisstärke im Vergleich zur Kartoffelstärke bei der Vergärung durch den *Bacillus macerans* zeigt, deutet darauf hin, daß hier noch andere isomere Polyamylosen vorhanden sein können.

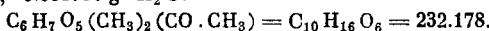
Beschreibung der Versuche.

Acetylierung der Octamethyl-tetraamylose.

0.4 g krystallinische Octamethyl-tetraamylose wurden mit 3 ccm Pyridin und 2 ccm Essigsäure-anhydrid 18 Stdn. sich selbst überlassen. Dann goß man das Reaktionsgemisch in Wasser, in dem es sich löste. Es wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. So hinterblieb eine gelbe, amorphe Masse, die in Aceton leicht löslich war. Auf Zusatz von Ligroin schied sich langsam ein krystalliertes Produkt in sechsseitigen Säulen ab. Im Schmelzpunkttröhrchen tritt bei 120° Bräunung ein, ohne daß die Substanz vorher geschmolzen wäre.

Octamethyl-tetraacetyl-tetraamylose.

0.003155 g Sbst.: 0.00610 g CO₂, 0.00203 g H₂O.. — 0.002828 g Sbst.: 0.005365 g CO₂, 0.001790 g H₂O.



Ber. C 51.72, H 6.95.

Gef. » 51.97, 51.75, » 7.20, 7.08.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach der durch Rast²⁾ verbesserten Bargerischen Methode vorgenommen. Die Anwendung gestaltete sich insofern hier einfach, als man ja wußte, daß das Molekulargewicht — falls es durch die Acetylierung nicht verkleinert worden war — das Vierfache des Äquivalentgewichtes sein mußte, wobei das Äquivalentgewicht der Formel C₆H₇O₅(CH₃)₂(CO · CH₃) entsprechend = 232 war. Die

¹⁾ H. Pringsleim u. Eißler, B. 47, 2565 [1914].

²⁾ B. 54, 1979 [1921].

Methode hat den Vorteil, daß sehr kleine Substanzmengen zu mehreren Bestimmungen genügen.

Man stellte eine n_{10} -Lösung der Substanz in Benzol her, indem man genau 0.0232 g in 1 ccm Benzol löste. Als Vergleichslösungen dienten eine n_{50} - und n_{50} -Lösung von Azobenzol in Benzol. Wenn wirklich die Substanz als Molekulargewicht viermal das Äquivalentgewicht hat, dann ist die hergestellte Objektlösung n_{40} , liegt also zwischen den Normalitäten der Vergleichslösungen. Es zeigte sich nun in der Tat, daß das Volumen der Objektlösung der n_{50} gegenüber als der stärkeren durch isotherme Destillation kleiner wurde, und zwar um 40 bzw. 52 Teilstriche des im Gesichtsfeld des Mikroskopes befindlichen Okularmikrometers, und daß bei der Kombination von Objektlösung und n_{50} -Vergleichslösung das Volumen der Objektlösung sich vergrößerte um 15 bzw. 12 Teilstriche. Es liegt also, wenn man die Resultate der Verbrennung hinzuzieht, eine Octamethyl-tetraacetyl-tetraamylose vor.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.79 \times 0.22041}{0.5 \times 0.00353 \times 0.8317} = +118.62^\circ \text{ (in Äthylalkohol).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.61 \times 0.24123}{0.5 \times 0.00303 \times 0.8180} = +119.11^\circ \text{ (in Äthylalkohol).}$$

Die Methylierung der Diamylose.

6 g Dextrin α wurden mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid und etwas Zinkchlorid als Katalysator acetyliert. Das Acetat wurde mit 9 g Ätzkali, in 135 ccm absol. Alkohol gelöst, zur Diamylose versetzt.

I. Die Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge.

4.4 g Diamylose wurden in 10 ccm Wasser gelöst und diese Lösung durch Zusatz von 5 g festem Ätznatron zu einer 30-proz. Natronlauge gemacht; dann wurde in derselben Weise wie bei der Tetraamylose mit 26 g reinem Dimethylsulfat und 64 g 30-proz. Natronlauge methyliert. Der hierbei erhaltene Körper sah schwach gelb gefärbt aus. Er war leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Damit konnte er aus seiner acetonischen Lösung gefällt und gereinigt werden.

0.1046 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1610 g AgJ.

$[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3]_2$. Ber. OCH_3 17.62.

$[\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3]_2$. » » 32.64.

Gef. » 20.32.

II. Die Methylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd.

1.7 g der vormethylierten Substanz wurden unter denselben Bedingungen, wie es bei der Tetraamylose beschrieben ist, 19 Stdn. mit 10 g Silberoxyd und 40 g Jodmethyl gekocht. Man gewann aus

Aceton und Petroläther einen in sechsseitigen Tafeln krystallisierenden Körper, der sich bis 200° nicht zersetzte.

Tetramethyl-diamylose.

0.0729 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1772 g AgJ.

$[C_6 H_8 O_6 (CH_3)_2]_2$. Ber. OCH₃ 32.64.

Gef. → 32.10.

Die aus der Mutterlauge durch Verdampfen gewonnenen amorphen Rückstände ergaben nach Zeisel:

0.1026 g Sbst.: 0.25002 g AgJ; entspr. 32.2% OCH₃. — 0.003607 g Sbst.: 0.006655 g CO₂, 0.002390 g H₂O.

$C_{16} H_{28} O_{10}$ (380.30). Ber. C 50.51, H 7.42.

Gef. » 50.33, » 7.42.

Zur Drehungsbestimmung diente eine Lösung in Äthylalkohol.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0.72 \times 0.22303}{0.5 \times 0.00274 \times 0.81541} = +143.74^\circ.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.06 \times 0.25721}{0.5 \times 0.00472 \times 0.8047} = +143.58^\circ.$$

Nach 12 Stdn. wurde die Drehung unverändert gefunden. Erst nach der Säure-Hydrolyse reduzierte die Substanz Fehlingsche Lösung. Auch mit der Diamylose wurde dieselbe Versuchsreihe zur weiteren Methylierung wie mit der Tetraamylose angesetzt. Aber auch hier erhielt man keinen 32% übersteigenden Methoxylwert.

III. Die Methylierung des Dextrins β und der Triamylose.

5 g β-Hexaamylose wurden in der oben beschriebenen Art mit 60 g gereinigtem Dimethylsulfat und 239 g 30-proz. Kalilauge methyliert. Nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein weißer, amorpher Rückstand, der Fehlingsche Lösung schon reduzierte, ohne daß saure Reaktion vorhanden gewesen wäre.

Bei der Methylierung der Triamylose trat Reduktion gegen Fehlingsche Lösung erst nach der Methylierung mit Jodmethyl ein.

3.85 g Triamylose wurden mit 22.5 g Dimethylsulfat und 48.3 g 30-proz. Natronlauge methyliert. Dabei wurde ein Körper gewonnen, der nach Zeisel ergab:

0.1037 g Sbst.: 0.2017 g AgJ.

$C_6 H_8 O_6 \cdot CH_3$. Ber. OCH₃ 17.62.

$C_6 H_8 O_6 (CH_3)_2$. » » 32.64.

Gef. » 25.19.

2.2 g dieser Substanz wurden dann mit 12 g Silberoxyd und 46 g Jodmethyl 26 Stdn. gekocht.

0.1135 g Sbst.: 0.2052 g AgJ; entspr. 23.87% OCH₃.

Es machte sich jetzt schon eine schwache Reduktionsfähigkeit bemerkbar, die nach einer dritten Methylierung stark wurde. Keiner von den erhaltenen Körpern konnte in krystallinischem Zustande gewonnen werden.

Triacetyl-»Schlamm« (Dodekaacetyl-a-hexaamyllose).

Zur Acetylierung des »Schlammes« wurde ein reines, aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiertes Produkt verwandt. 1.5 g wurden mit 8 ccm über Kali destilliertem Pyridin und 6 ccm Essigsäure-anhydrid in einem Brutschrank bei 48° der gegenseitigen Einwirkung überlassen. Nach 18 Stdn. war völlige Lösung eingetreten. Die klare Flüssigkeit wurde in 1 l kaltes Wasser filtriert, wobei eine zuerst ölige, beim Verreiben amorph erstarrende Masse entstand. Sie wurde zur Entfernung des Pyridins und des Anhydrids gehörig mit Wasser gewaschen. Die Substanz wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum scharf getrocknet, wobei an Rohprodukt eine Ausbeute von 1.85 g erzielt wurde. Es konnte aus Benzol umkrystallisiert werden; dabei bildete sich eine gallertartige Masse von überaus feinen Nadelchen. Nach dem Abnutzen blieb ein weißer, nadelförmig krystallisierender Körper zurück, der bei 135° allmählich zusammenzusintern begann. Bis 215° konnte kein scharfer Schmelzpunkt festgestellt werden. Durch Einengen der Mutterlauge konnte die Ausbeute erhöht werden.

Zur Analyse wurde mehrfach umkrystallisiertes, im Vakuum über Stangenkali bei 78° getrocknetes Material verwandt.

0.1421 g Sbst.: 0.2614 g CO₂, 0.7238 g H₂O.

C₆H₇O₅(CO.CH₃)₃. Ber. C 49.96, H 5.55.
(C₁₈H₁₆O₈ = 288.25). Gef. » 50.00, » 5.70.

Zur Acetyl-Bestimmung wurden 0.0781 g mit 15 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und 5 ccm n-NaOH übergossen und bis zur Lösung stehen gelassen. Die Titration mit $n/10$ -HCl und Lackmus als Indicator ergab, daß 8.1 ccm $n/10$ -NaOH durch die Acetylgruppe neutralisiert wurden.

Ber. für 3 Acetyl: 44.79%. Gef. 44.60%.

Zur Molekulargewichts-Bestimmung wurde zweimal die kryoskopische Methode und einmal die Methode von Barger angewandt.

Ia. 0.2553 g Sbst. in 20.38 g Naphthalin: Depression 0.0507°. — Ib. 0.4184 g Sbst. in 20.38 g Naphthalin: Depression 0.084°.

[C₆H₇O₅(CO.CH₃)₃]₂. Ber. M 1728.

Gef. » 1705, 1687.

II. Das Äquivalentgewicht des Körpers ist 288. Man löste 0.4288 g in 1 ccm Eisessig. Als Vergleichslösungen dienten $n/50$ - und $n/10$ -Lösungen von Azobenzol in Eisessig. Bei der Zusammenstellung der $n/50$ -Vergleichs- und der Objektlösung trat Verkleinerung des Volumens der Objektlösung um 11 Teilstriche des Okularmikrometers ein. Bei der Zusammenstellung der $n/10$ -Vergleichs- und der Objektlösung trat Vergrößerung um 8 Teilstriche ein. Mithin ist die Objektlösung $n/60$ und deshalb das Molekulargewicht sechsmal größer als das Äquivalentgewicht = $6 \times 288 = 1728$.

Zur optischen Bestimmung wurde Eisessig als Lösungsmittel verwandt.

$$\text{I. } [\alpha]_D^{23} = \frac{+0.79 \times 6.3854}{1 \times 0.0498 \times 1.0494} = +95.77^\circ.$$

$$\text{II. } [\alpha]_D^{20} = \frac{+0.58 \times 5.2981}{1 \times 0.0305 \times 1.052} = +95.77^\circ.$$

Verseiftes »Schlamm-acetat«.

0.3 g des fein gepulverten, krystallinischen »Schlamm-acetats« wurden mit einer eiskalten Lösung von 0.3 g festem Ätzkali in 5 ccm absol. Alkohol übergossen und $\frac{1}{2}$ Stde. unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde von dem ausgeschiedenen Produkte abfiltriert und in wenig Wasser gelöst. Nach der Neutralisation der Flüssigkeit mit verd. Essigsäure schied sich auf Zusatz von Alkohol langsam ein feiner, seidenglänzender Niederschlag ab, der sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und durch die charakteristischen sechsseitigen Krystalle als »Schlamm« erwies. Er verdient also den Namen α -Hexaamylose.

167. Hans Pringsheim und Diamandi Dernikos: Weiteres über die Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, VI.)¹⁾.

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

(Eingegangen am 30. März 1922.)

Die Acetylierung der α -Tetraamylose und des sogen. »Schlammes«, der jetzt als α -Hexaamylose erkannt ist¹⁾, führte, wie vor einem Dezenium angegeben²⁾, mit Chlorzink als Katalysator unter Entpolymerisierung der in Reaktion gebrachten α -Polyamylosen zu dem gleichen Acetat ihres Grundkörpers der Diamylose. Nachdem beim Inulin³⁾, bei der α -Hexaamylose¹⁾ und der Octamethyl-tetraamylose¹⁾ erkannt war, daß sich bei der Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid der ursprüngliche Polymerisationsgrad erhalten läßt, schien es wichtig, diesen Befund auch an der α -Tetraamylose zu prüfen, da hier eine Molekulargewichts-Bestimmung des desacetylierten Produktes mög-

¹⁾ Fünfte Mitteilung: H. Pringsheim u. Persch, B. 55, 1423 [1922].

²⁾ H. Pringsheim u. Laughans, B. 45, 2533 [1912]; H. Pringsheim u. Eibler, B. 46, 2959 [1913].

³⁾ H. Pringsheim u. Aronowsky, B. 54, 1281 [1921].