

Zur optischen Bestimmung wurde Eisessig als Lösungsmittel verwandt.

$$\text{I. } [\alpha]_{\text{D}}^{23} = \frac{+0.79 \times 6.3354}{1 \times 0.0498 \times 1.0494} = +95.77^{\circ}.$$

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

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  $\alpha$ -Hexaamylose.

---

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

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

(Eingegangen am 30. März 1922.)

Die Acetylierung der  $\alpha$ -Tetraamylose und des sogen. »Schlammes«, der jetzt als  $\alpha$ -Hexaamylose erkannt ist<sup>1)</sup>, führte, wie vor einem Dezennium angegeben<sup>2)</sup>, mit Chlorzink als Katalysator unter Entpolymerisierung der in Reaktion gebrachten  $\alpha$ -Polyamylosen zu dem gleichen Acetat ihres Grundkörpers der Diamylose. Nachdem beim Inulin<sup>3)</sup>, bei der  $\alpha$ -Hexaamylose<sup>1)</sup> und der Octamethyl-tetraamylose<sup>1)</sup> 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  $\alpha$ -Tetraamylose zu prüfen, da hier eine Molekulargewichts-Bestimmung des desacetylierten Produktes mög-

---

<sup>1)</sup> Fünfte Mitteilung: H. Pringsheim u. Persch, B. 55, 1425 [1922].

<sup>2)</sup> H. Pringsheim u. Langhans, B. 45, 2533 [1912]; H. Pringsheim u. Eibler, B. 46, 2959 [1913].

<sup>3)</sup> H. Pringsheim u. Aronowsky, B. 54, 1281 [1921].

lich ist, was in den vorgenannten Fällen wegen der Schwerlöslichkeit nicht der Fall war. Das Ergebnis hat unsere früheren Resultate bestätigt, wir gewannen das Acetat der nicht depolymerisierten Tetraamylose und erhielten, wie die Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser ergab, durch Verseifung Tetraamylose zurück. Der Ring unserer Schlußfolgerungen ist somit geschlossen und ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Molekulargröße von Inulin und  $\alpha$ -Hexaamylose erbracht.

Auch in diesem Falle zeigt sich wieder, daß der Unterschied der spez. Drehung bei den verschiedenen  $\alpha$ -Polyamylosen durch die Besetzung der Hydroxyle verstärkt wird. Die Diamylose dreht um etwa  $2^\circ$  weniger stark als die Tetraamylose, das Diamylose-acetat jedoch um  $15^\circ$  schwächer als das Tetraamylose-acetat. Wir kennen nun folgende Reihe der  $\alpha$ -Polyamylosen, die wir noch durch die Methylierung der  $\alpha$ -Hexaamylose ergänzen werden:

	$[\alpha]_D$		$[\alpha]_D$		$[\alpha]_D$
Diamylose . . . .	136.5°	$\alpha$ -Tetraamylose .	138.8°	$\alpha$ -Hexaamylose	132°
Acetat . . . . .	100.5°	Acetat . . . . .	115.8°	Acetat . . . . .	95.8°
Dimethylo-Produkt	143.6°	Dimethylo-Produkt	148°		

Die Übertragung dieser Erfahrungen auf die  $\beta$ -Reihe der Polyamylosen hat uns zu einem überraschenden Ergebnis geführt, das die in der Nachschrift bei der Korrektur der 5. Mitteilung<sup>1)</sup> gemachte Angabe nicht bestätigte: gleichgültig, ob wir mit Chlorzink oder Pyridin acetylierten, erhielten wir immer dasselbe Acetylierungsprodukt, dessen Molekulargröße früher<sup>2)</sup> nach der kryoskopischen Methode in Eisessig und Benzol<sup>3)</sup> dem Triamylose-nonoacetat entsprechende Werte geliefert hatte. Auf Grund dieses Ergebnisses war damals, der Analogie zufolge, geschlossen worden, daß ebenso wie die Diamylose aus der  $\alpha$ -Tetraamylose die Triamylose aus der  $\beta$ -Hexaamylose durch depolymerisierende Acetylierung mit Chlorzink hervorgeht; dieser Schluß war später durch die von dem einen von uns angeregte Molekulargewichts-Bestimmung der  $\beta$ -Hexaamylose auf osmometrischem Wege bestätigt worden<sup>4)</sup>.

Wahrscheinlich ist die Ursache der Depolymerisation im gegebenen Falle darin zu suchen, daß die  $\beta$ -Hexaamylose bei ge-

<sup>1)</sup> B. 54, 3168 [1921].

<sup>2)</sup> B. 45, 2533 [1912].

<sup>3)</sup> Der für Benzol berechnete Wert rechnet sich unter Einbeziehung des spez. Gewicht des Lösungsmittels auf den besser stimmenden Wert von 879 um.

<sup>4)</sup> W. Biltz, Ph. Ch. 83, 683 [1913].

wöhnlicher Temperatur wie auch bei 46° nicht in Lösung ging und wir so gezwungen waren, auf dem Wasserbad zu erhitzen<sup>1)</sup>).

Soeben hat nun Karrer<sup>2)</sup> der Meinung Ausdruck gegeben, daß die  $\beta$ -Hexaamylose durch die Acetylierung mit Chlorzink nicht depolymerisiert wird, und daß dementsprechend unsere Triamylose nichts weiter sei als nach der Desacetylierung zurückgewonnene  $\beta$ -Hexaamylose.

Als Beweis für diese Behauptung bringt Karrer die folgenden Daten bei:

1. Die Triamylose gibt bei Acetylbromid-Spaltung 85% Aceto-brommaltose, also wie Hexaamylose oder Maltose selbst.

2. Die Alkaliverbindung der Triamylose stimmt auf die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}, NaOH$ .

3. Die Krystallwasser-Bestimmung in der Triamylose ergab 14.17% Wasser, in der  $\beta$ -Hexaamylose 14.26% Wasser.

4. Löslichkeit der Triamylose in Wasser (18°) 2.2%, der  $\beta$ -Hexaamylose 2.1%.

5. Polarisation der Triamylose gab bei drei verschiedenen Präparaten  $\alpha_D = 156.5^\circ, 158.4^\circ$  und  $158.6^\circ$ . Bei der Hexaamylose wurde gefunden  $157-158^\circ$ .

6. Triamylose wird durch Pankreassaft nicht gespalten wie  $\beta$ -Hexaamylose.

7. Die durch Prof. Niggli ausgeführte Krystallmessung gab völlige Übereinstimmung.

Die früher ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes des Acetates der Triamylose hält Karrer für belanglos, da er gelegentlich die Beobachtung gemacht hat, daß die Molekulargewichts-Bestimmungen solcher Acetate manchmal viel zu kleine Werte ergeben!

Unser Beweismaterial gegen die Karrersche Behauptung stellt sich im einzelnen folgendermaßen dar.

1. So geeignet die Acetylbromid-Spaltung auch sein mag, um im Molekül der Polyamylosen, der Stärke und des Glykogens qualitativ Maltose-Bindungen nachzuweisen, so wenig gestattet diese Methode, trotz der neuerlichen Behauptung Karrers<sup>3)</sup> den quantitativen Nachweis der Maltose in diesen Körpern. Wenn in den Spaltungsversuchen 80% der theoretisch möglichen Mengen Aceto-brommaltose, die maximal aus reiner Maltose entstehen können<sup>4)</sup>, tatsächlich isoliert worden wären, dann wäre

<sup>1)</sup> vergl. die Bemerkungen über Acetylierung der Polyamylosen in der V. Mitteil., B. 55, 1425 [1922].

<sup>2)</sup> Helv. chim. acta 5, 181 [1922].

<sup>3)</sup> B. 55, 153 [1922].

<sup>4)</sup> E. Fischer u. H. Fischer, B. 43, 2523 [1910].

ein Vergleich der Ausbeuten und eine Umrechnung auf den Befund von 100% Maltose einigermaßen statthaft. Dies ist jedoch nicht geschehen und konnte auch nicht gelingen, da nach den Angaben E. Fischers nur rohe, nicht einheitliche und ungenügend stimmende Analysenwerte liefernde Heptacetyl-brommaltose gewonnen wird. Deshalb wird dieses Rohprodukt nach dem Vorgange E. Fischers von Karrer<sup>1)</sup> durch Schütteln mit Silbercarbonat in Heptacetyl-maltose umgewandelt und diese in reiner Form zur Wägung gebracht. Von dieser erhält man, wie Karrer schreibt, maximal  $\frac{1}{3}$  der Gewichtsmenge der angewandten Acetobrommaltose, nach E. Fischer ungefähr  $\frac{1}{3}$  des angewandten rohen Bromkörpers. Aus der Aceto-chlormaltose gewannen E. und H. Fischer<sup>2)</sup> jedoch 58%, ein Beweis, daß diese Ausbeute stark vom Reinheitsgrad der angewandten Halogenverbindung abhängig ist.

Auf dieser Ausbeute beruht jedoch die quantitative Bestimmung der Maltose in den genannten Fällen. Karrer legt den gefundenen Wert der Heptacetyl-maltose zu Grunde, multipliziert ihn mit 3 und nimmt 100% Maltose an, wenn die so gefundene Zahl 80% der theoretisch möglichen Ausbeute an Aceto-brommaltose entspricht. Der Versuch wird im allgemeinen mit 1 g Substanz ausgeführt, bei löslicher Stärke, für die dieselben Einwände gelten, mit 1.9 und ca. 1.4 g Trockensubstanz. So gewinnt Karrer aus 1 g  $\beta$ -Hexaamylose 0.5 g Heptacetyl-maltose, entsprechend 1.5 g Aceto-brommaltose, im speziellen Falle also etwas weniger als die 80-proz. Ausbeute von 1.6 g, aus 1 g »Triamylose« 0.533 g Heptacetyl-maltose<sup>3)</sup>.

Eine Reihe von Fehlerquellen begegnet uns aber auf dem Wege von dem 1 g Ausgangsmaterial bis zu der zur Wägung gebrachten Heptacetyl-maltose. Neben dem Einfluß der Temperatur<sup>4)</sup> spielt eine Rolle die Menge des aus der Luft angezogenen Wassers resp. des zugegebenen Eisessigs, die als wenig Eisessig charakterisiert wird<sup>5)</sup>, und die beide doch nur deshalb vonnöten sind, weil sie mehr oder weniger Bromwasserstoff frei machen, durch dessen Gegenwart die ganze Reaktion eingeleitet und so beeinflußt wird, daß neben Aceto-brommaltose mehr oder weniger Aceto-bromglucose entstehen kann<sup>5)</sup>. Denn unter Ausschluß

<sup>1)</sup> Helv. chim. acta 4, 679 [1921].

<sup>2)</sup> B. 43, 2523 [1910].

<sup>3)</sup> Helv. chim. acta 5, 185 [1922].

<sup>4)</sup> Helv. chim. acta 4, 679 [1921].

<sup>5)</sup> vergl. Bergmann u. Beck, B. 54, 1574 [1921].

von Luft-Feuchtigkeit oder ohne die Gegenwart von Eisessig, d. h. ohne freien Bromwasserstoff, entsteht keine Aceto-brom-maltose, sondern ein bromhaltiges, amorphes Produkt.

Ferner wird das Endresultat beeinflusst durch den zufälligen Reinheitsgrad der als Zwischenprodukt entstehenden, nicht isolierten Aceto-brommaltose, der nach den Beobachtungen E. Fischers für die Ausbeute an Heptacetyl-maltose verantwortlich ist. Wie gering brauchen die Schwankungen im Reaktionsverlauf zu sein, um im abgedampften Chloroform-Rückstand 0.5 g undefinierter Substanz statt nur 0.4 g zu finden! Diese hätten nur 1.2 g Aceto-brommaltose entsprochen. Selbst unter der Voraussetzung, daß alle Umrechnungen gestimmt hätten, läge der Wert den 1.1 g Aceto-brommaltose sehr nahe, die erhalten worden wären, wenn die  $\beta$ -Hexaamylose über die Triamylose in Aceto-brommaltose und Aceto-bromglucose gespalten worden wäre. Die Tatsache, daß Karrer aus dem verseiften Rückstand der Heptacetylmaltose aus 1 g  $\beta$ -Hexaamylose 0.15 g Glucosazon, aus 1 g Tetraamylose aber nur 0.1 g Glucosazon gewann, spricht sehr für diese Auffassung. Dadurch wurde auch erklärlich, warum Karrer die Umsetzung mit Acetylbromid, die er mit Tetraamylose anstandslos durchgeführt hatte<sup>1)</sup>, mit dem  $\beta$ -Produkt zuerst zu keinem bromhaltigen Körper gelangen ließ<sup>2)</sup>. Merkwürdigerweise wird jetzt von Karrer<sup>3)</sup> bei der Triamylose-Spaltung gar kein Glucosazon isoliert, so daß man nicht weiß, wohin der zur Aceto-bromglucose aufgesprengte Teil der Triamylose grade in diesem Falle verschwunden ist. Vor allem aber gibt Karrer keinen scharfen Beweis dafür an, daß die 0.5 g Heptacetyl-maltose überhaupt dieser Stoff waren. Es ist sehr möglich, daß es sich um das Derivat eines Trisaccharides gehandelt hat; wir werden diese Unsicherheit noch experimentell prüfen.

Zieht man das Ergebnis unserer Kritik, die wegen der Bedeutung für die ganze Stärke-Chemie ausführlich sein mußte, zusammen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die von E. Fischer übernommene Methode der Umsetzung der Polysaccharide mit Acetylbromid in ihrer von Karrer angewandten quantitativen Deutung völlig unzulänglich ist.

2. Die Alkali-Verbindung der Triamylose soll nach Karrer auf die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}, NaOH$  stimmen: Schon beim

<sup>1)</sup> Helv. chim. acta 4, 169 [1921].

<sup>2)</sup> Helv. chim. acta 4, 269 [1921].

<sup>3)</sup> Helv. chim. acta 5, 185 [1922].

Inulin haben wir bewiesen<sup>1)</sup>, daß die Bestimmung der Grundkörper von polymeren Anhydro-zuckern mit Hilfe der Alkaliverbindungen<sup>2)</sup> in den entscheidenden Fällen versagt. Die Polyamylosen der  $\alpha$ -Reihe mögen, in analoger Weise dargestellt und gereinigt, auf die Formel  $[C_6H_{10}O_5]_2$ , NaOH oder -KOH stimmende Werte geben, bei der  $\beta$ -Reihe ist das nicht der Fall. Die von Karrer<sup>3)</sup> für das  $\beta$ -Hexaamylose-Kaliumhydroxyd gefundenen Werte von 7.96 und 8.44% liegen dem auf  $[C_6H_{10}O_5]_3$ , KOH berechneten Prozentgehalt an Kalium von 7.2% viel näher als der für die Zusammensetzung  $[C_6H_{10}O_5]_2$ , KOH stimmende Wert von 10.28%. Uns hat auch die Analyse des  $\beta$ -Hexaamylose-Natriumhydroxyds, das nach der Karrerschen Methode durch Fällen einer Lösung von  $\beta$ -Hexaamylose aus 10-proz. Natronlauge mit Alkohol gewonnen war, auf  $[C_6H_{10}O_5]_3$ , NaOH stimmende Werte geliefert. Doch legen wir diesem Ergebnis keine allzu große Bedeutung bei, denn wir bringen im experimentellen Teil Beweise dafür, daß der Alkaliwert solcher Verbindungen stark durch die Art der Reinigung, d. h. der Befreiung von der anhaftenden Natronlauge durch Waschen mit absolutem oder 96-proz. Alkohol, beeinflusst wird. Wie schon Karrer bemerkte, erhält man mit absol. Alkohol stets viel zu hohe Werte, mit 96-proz. gewinnt man jedoch Körper von niedrigerem Natriumgehalt als der Zusammensetzung  $[C_6H_{10}O_5]_2$ , NaOH entspricht. Die Alkaliverbindungen der Zucker dissoziieren eben, sobald Wasser irgendwie vorhanden ist, in ziemlich unkontrollierbarer Weise. Verseift man jedoch das Acetat der Triamylose mit Natriumalkoholat und wäscht mit absol. Alkohol, also ohne die Gefahr der Dissoziation<sup>4)</sup>, so gewinnt man ein Alkalisalz der Triamylose von der Formel  $[C_6H_{10}O_5]_3$ , NaOH. Die von uns gewonnenen Resultate an den Alkaliverbindungen der  $\beta$ -Polyamylosen stützen daher durchaus die Annahme der Triamylose als Grundkörper in dieser Reihe.

3. Die Krystallwasser-Bestimmung ergab mit Langhans<sup>5)</sup> 12.42, 13.38%, mit Eißler<sup>6)</sup> 12.82%. Eine Nachprüfung mit mehr als 2g Substanz ergab 11.92%, während die  $\beta$ -Hexaamylose stets mehr als 14% Krystallwasser enthalten hatte.

4. Die Löslichkeit der Triamylose in Wasser von 20° gab 1.3g Gewichts- und 1.34 Volum-Proz., die der Hexaamylose

1) H. Pringsheim u. Aronowsky, B. 55, 1414 [1922].

2) Karrer, Helv. chim. acta 4, 811 [1921].

3) Helv. chim. acta 5, 134 [1922].

4) vergl. dasselbe Resultat beim Inulin-natrium, B. 55, 1419 [1922].

5) B. 45, 2544 [1913]. 6) B. 47, 2571 [1914].

2.4 Gewichts- und 2.65 Volum-Proz. Da wir auf diesen Unterschied besonderen Wert legten, wurde die Löslichkeitsbestimmung auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt: Einmal durch Abdampfen der gesättigten Lösung und Wägen des getrockneten Rückstandes und ferner durch Bestimmung der aus der gesättigten Lösung nach der Hydrolyse gebildeten Menge Glucose nach der Bertrand'schen Methode und Umrechnen der gefundenen Glucosemenge auf die Polyamylosen. Die Übereinstimmung war nach beiden Methoden eine ausgezeichnete.

5. Die Polarisation der Triamylose ergab mit Langhans<sup>1)</sup> +151.1°, 151.8°, mit Eißler<sup>2)</sup> +150.9°, unsere Nachprüfung +151.4°.

6. Der negative Befund der Spaltung durch Pankreassaft bei Tri- und Hexaamylose bedarf keiner Widerlegung.

Hr. Karrer will unsere an dem Acetat der Triamylose ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen unberücksichtigt lassen, trotzdem er an anderer Stelle<sup>3)</sup> selbst anführt, daß die Molekulargewichts-Bestimmungen Maximalwerte ergeben, die die mögliche obere Grenze der wahren Molekulargewichte darstellen. Der Einwand, daß gerade die Derivate der Anhydrosucker falsche Werte geben, ist ganz belanglos, denn wir haben im Vergangenen bei den Acetylprodukten der  $\alpha$ -Hexa-, Tetra- und Diamylose, bei Methylo-tetraamylose und ihrem Acetylprodukt einwandfrei richtige Werte erhalten. Da jedoch das Molekulargewicht des Acetates für die Entscheidung der Existenz der Triamylose ausschlaggebend ist, haben wir die Bestimmung mit Benzol wiederholt und unsere Werte durch weitere kryoskopische Bestimmungen in Nitro-benzol und Bromoform, mit seiner hohen Konstante, ergänzt. Alle von uns gefundenen Zahlen stimmen auf die dem Triamyloseacetat entsprechende Theorie; eine Zufälligkeit scheint uns also ausgeschlossen.

7. Da die von uns früher<sup>4)</sup> von Liebisch zur Verfügung gestellten und von Schneiderhöhn ausgeführten Krystallmessungen mit den für Karrer von Niggli ausgeführten nicht übereinstimmten, wandten wir uns an Hrn. Prof. Johnsen, der die Freundlichkeit hatte, unsere Krystalle der  $\beta$ -Hexa- und Triamylose im Verein mit Hrn. Dr. Kalb im hiesigen kristallographischen Institut nachzumessen. Die uns von diesen Herren,

<sup>1)</sup> B. 45, 2544 [1913].      <sup>2)</sup> B. 47, 2571 [1914].

<sup>3)</sup> Z. Ang. 35, 86 [1922].      <sup>4)</sup> B. 45, 2545 [1912].

denen wir für ihr Entgegenkommen sehr zu Dank verpflichtet sind, zur Verfügung gestellten Resultate ergaben in Widerlegung der früher für uns ausgeführten völlige Übereinstimmung mit denen von Niggli. Dies ist der einzige Befund, der für Karrers Annahme der Identität der Triamylose mit der Hexaamylose spricht. Wir dachten nun an die Möglichkeit, daß bei polymeren Verbindungen mit nachweislich denselben Grundkörpern gleiche Krystallstruktur vorherrschen könne. Die  $\alpha$ -Polyamylosen hätten dann mutmaßlich die gleiche Analogie enthüllen müssen. Jedoch ergab die Messung der Di-,  $\alpha$ -Tetra- und -Hexaamylose keinen Beleg für diese Auslegung. Die Freundlichkeit von Hrn. Prof. Johnsen und Hrn. Dr. Kalb ermöglicht uns die Richtigstellung der ebenfalls unrichtigen Angaben<sup>1)</sup> über die Di- und  $\alpha$ -Tetraamylose.

Wir verkennen nicht die Bedeutung der gleichen Krystallstruktur für die Beurteilung zweier Stoffe. Jedoch sind die Ursachen, welche einen derartigen Befund zeitigen können, zu undurchsichtig, um uns an unseren sonstigen Beweisen für die Verschiedenheit der Tri- und der  $\beta$ -Hexaamylose stutzig werden zu lassen. Eine definierte Entscheidung wird die Molekulargewichts-Bestimmung der Triamylose ermöglichen, die Hr. Prof. Samec in Laibach gütigst auf osmometrischem Wege ausführen will, da Hr. Prof. W. Biltz zurzeit verhindert ist, seine auf dieselbe Weise an der  $\beta$ -Hexaamylose gewonnenen Ergebnisse auf die Triamylose zu übertragen.

Es lag nahe, die Bestimmung des Molekulargewichtes der freien Triamylose in Wasser nach der Siedepunktmethode zu versuchen. Um ganz sicher zu gehen, baten wir Hrn. Geheimrat Beckmann, uns diese Bestimmung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie zu ermöglichen. Die unter Beihilfe von Hrn. Prof. Liesche<sup>2)</sup> gemachte Beobachtung war eigenartig und charakteristisch. Das Wasser siedete in dem Apparat mit elektrischer Innenheizung und gasgeheiztem Dämpfmantel bei völlig konstanter Temperatur. Die Zugabe der ersten Portion Substanz veranlaßte einen Temperaturabfall, weil dadurch ein immer noch vorhandener Siedeverzug aufgehoben wird; neue Substanzmengen bis zu 2 g Triamylose bei 20 ccm Wasser ließen keine Siedepunktserhöhung beobachten. Dagegen zeigte die siedende Lösung auffallend starke Schaumbildung. Die Substanz, welche beim Erkalten wieder in

<sup>1)</sup> B. 45, 2545 [1912].

<sup>2)</sup> Wir sprechen Hrn. Geheimrat Beckmann und Hrn. Prof. Liesche für ihr Entgegenkommen auch hier unseren besten Dank aus.



schönen Krystallen herauskam, war also bei der Siedetemperatur des Wassers nicht in echter Lösung vorhanden — ein Verhalten, das sie den kolloidalen Eigenschaften ihres Ausgangskörpers, der Stärke, annähert.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Tetraamylose-dodekaacetat,  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_4]_4$ .

Ein Teil Tetraamylose wird mit einem Gemisch aus 10 Tln. Pyridin und 7 Tln. Essigsäure-anhydrid übergossen und über Nacht in einer Stöpselflasche im Brutschrank bei  $45^\circ$  aufbewahrt. Die Substanz ist am anderen Morgen gelöst; die Lösung wird auf Eis gegossen und das ausfallende Produkt nach gründlichem Verreiben mit kaltem Wasser auf der Nutsche gesammelt und bis zum Verschwinden des Pyridin-Geruchs mit Wasser gewaschen. Nachdem die Substanz im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali getrocknet ist, wird sie in wenig Toluol in der Hitze gelöst. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz in Nadeln aus; auch aus Pyridin krystallisiert sie in Nadeln. Nach dem Absaugen wird gründlich mit Petroläther verrieben und wieder auf der Nutsche abgesaugt.

Zur Analyse wurde bei  $65^\circ$  im Vakuum über Stangenkali getrocknet.

0.1531 g. Sbst.: 0.2818 g  $\text{CO}_2$ , 0.0788 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{48}\text{H}_{64}\text{O}_{32}$  (1152.48). Ber. C 50.00, H 5.60.

Gef. » 50.21, » 5.76.

Bei der Acetyl-Bestimmung mit kalter alkoholischer Natronlauge wurden auf 1) 0.2606, 2) 0.3122 g Sbst. 1) 26.3, 2) 30.9 ccm  $n_{10}^{\text{NaOH}}$  durch die Acetylgruppen neutralisiert.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_3$ . Ber.  $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . 44.79.

Gef. » 1) 43.41, 2) 42.57.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 3.27^\circ \times 4.9443}{1 \times 1.049 \times 0.1329} = + 115.8^\circ \text{ (Eisessig)}.$$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 2.20^\circ \times 5.7002}{1 \times 1.046 \times 0.1035} = + 115.3^\circ \text{ (Eisessig)}.$$

I. a) 0.2793 g Sbst., b) 0.6444 g Sbst. in 19 g Benzol: 1)  $\Delta = 0.06$ , 2)  $\Delta = 0.135$ .

Gef. Mol.-Gew. 1) 1245, 2) 1281.

II. a) 0.3226 g Sbst., b) 0.5126 g Sbst. in 41.8 g Bromoform: 1)  $\Delta = 0.095$ , 2)  $\Delta = 0.145$ .

Gef. Mol.-Gew. 1) 1171, 2) 1217.

Das Acetat wurde wie üblich mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift, die Kaliumverbindung der Triamylose mit absol. Alkohol gewaschen, in Wasser unter Neutralisation mit

Essigsäure gelöst und die Tetraamylose mit Alkohol gefällt. Die durch Trocknen vom Krystall-Alkohol befreite Substanz gab das für Tetraamylose stimmende Molekulargewicht.

0.4088 g Sbst. in 17 g Wasser:  $\Delta = 0.07$ .

$[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_4$ . Ber. Mol.-Gew. 648. Gef. Mol.-Gew. 637.4.

### Triamylose-nonoacetat, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3)_3]_3$ .

Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid: 1 Tl.  $\beta$ -Hexaamylose wurde mit einem Gemisch aus 10 Tln. Pyridin und 7 Tln. Essigsäure-anhydrid übergossen. Die Substanz ging weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Stehen im Brutschrank bei  $45^\circ$  über Nacht in Lösung; es wurde deshalb  $\frac{3}{4}$  Stdn. in einem Kölbchen mit eingeschliffenen Rückflußkühler im Wasserbad erwärmt. Dann wurde in Eiswasser infiltriert und wie üblich gewaschen und getrocknet. Nach dem Lösen in heißem Toluol zeigte die mit Pyridin acetylierte Substanz weniger die Neigung auszukrystallisieren als die mit Chlorzink gewonnene. Die Abscheidung wurde daher durch Zusatz von Petroläther befördert. Nach dem Waschen mit Petroläther erhielten wir jedoch eine analysenreine Substanz, die in allen Eigenschaften mit der bei Gegenwart von Chlorzink acetylierten übereinstimmte.

0.1519 g Sbst.: 0.2787 g  $\text{CO}_2$ , 0.0770 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{24}$  (864.36). Ber. C 50.00, H 5.60.

Gef. » 49.89, » 5.67.

Bei der Acetyl-Bestimmung mit kalter alkoholischer Natronlauge wurde auf 1) 0.4417, 2) 0.6523 g Sbst. durch die Acetylgruppen neutralisiert: 1) 45.3, 2) 65.4  $n_{10}$ -Na OH.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO}.\text{CH}_3)_3$ . Ber.  $\text{CO}.\text{CH}_3$ . 44.79.

Gef. » 1) 44.11, 2) 43.13.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+1.65^\circ \times 6.1826}{1 \times 1.0486 \times 0.0826} = +117.9^\circ \text{ (Eisessig)}.$$

Die Drehung wurde um ca.  $5^\circ$  höher gefunden als vor 10 Jahren<sup>1)</sup>. Da bei dem mit Chlorzink acetylierten Produkt ebenfalls der höhere Wert erhalten wurde, schreiben wir das der um  $8^\circ$  niederen Temperatur bei der Ablesung zu.

I. a) 0.1640 g Sbst., b) 0.3788 g Sbst. in 14.9 g Nitrobenzol: 1)  $\Delta = 0.12^\circ$ , 2)  $\Delta = 0.23^\circ$ .

Gef. Mol.-Gew. 1) 695, 2) 984.

II. a) 0.2268 g Sbst., b) 0.4593 g Sbst. in 12 g Benzol: 1)  $\Delta = 0.11^\circ$ , 2)  $\Delta = 0.21^\circ$ .

Gef. Mol.-Gew. 1) 895, 2) 907.

<sup>1)</sup> B. 45, 2542 [1912].

III. a) 0.5906 g Sbst., b) 0.9184 g Sbst. in 37.3 g Bromoform: 1)  $\Delta = 0.25^\circ$ , 2)  $\Delta = 0.39^\circ$ .

Gef. Mol.-Gew. 1) 912, 2) 909.

Acetylierung mit Chlorzink und Essigsäure-anhydrid: Die Substanz wurde, wie früher beschrieben, gewonnen.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+1.62^\circ \times 6.2997}{1 \times 1.0480 \times 0.0837} = +116.3^\circ \text{ (Eisessig).}$$

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+1.63^\circ \times 6.2630}{1 \times 1.0480 \times 0.0826} = +117.9^\circ \text{ (Eisessig).}$$

I. a) 0.1282 g Sbst., b) 0.2638 g Sbst. in 12 g Benzol: 1)  $\Delta = 0.07^\circ$ , 2)  $\Delta = 0.12^\circ$ .

Gef. Mol.-Gew. 1) 726, 2) 934.

### Triamylose, $[C_6H_{10}O_5]_3 + 4H_2O$ .

Die Substanz wurde, wie früher beschrieben, durch Versciffung des Acetates gewonnen und mehrfach aus Wasser umkristallisiert.

2.1275 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf  $100^\circ$  bei 12 mm über Stangenkali 0.2537 g  $H_2O$ .

Ber.  $H_2O$  12.91. Gef.  $H_2O$  11.92.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.48^\circ \times 6.5446}{1 \times 1.0020 \times 0.0639} = +151.4^\circ \text{ (Eisessig).}$$

Löslichkeit in Wasser: Die Substanz wurde in der Hitze in Wasser gelöst und die Lösung bei  $20^\circ$  bis zur Vollendung der Krystallisation aufbewahrt.

7.5282 g der nach der Filtration der auskristallisierten Triamylose gewonnenen gesättigten Lösung gaben nach dem Abdampfen und Trocknen bei  $105^\circ$  einen Rückstand von 0.1050 g, d. h. 1.39 Gew.-Proz.

2 ccm der gesättigten Lösung wurden mit 100 ccm 2-proz. Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade hydrolysiert. Dann wurde mit Soda neutralisiert und die gebildete Glucose nach Bertrand bestimmt. Gef. 60.1 mg Cu, entspr. 30.5 mg Glucose. Diese entsprechen 26.8 mg Triamylose, d. h. 1.3 Volum-Proz.

### $\beta$ -Hexaamylose.

Löslichkeit in Wasser: 9.5337 g der wie bei der Triamylose bei  $20^\circ$  in Wasser gesättigten Lösung gaben einen Rückstand von 0.2309 g, d. h. 2.4 Gew.-Proz.

2 ccm der gesättigten Lösung wurden mit 100 ccm 2-proz. Salzsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade hydrolysiert. Dann wurde mit Soda neutralisiert und die gebildete Glucose nach Bertrand bestimmt. Gef. 111 mg Cu, entspr. 59 mg Glucose. Diese entsprechen 53 mg Hexaamylose, d. h. 2.65 Volum-Proz.

## Triamylose-Natriumhydroxyd.

2 g Triamylose wurden in 12 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und diese Lösung in absol. Alkohol eingegossen. Die ausfallende Additionsverbindung wurde gründlich mit absol. Alkohol gewaschen, hierauf in 12 ccm Wasser gelöst und durch Eingießen dieser Lösung in Alkohol gefällt. Es wurde wieder mit absol. Alkohol gründlich gewaschen und die Substanz zuerst im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd, hierauf bei 14 mm und 100° über Kalihydrat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.4384 g Sbst. verbrauchten 7.6 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

$[C_6H_{10}O_5]_3$ , Na OH. Ber. Na 4.37. Gef. Na 3.99.

1 g Triamylose-acetat, mit absol. Alkohol angefeuchtet, wurde mit 50 ccm eisgekühlter 2-proz. Natriumalkoholat-Lösung übergossen und zur Verseifung 1 Stde. aufbewahrt. Dann wurde die Additionsverbindung mit absol. Alkohol digeriert und der Alkohol mehrfach erneuert. Die so gewonnene Verbindung wurde, wie oben beschrieben, getrocknet.

0.1821 g Sbst. verbrauchten 3.4 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

Ber. Na 4.37. Gef. Na 4.30.

## Hexaamylose-Natriumhydroxyd.

Die aus 10-proz. Natronlauge gefällte Substanz wurde mehrfach mit absol. Alkohol gewaschen.

Nach dem Trocknen gab sie folgende Werte:

0.2498 g Sbst. verbrauchten 10.0 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

0.7873 g Sbst. verbrauchten 31.5 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

Gef. 9.2 Na, 9.2 Na.

Dasselbe Produkt wurde mehrfach mit 96-proz. Alkohol gewaschen.

Nach dem Trocknen wurden folgende Werte erhalten:

0.2188 g Sbst. verbrauchten 5.3 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -HCl.

Gef. 5.5 Na.

Als wir die aus 10-proz. Natronlauge mit Alkohol gefällte Substanz in mehr Wasser als 6 Tln. lösten und wieder mit Alkohol fällten, erhielten wir nach dem Waschen mit absol. Alkohol Werte von nur 2.9 und 2.6% Na.

## Krystallmessungen.

Diamylose:  $(C_6H_{10}O_5)_2 + 2H_2O$ , anscheinend rhombisch.

Optisch zweiachsig, negativ;  $c = b$ ,  $a = a$ .

Formen: {001}, {110}, {010};  $\angle$  (110) : ( $\bar{1}0$ ) annähernd = 75°.

Spaltbarkeit: {001} vollkommen, {110} gut.

**Mikroskopisches Aussehen:** Die  $\parallel$  (001) tafeligen Krystalle zeigen rhombischen Querschnitt und löschen zwischen gekreuzten Nicols parallel den Diagonalen von (001) aus. Selten treten gestreckte rechteckige Blättchen  $\parallel$  (110) auf, die zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschen und parallel  $c'$  gestreckt sind. Die Krystalle werden an der Luft trübe und zeigen dann Veränderungen in den optischen Verhältnissen, die noch genauer verfolgt werden sollen.

Anhangsweise sei folgende Beobachtung erwähnt: Feuchtet man lufttrockene Diamylose-Krystalle auf dem Objektträger mit destilliertem Wasser an, so runden sie sich durch die Auflösung an Kanten und Ecken ab, und gleichzeitig erscheint in ihrem Lösungshofe ein Gewimmel von kleinen, dünnen, sechseitigen Täfelchen der  $\alpha$ -Hexaamylose. Dieser Vorgang dauert bis zur vollständigen Auflösung der Diamylose-Krystalle an, so daß zum Schluß nur noch ein feines Krystallpulver von  $\alpha$ -Hexaamylose in der Lösung zu sehen ist.

**Triamylose:**  $(C_6H_{10}O_5)_3 + 4H_2O$ , anscheinend monoklin sphe-  
noidisch.

Optisch zweiachsig, negativ; Lage der Ebene der optischen Achsen  $\perp$  (010),  $b = a$ ;  $\angle c:c$  (im stumpfen Winkel  $\beta$ ) =  $20^\circ \pm 1^\circ$ .

**Formen:** {100}, {110},  $\{1\bar{1}0\}$ , {001}.

**Spaltbarkeit:** {100}, {001}, {010}.

**Mikroskopisches Aussehen:** Meist  $\parallel c'$  gestreckte rechteckige Tafeln nach (100) mit gerader Auslöschung; Eckenabstumpfung an einer Längsseite der Tafeln deuten auf sphenoidische Hemiedrie. Seltener sind parallel einer Kante gestreckte, rhomboidisch umgrenzte Krystalle mit schiefer Auslöschung, die, annähernd mit (010) auf dem Objektträger aufliegend, den Austritt der ersten Mittellinie erkennen lassen.

In gleicher Weise verhält sich  $\beta$ -Hexaamylose,  $(C_6H_{10}O_5)_6 + 9H_2O$ .

#### Winkelmessungen.

Triamylose	$\beta$ -Hexaamylose
$\angle (001:100) = 69^\circ 1' \pm 10'$	$68^\circ 55' \pm 15'$
$\angle (110:\bar{1}10) = 55^\circ 20' \pm 15'$	$55^\circ 20' \pm 8'$
$\angle (100:110) = 62^\circ 20' \pm 17.5'$	$62^\circ 37' \pm 20'$

**Tetraamylose:**  $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2C_2H_6O$ , anscheinend rhombisch.

Optisch zweiachsig, negativ.

**Mikroskopisches Aussehen:** Gestreckte, rechteckige Blättchen, die an den Ecken abgestumpft sind und zwischen gekreuzten Nicols gerade auslöschen; im konvergenten Licht zeigen sie den senkrechten Austritt der zweiten Mittellinie; Lage der Achsenebene parallel der längeren Kante.  $\alpha = 1.51$ ,  $\beta = 1.52$  (mit Hilfe von Einbettungsflüssigkeiten bei Tageslicht bestimmt).

$\alpha$ -Hexaamylose,  $(C_6H_{10}O_5)_6$  (krystallisiert mit annähernd 12 % Alkohol).

**Formen:** {0001} und  $\{10\bar{1}1\}$  rhomboedrisch; optisch negativ.

$\omega = 1.52$  (mit Hilfe von Einbettungsflüssigkeiten bei Tageslicht bestimmt).

**Mikroskopisches Aussehen:** Dünne, sechseitige Täfelchen nach der Basis.