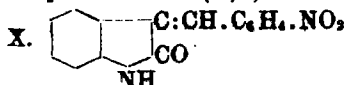


der Lösung schied sich das Kondensationsprodukt in orangefarbenen Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig zwischen 226 und 227° schmolzen. Eine Mischprobe mit der fraglichen nach P. Neber hergestellten Substanz ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Das vermeintliche Anhydrierungsprodukt der *N*-[*o*-Nitro-benzal]-*o*-[amino-phenyl]-essigsäure entsteht demnach sekundär aus den Spaltprodukten dieser Verbindung, Oxindol und *o*-Nitro-benzaldehyd, und kann nichts anderes sein als 3-[*o*-Nitro-benzal]-oxindol (X)<sup>5)</sup>



## 225. Hans Pringsheim und Kurt Goldstein: Zur Charakterisierung der »Polyamylosen«. (Beiträge zur Chemie der Stärke, VIII.<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 11. April 1923.)

In der Charakterisierung der Polyamylosen sind noch einige Fragen offen; bisher ist uns der völlig überzeugende Beweis, daß die  $\beta$ -Hexaamylose ein Dimeres der Triamylose, und die  $\alpha$ -Hexaamylose ein Trimeres der Diamylose ist, noch nicht gelungen, zumindestens hält Karrer<sup>2)</sup> an der Behauptung fest, daß die Hexa- und die Triamylose identische Substanzen seien, während er die aus dem Acetylprodukt der  $\alpha$ -Hexaamylose abgeleitete Molekulargröße<sup>3)</sup> nicht als definitiv anerkennen will.

Durch die Methylierung der drei genannten Anhydrozucker gelangten wir zu Derivaten, welche sich für die Molekulargewichts-Bestimmungen als geeignet erwiesen. Im Gegensatz zum Acetylierungsversuch ist es uns nämlich bei der  $\beta$ -Hexaamylose gelungen, bei der Methylierung das Molekül zu erhalten, so daß wir zwei miteinander vergleichbare Methylo-Derivate der zur Diskussion stehenden Substanzen in den Händen hatten: die methylierte  $\beta$ -Hexaamylose gab uns bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol richtig stimmende Werte; in demselben Lösungsmittel fielen die Werte bei der methylierten Triamylose um ca. 25% zu hoch aus, bei der Verwendung von Phenol gelangten wir jedoch zu mit der Theorie übereinstimmenden Molekulargrößen. Ebenso hat uns die Bestimmung des Molekulargewichts der methylierten  $\alpha$ -Hexaamylose die Auffassung dieses Körpers als trimärer Diamylose bestätigt.

An anderer Stelle<sup>4)</sup> wurden die verschiedenen Beobachtungen zusammengestellt, welche für und gegen die Identität der  $\beta$ -Hexaamylose und

<sup>5)</sup> Wir haben erst nach Abschluß dieser Versuche davon Kenntnis erhalten, daß P. Neber die Kondensation von Oxindol mit *o*-Nitro-benzaldehyd unter anderen Versuchsbedingungen — in alkoholischer Lösung mittels Piperidins — schon durchgeführt hat (Habilitationsschrift, Tübingen 1921), allerdings ohne gewahr zu werden, daß das auf diesem Wege erhaltene [o-Nitro-benzal]-oxindol mit dem Schmelzprodukt der *N*-[*o*-Nitro-benzal]- $\alpha$ -[amino-phenyl]-essigsäure identisch ist. — S. a. E. Kirchner, C. 1923, I 945.

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung: B. 55, 1446 [1922].      <sup>2)</sup> B. 55, 2854 [1922].

<sup>3)</sup> H. Pringsheim und Persch, B. 55, 1428 [1922].

<sup>4)</sup> H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Auflage, Berlin (J. Springer, 1923), S. 168.

der Triamylose sprachen. Das wichtigste Argument, das für die Identität angeführt werden konnte, war die identische Krystallmessung, welche nach dem Urteil der Krystallographen als ein unumstößlicher Beweis für die Übereinstimmung zweier Stoffe gelten sollte. Bei unsern Körpern dürfte ein Fall vorliegen, der als eine Ausnahme von dieser bisher wohl anerkannten Regel angesehen werden darf, zumal wir feststellen konnten, daß sich die Methylo-Derivate dieser Körper unter den sonst gleichen Versuchsbedingungen in verschiedener Krystallform ausbildeten, und zwar die methylierte  $\beta$ -Hexaamylose in zumeist vierseitigen Plättchen und die methylierte Triamylose in sechseitigen Tafeln, die bei der Hexaamylose nie auftraten. Wir geben im experimentellen Teil die von Hrn. Dr. Kalb vom hiesigen Mineralogisch-petrographischen Institut zur Verfügung gestellten Beschreibungen wortgetreu wieder<sup>4a)</sup>.

Durch wiederholte Methylierung mit Dimethylsulfat und Kalilauge oder durch einmalige Methylierung mit diesem Gemisch und Nachmethylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd sind wir wie früher bei der Diamylose und  $\alpha$ -Tetraamylose<sup>5)</sup> und wie Karrer<sup>6)</sup> bei der Stärke zu den Dimethylprodukten gelangt. Durch andauernde Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali hat Irvine<sup>7)</sup> eine höher methylierte Stärke mit 36.4% Methoxyl erhalten und aus den hydrolytischen Spaltungsprodukten einer so methylierten Stärke wichtige Schlüsse auf deren Konstitution gezogen<sup>8)</sup>. Einer Anregung des Hrn. Prof. Irvine folgend, haben wir uns bemüht, diesen über die 2-fach methylierte Stufe hinausgehenden Methoxylwert auch bei der  $\beta$ -Hexaamylose zu erreichen; einmal ist uns das in der Tat in genauer Übereinstimmung mit dem Irvineschen Befunde gelungen. Bei neuen und ausgedehnten Versuchen blieben jedoch stets bei dem der Dimethylstufe entsprechenden Wert von 32.64% oder einem um 1% höheren Werte stehen. Daran wurde auch nichts geändert, als wir der Schwerlöslichkeit des Methylproduktes in starker Kalilauge vorbeugten und mit einem größeren Überschuß von verd. Lauge nachmethylierten, ein Verfahren, mit dessen Hilfe es Haworth und Mitchell<sup>9)</sup> gelungen ist, im Heptamethyl-rohrzucker das letzte noch freie Hydroxyl durch den Methylrest zu besetzen.

Vor einem Jahr<sup>10)</sup> wurde die Beobachtung gemacht, daß die Triamylose in siedendem Wasser nicht in echter Lösung vorhanden ist, trotzdem sie beim Erkalten aus dieser Lösung wieder in schön ausgebildeten Krystallen herauskommt, denn sie gab bei dem Versuch, ihr Molekulargewicht ebullioskopisch zu bestimmen, in Wasser keine Siedepunkterhöhung; eine Feststellung, in welchem Lösungszustand sich die Triamylose bei gewöhnlicher Temperatur befindet, war wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser bisher nicht möglich. Anders liegen die Verhältnisse bei der Diamylose; die Molekulargröße dieser Substanz hat sich in Wasser auf

<sup>4a)</sup> Schöne Mikrophotographien der Krystalle konnten wegen der Unkosten hier nicht abgedruckt werden; ich halte sie für Interessenten zur Einsicht bereit.

Pringsheim.

<sup>5)</sup> H. Pringsheim und Persch, B. 54, 3162 [1921], 55, 1126 [1922].

<sup>6)</sup> Helv. 3, 620 [1920], 4, 185, 678 [1921].

<sup>7)</sup> Addr. to the British Association in Hull 1922, 17.

<sup>8)</sup> vergl.: »Die Polysaccharide«, S. 207. <sup>9)</sup> Soc. 123, 309 [1923].

<sup>10)</sup> H. Pringsheim und Dernikos, B. 55, 1433 [1922].

kryoskopischen Wege ohne jede Schwierigkeit ermitteln lassen<sup>11)</sup>. Aus diesem Grunde haben wir den ebullioskopischen Versuch mit der Diamylose in Wasser wieder in einem Apparat mit elektrischer Innenheizung und äußerem Dampfmantel, der uns beim Rohrzucker stimmende Werte lieferte, ausgeführt. Auch hier konnten wir keine Siedepunktserhöhung feststellen; wir beobachteten im Gegenteil, ebenso wie das bei der Triamylose der Fall war, bei Zugabe neuer Substanz, die bis zu einer 4.3-proz. Konzentration gesteigert wurde, immer nur einen geringen Temperaturabfall. Hier liegt also ein interessanter Fall vor, bei dem sich ein Stoff in kaltem Wasser in echter Lösung befindet, aber beim Erhitzen durch eine Zustandsänderung in eine kolloidale übergeht.

Zur Phosphorylierung der Polyamylosen eignete sich weder das Verfahren von Neuberg<sup>12)</sup> noch das von Langheld<sup>13)</sup>, im ersteren Falle konnten wir keine Trennung, der in Wasser schwerlöslichen Phosphorsäure-ester vom phosphorsäuren Kalk erreichen, im letzteren waren unsere nicht sirupförmigen, sondern sich immer wieder krystallinisch auscheidenden Zucker nicht mit dem Metaphosphorsäure-ester in Reaktion zu bringen. Dagegen sind wir, gestützt auf die Löslichkeit der Polyamylosen in Pyridin, nach der von E. Fischer<sup>14)</sup> angegebenen Methode zum Ziele gelangt.

Bei der Phosphorylierung der  $\alpha$ -Tetra- und  $\beta$ -Hexaamylose erhielten wir, ähnlich wie Samec<sup>15)</sup> bei der Hüll- und der Inhalts-substanz des Stärkekorns, gallertbildende Substanzen, während die Phosphorsäure-ester anderer einfacher Zucker in Wasser lösliche Stoffe darstellen; daraus ergibt sich eine neue Beziehung der Polyamylosen zur Stärke. Die Zusammensetzung der von uns gewonnenen Phosphorsäure-ester der  $\alpha$ -Tetra- und  $\beta$ -Hexaamylose war eine völlig übereinstimmende. Der Gehalt an Phosphor und Wasserstoff stimmte genau auf ein Derivat, in dem in einem Glucose-Anteil ein Hydroxyl durch den Phosphorsäure-Rest besetzt ist; der Kohlenstoffrest zeigte jedoch in beiden Fällen eine bedeutende, aber übereinstimmende Abweichung, die noch ungeklärt ist.

In der schon zitierten Mitteilung hat Karrer eine Kritik an den von uns vor 10 Jahren<sup>16)</sup> beschriebenen benzoilylierten Polyamylosen geübt; er ist darin sogar so weit gegangen, die Behauptung aufzustellen, daß diese Körper überhaupt Benzoesäure und Benzoesäure-anhydrid gewesen seien. Schon die von uns ausgeführten Elementaranalysen hätten Hrn. Karrer von einer so scharfen Kritik zurückhalten müssen. Er stützt sich bei seiner Beweisführung auf die Tatsache, daß es ihm nicht gelungen sei, die von uns erhaltenen alkohol-löslichen Benzoylderivate zu gewinnen. Bei der Wiederholung dieser Versuche stellten wir fest, daß für die Mißerfolge des Hrn. Karrer die Verwendung zu starker Natronlauge verantwortlich war, bei der man in der Tat in Alkohol unlösliche, auf jeden Glucose-Rest zweifach benzoilylierte Derivate erhält. Wendet

<sup>11)</sup> H. Pringsheim und Langhans, B. 45, 2533 [1912].

<sup>12)</sup> Neuberg und Pollak, Bio. Z. 23, 515 [1910]; B. 43, 2060 [1910].

<sup>13)</sup> B. 48, 1857 [1910], 44, 2076 [1911], 45, 1125 [1912]; Langheld und Oppmann, B. 45, 3753 [1912].

<sup>14)</sup> B. 47, 3193 [1914].

<sup>15)</sup> Samec und Anka Mayer, Kolloidchem. Beihefte 16, 89 [1922].

<sup>16)</sup> H. Pringsheim und Eissler, B. 46, 2659 [1913].

man jedoch nur 1-proz. Natronlauge bei einer Temperatur von  $-2^{\circ}$  an, so gewinnt man die einfach benzoylierten Körper mit der von uns beschriebenen Löslichkeit in kaltem Alkohol. Im Gegensatz zu der Behauptung von Karrer, daß zur völligen Verseifung benzoylierter Anhydro-zucker langes Kochen mit verd.-alkohol. Natronlauge nötig sei, konnten wir unsere Benzoyl-Bestimmungen wie früher richtig ausführen, wenn wir die  $^{n}_{10}$ -Natronlauge allmählich zu der siedenden alkohol. Lösung des benzoylierten Produktes zufließen ließen.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß sich die Acetylierung der Tetraamylose mit Pyridin ohne Depolymerisation erreichen läßt, erschien uns die Depolymerisation in der alkalischen Lösung bei der Einführung nur eines Benzoyl-Restes, die uns früher als einen wichtigen Beweis für das polymere Verhältnis der Tetraamylose zur Diamylose gedient hat, befremdend. Wir haben aus diesem Grunde die früher mit Eisessig-kryoskopisch bestimmte Molekulargröße des durch Benzoylierung der Tetraamylose gewonnenen Stoffes mit Phenol wiederholt. Wir gelangten dabei zu den gleichen Werten, so daß wir auch in dieser Beziehung unsere früheren Befunde aufrecht erhalten können.

### Beschreibung der Versuche.

#### Die Methylierung der $\beta$ -Hexaamylose.

I. Mit Dimethylsulfat und Kalilauge: 9 g  $\beta$ -Hexaamylose wurden in 40 ccm 33-proz. Kalilauge gelöst und dann unter Rühren 50 g frisch destilliertes Dimethylsulfat und 140 g wieder 33-proz. Kalilauge tropfenweise während 4 Stdn. zugesetzt. Dann wurde mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt, die extrahierte Lösung auf dem Wasserbade eingengt und mit den gleichen Mengenverhältnissen nochmals methyliert und wieder mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroform-Auszüge wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum abgedampft. Es blieb ein weißes, amorphes Pulver; Ausbeute 5 g.

II. Mit Jodmethyl und Silberoxyd: Die vormethylierte Substanz methylierten wir unter denselben Bedingungen, wie früher bei der Di- und Tetraamylose beschrieben, mit 24 g Jodmethyl und 7 g feingepulvertem Silberoxyd 20 Stdn. unter Kochen am Rückflußkühler. Das nach dem Verdampfen des Jodmethyls hinterbliebene weiße Pulver wurde in Aceton gelöst und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Nach wochenlangem Stehen kristallisierte der Körper in kleinen, vierseitigen Plättchen aus. Er reduzierte Fehlingsche Lösung nicht.

Dodekamethyl- $\beta$ -hexaamylose: 0.0910 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2261 g AgJ.  
 $[C_6H_8O_5(CH_3)_6]_6$ . Ber.  $CH_3O$  32.64. Gef.  $CH_3O$  32.80.

Nach zwei weiteren Methylierungen mit Dimethylsulfat und Kalilauge stieg der Methoxylwert nur bis 33.4%, da der Körper in der Kalilauge sich nicht löste.

0.1450 g Sbst.: 0.2687 g  $CO_2$ , 0.0965 g  $H_2O$ .

$C_{48}H_{84}O_{30}$  (1140.92). Ber. C 50.51, H 7.42.  
 Gef. » 50.55, » 7.35.

Zur Drehungsbestimmung diente eine Lösung der durch Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Substanz in Äthylalkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+3.47^{\circ} \times 1.9361}{1 \times 0.0808 \times 0.8006} = +143.20^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+3.00^{\circ} \times 2.4148}{1 \times 0.0808 \times 0.0816} = +142.55^{\circ}.$$

I. 0.2410 g Sbst., 10.4 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.110°. — II. 0.4800 g Sbst., 10.4 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.213°.

Mol.-Gew. Ber. 1140.92. Gef. 1033, 1105.

III. Die wiederholte Methylierung mit Dimethylsulfat und Kalilauge: 5 g  $\beta$ -Hexaamylose wurden wie bei Versuch I mit 30 g Dimethylsulfat und 85 g 33-proz. Kalilauge vormethyliert und darauf noch 2-mal methyliert. Nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterblieb wieder eine weiße Substanz.

0.2180 g Sbst. (nach Zeisel): 0.5226 g AgI = 31.7%  $\text{OCH}_3$ .

Dieser Wert entspricht einem zweifach methylierten Körper. Darauf wurde dieser nach Auflösen in Wasser noch 2-mal mit 30 g Dimethylsulfat und 85 g Kalilauge methyliert.

I. 0.0004 g Sbst.: 0.2384 g AgI = 36.42%  $\text{OCH}_3$ . — II. 0.0710 g Sbst.: 0.1962 g AgI = 36.48%  $\text{OCH}_3$ .

Berechnet für eine Hexaamylose mit 14 Methoxygruppen: 37.1%  $\text{OCH}_3$ .

#### Die Methylierung der Triamylose.

I. Mit Dimethylsulfat und Kalilauge: 6 g Triamylose lösten wir in 30 ccm Wasser, das darauf mit 3 g Stangenkali auf eine Konzentration von 10% gebracht und wie bei der Hexaamylose bei 70° mit 30 g Dimethylsulfat und 85 g 33-proz. Kalilauge 2-mal methyliert wurde. Der erhaltene Körper war weiß und in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther löslich.

II. Mit Jodmethyl und Silberoxyd: Die vormethylierte Substanz wurde danach unter gleichen Bedingungen wie früher 2-mal mit Silberoxyd und Jodmethyl methyliert:

1. Mit 25 g  $\text{CH}_3\text{J}$  und 7 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; Dauer des Kochens 6 Stdn. — 2. Mit 10 g  $\text{CH}_3\text{J}$  und 3 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ ; Dauer des Kochens 17 Stdn.

Es hinterblieben nach dem Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum 3 g eines weißen, Fehlsche Lösung nicht reduzierenden Pulvers. Aus Aceton und Petroläther krystallisierte der Körper bei sonst gleichen Versuchsbedingungen viel schneller und leichter als die methylierte Hexaamylose in sechsseitigen Tafeln, die zu runden Krystallwarzen anwuchsen oder kurze Ketten bildeten.

Hr. Dr. Kaib gab folgendes Urteil über die Krystalle der beiden Methylo-Derivate:

Hexaamylose-Derivat: Aggregat von sehr kleinen gestreckten Blättchen, mit Doppelbrechung, die nach der Längsrichtung gut spalten, schiefe Auslöschung gegen die Spaltrinne und negativen Charakter der Hauptzone erkennen lassen.

Triamylose-Derivat: Rechtwinklig erscheinende, scheinbar gerade auslöschende Blättchen mit negativem Charakter in der Längsrichtung. Außerdem sind häufig scheinbar sechseckige Blättchen zu beobachten, die keine Aufhellung zwischen gekreuzten Nicols erkennen lassen. Soweit man bei der schlechten Krystallausbildung sagen kann, wären hier hexagonale Krystalle nicht ausgeschlossen.

Damit würde eine krystallographische Unterscheidung der beiden Derivate gegeben sein.

#### Hexamethyl-triamylose.

0.1178 g Sbst. (nach Kirpal-Bühn) verbrauchten 12.38 ccm  $n_{10}^D$ -Silbernitrat.

$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{CH}_3)_2]_3$ . Ber.  $\text{OCH}_3$  32.64. Gef.  $\text{OCH}_3$  32.60.

0.1451 g Sbst.: 0.2677 g  $\text{CO}_2$ , 0.0956 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{15}$  (570.46). Ber. C 50.51, H 7.42.  
Gef. » 50.31, » 7.37.

0.2646 g Sbst., 8.82 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig.  $0.22^{\circ}$ ,  $M = 690$ . — 0.1300 g Sbst., 10.5 g Phenol: Gefrierp.-Erniedrig.  $0.155^{\circ}$ . — 0.2295 g Sbst., 10.5 g Phenol: Gefrierp.-Erniedrig.  $0.279^{\circ}$ .

Mol.-Gew. Ber. 570.46. Gef. 575.1, 562.5.

Zur Drehungsbestimmung diente eine Lösung der aus der Mutterlauge durch Abdampfen gewonnenen amorphen Substanz in Äthylalkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+5.13^{\circ} \times 2.3813}{1 \times 0.1088 \times 0.8016} = +188.38^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+3.00^{\circ} \times 2.0847}{1 \times 0.0553 \times 0.7989} = +137.86^{\circ}.$$

Wie bei der Hexa- und Triamylose kann man auch bei den Methylo-Derivaten dieser Körper eine um wenige Grade größere Drehung des dimären Produktes erkennen.

### Die Methylierung der $\alpha$ -Hexaamylose.

I. Mit Dimethylsulfat und Kalilauge: 4 g kryst.  $\alpha$ -Hexaamylose wurden in 30 ccm 33-proz. Kalilauge gelöst und bei  $70^{\circ}$  mit 22 g Dimethylsulfat und 45 g Kalilauge (33-proz.) 2-mal mit gleichen Mengenverhältnissen und unter gleichen Bedingungen wie bei den vorbeschriebenen Versuchen methyliert. Die Chloroform-Auszüge der beiden methylierten Lösungen wurden nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum abgedampft; es blieben 2.5 g eines weißen Pulvers.

II. Mit Jodmethyl und Silberoxyd: Nach einer einmaligen 9-stündigen Methylierung mit 26 g Jodmethyl und 7 g Silberoxyd unter den früher beschriebenen Bedingungen erreichten wir bei der vormethylierten Substanz den angestrebten Methoxylgehalt noch nicht; sondern nur 29.97% Methoxyl. Erst eine zweite 20-stündige Behandlung mit gleichen Mengen führte zum Ziel. Der nach dem Abdestillieren des Jodmethyls bleibende Rückstand war weiß und reduzierte Fehlingsche Lösung nicht. Wir gewannen aus der acetonischen Lösung beim langsamen Fällen mit Petroläther in Rosetten angeordnete, gut ausgebildete Rhomboeder.

#### Dodekamethyl- $\alpha$ -hexaamylose.

0.1050 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2602 g AgI.

$[C_6H_8O_5(CH_3)_6]_n$ . Ber.  $OCH_3$  32.64. Gef.  $OCH_3$  32.79.

0.1521 g Sbst.: 0.2828 g  $CO_2$ , 0.1020 g  $H_2O$ .

$C_{48}H_{84}O_{30}$  (1140.92). Ber. C 50.51, H 7.42.  
Gef. » 50.73, » 7.50.

Zur Drehungsbestimmung diente eine Lösung in Äthylalkohol.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+2.69^{\circ} \times 2.8617}{1 \times 0.0535 \times 0.7995} = +148.73^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+2.23^{\circ} \times 2.6407}{1 \times 0.0808 \times 0.7986} = +148.75^{\circ}.$$

I. 0.2489 g Sbst., 8.82 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig.  $0.123^{\circ}$ . — II. 0.3529 g Sbst., 8.82 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig.  $0.180^{\circ}$ .

Mol.-Gew. Ber. 1140.92. Gef. 1170, 1133.6.

### Phosphorylierung der $\beta$ -Hexaamylose.

3 g  $\beta$ -Hexaamylose wurden in 30 ccm über Bariumoxyd getrocknetem Pyridin gelöst, die Lösung auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt und dazu eine Mischung von 3 g Phosphoroxchlorid und 20 ccm Pyridin hinzugegeben; hierbei fiel ein gelatinöser Körper aus, der sich beim Verdünnen mit Wasser nicht auflöste. Er wurde abgesaugt und mit Alkohol entwässert. Nach dem

Trocknen bei 14 mm und  $180^{\circ}$  über Phosphorpentachlorid wurde zur P-Bestimmung 14 Stdn. bei  $240^{\circ}$  mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen.

0.1494 g Sbst.: 0.1980 g  $\text{CO}_2$ , 0.0634 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1523 g Sbst.: 0.0707 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}_3\text{H}_2$ . Ber. C 29.74, H 4.47, P 12.82.

Gef. » 36.15, » 4.73, » 13.03.

#### Phosphorylierung der $\alpha$ -Tetraamylose.

Die Phosphorylierung geschah wie oben.

0.1719 g Sbst.: 0.2281 g  $\text{CO}_2$ , 0.0736 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1520 g Sbst.: 0.0695 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Gef. C 36.20, H 4.79, P 12.75.

#### Die Benzoylierung der Tetraamylose.

2.9 g Tetraamylose wurden in 120 ccm 1-proz. Natronlauge gelöst, in einer Kältemischung auf  $-2^{\circ}$  abgekühlt und unter allmählichem Zugeben von 2.5 g Benzoylchlorid (auf 1 Mol.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = 1$  Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COCl}$ ) geschüttelt. Der ausfallende Niederschlag wurde abgesaugt und das verbrauchte Natriumhydroxyd in der Lösung ergänzt und wieder mit 2.5 g Benzoylchlorid geschüttelt. Der neu gebildete Niederschlag wurde mit dem ersten vereint, in kaltem absol. Alkohol gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert und die alkohol. Lösung in viel Wasser gegossen. Nach kurzem Kochen ließ sich der feinpulvrige Niederschlag leicht auf der Nutsche sammeln; ein Waschen mit viel Wasser entfernte die letzten Reste von Verunreinigungen. Das Trocknen der weißen Substanz erfolgte bei  $80^{\circ}$  und 16 mm.

#### Dibenzoyl-diamylose.

Zur Benzoyl-Bestimmung wurde das Pulver in 3 ccm Alkohol gelöst, aufgekocht und durch langsames Hinzufließenlassen von  $n_{10}$ -Natronlauge verseift.

0.1029 g Sbst. verbrauchten 3.70 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge. — 0.105 g Sbst. verbrauchten 3.88 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Ber.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  39.5, Gef.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  39.98, 38.80.

0.1396 g Sbst., 12.6 g Phenol: Gefrierp.-Erniedrig.  $0.160^{\circ}$ . — 0.2268 g Sbst., 12.4 g Phenol: Gefrierp.-Erniedrig.  $0.265^{\circ}$ .

Mol.-Gew. Ber. 532.36, Gef. 498.1, 496.9.

#### Tetrabenzoyl-diamylose.

Wird die Benzoylierung bei Zimmertemperatur und mit stärkerer Natronlauge vorgenommen, wobei die Lösung sich erwärmt, so fällt ein in Alkohol unlöslicher Körper aus. Dieser wurde durch Auflösen in Aceton und Eingießen in viel Wasser gereinigt. Die Benzoyl-Bestimmung geschah wie oben beschrieben.

0.0662 g Sbst. verbrauchten 3.60 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge. — 0.3812 g Sbst. verbrauchten 20.65 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ . Ber.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  56.74, Gef.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  57.10, 56.75.

#### Tribenzoyl-triamylose.

2 g  $\beta$ -Ilexamylose wurden in 80 ccm 1-proz. Natronlauge gelöst und mit 1.7 g Benzoylchlorid wie die Tetraamylose behandelt. Es fiel wieder ein in kaltem Alkohol leicht löslicher Körper, dessen Benzoyl-Gehalt wir nach der Reinigung bestimmten.

0.2751 g Sbst. verbrauchten 9.95 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

$(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Ber.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  39.5, Gef.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  37.9.

#### Hexabenzoyl-triamylose.

Nach dem Absaugen des Niederschlages wurde die Lösung vom vorigen Versuch stärker alkalisch gemacht und dann bei Zimmertemperatur mit 2 g Benzoylchlorid geschüttelt. Diesmal war der Niederschlag in Alkohol nicht löslich.

0.3188 g Sbst. verbrauchten 17.3 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.

$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{OC} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ . Ber.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  56.74, Gef.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$  58.85.