

mutlich durch die überaus leichte Bildung des normalen Acetals durch den überschüssigen Alkohol und die intermediär entstehende Bromwasserstoffsäure bedingt.) Die Substanz wird auf Ton sorgfältig abgepreßt und zeigt den Schmp. 59.5° unter Wiedererstarren beim Abkühlen. Hr. Prof. Bergmann hatte uns als Vergleichspräparat freundlichst eine Probe seines aus Vinyl-äthyl-äther und Benzopersäure hergestellten Äthyl-glykolosids zur Verfügung gestellt. Eine Mischprobe gleicher Teile seiner und unserer Substanz zeigte ebenfalls den Schmp. 59.5° unter Wiedererstarren.

Die Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel wurde mit unserer Substanz in der üblichen Weise vorgenommen, jedoch unter der Vorsicht, daß die Substanz vor dem Anheizen des Jodwasserstoffsäure-Gefäßes erst einige Stunden bei Zimmer-Temperatur in der Jodwasserstoffsäure gelöst blieb.

0.0307 g Sbst.: 0.0776 g AgJ. — Ber. OC_2H_5 51.2. Gef. OC_2H_5 48.5.

302. Hans Pringsheim und Paul Meyersohn: Über die Dispergierung der Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XX¹⁾).

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

(Eingegangen am 24. Juni 1927.)

I.

Die Konstitution der Polyamylosen ist in ihren Einzelheiten noch nicht geklärt. Vor 2 Jahren²⁾ wurde mit Hilfe der Hudsonschen Regel gezeigt, daß man sich die Triamylose aus der Diamylose durch Ringerweiterung unter Einschiebung des γ -Glucose-Bruchstückes ($L + A'$), welches 1-mal in der Amylobiose, 2-mal in der Amylotriose und dem Dihexosan, und 3-mal in dem Trihexosan enthalten ist, hervorgegangen denken kann.

Weitere Berechnungen ergeben nun, daß dieses γ -Glucose-Bruchstück auch 1-mal in der Diamylose und 2-mal in der Triamylose vorhanden ist. Die Rechnung ergibt für die molekulare Drehung der Diamylose:

$$M_{\text{Diamylose}} = 324 \times 136.3^0 = 44\,200.$$

Zieht man von diesem Wert die molekulare Drehung des γ -Glucose-Bruchstückes $M_{(L + A')} = 28\,000$ ab, so erhält man als Differenz die molekulare Drehung des unbekannten Bruchstückes der Diamylose = 16 200.

Macht man nun die Annahme, daß in der Triamylose 2-mal das γ -Glucose-Bruchstück und 1-mal das unbekannte Bruchstück der Diamylose vorhanden ist, so kommt man zu der Gleichung:

$$M_{\text{Triamylose}} = 2 \times 28\,000 + 16\,200 = 72\,200.$$

Die molekulare Drehung der Triamylose errechnet sich nach den experimentellen Daten:

$$M_{\text{Triamylose}} = 3 \times 162 \times 151 = 73\,400.$$

¹⁾ 19. Mittell.: J. Leibowitz und P. Mechlinski, B. 59, 2738 [1926].

²⁾ H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 58, 2808 [1925].

Dieselbe Rechnung läßt sich mit den Acetaten ausführen.

$$M_{\text{Diamylose-acetat}} = 576 \times 107.1 = 61700.$$

$$\frac{M_{(L + A')\text{acetat}} = 42600.}{\text{Differenz} = 19100.}$$

$$M_{\text{Triamylose-acetat}} = 2 \times 42600 + 19100 = 104300.$$

$$M_{\text{Triamylose-acetat}} = 865 \times 117.3 = 101500.$$

Man gelangt also zu einer sehr guten Übereinstimmung besonders wieder beim Acetat. Aus diesen Berechnungen ergibt sich des weiteren, daß in der Diamylose die Konfiguration der Amylobiose-Bindung (+A') 1-mal und dieselbe Konfiguration in der Triamylose 2-mal vorhanden ist, genau wie einerseits in der Amylobiose und im Dihexosan, und andererseits in der Amylotriose und im Trihexosan, so daß sich die Polyamylosen von den vorgenannten Zuckern in dem Reste (L-A') unterscheiden, also in demjenigen Teile des Moleküls, an welchem bei den Hexosanen die α -Amylasen (Pankreas-Amylase)³⁾ angreifen.

II.

Die Molekulargewichts-Bestimmung der Acetate der Polyamylosen hat im Vergangenen bei der Kryoskopie für das Acetat der Tetraamylose in Benzol und für das der α -Hexaamylose in Eisessig, Naphthalin und Campher den den freien Zuckern entsprechenden Wert ergeben.

Unsere Untersuchungen zeigen nun, daß eine Dispergierung des Tetra- und α -Hexaamylose-acetates bis zur niedrigst möglichen Teilchengröße, nämlich der des Diamylose-acetates, in organischen Lösungsmitteln möglich ist: Tetra(triacetyl)-amylose gibt nämlich bei verschiedenen Konzentrationen in Eisessig und in Phenol und α -Hexa(triacetyl)-amylose bei verschiedenen Konzentrationen in Phenol das Molekulargewicht des Diamylose-acetates. Die Umstände liegen nun gerade bei den Polyamylosen besonders günstig, insofern nämlich man sich an den verseiften Acetaten davon überzeugen kann, daß in den ihnen zugrunde liegenden krystallinen Kohlehydraten der ursprüngliche Verteilungszustand erhalten geblieben ist; so fanden wir die Molekulargewichte der durch Verseifung ihrer Acetate gewonnenen Di- und Tetraamylose in Wasser bestätigt, während das verseifte Acetat der α -Hexaamylose als solches durch seine schwere Löslichkeit in Wasser und seine überaus charakteristische Krystallform (aus verd. Alkohol) identifiziert werden konnte.

Die genannten Molekulargewichts-Bestimmungen zeigen eine Teilchen-Verkleinerung in Eisessig resp. in Phenol an. Besonders merkwürdig ist die Beobachtung, daß ein solches Acetat, und zwar das der Diamylose, sich in einem organischen Lösungsmittel auch zusammenballen kann, und zwar bis zur Erreichung des kolloidalen Zustandes, denn wir fanden bei der Kryoskopie des Diamylose-acetates in Benzol gar keine Depression. Diese Neigung der Diamylose zur Aggregation ist analog dem Verhalten des freien Zuckers in Wasser, worin er sich selbsttätig in die α -Hexaamylose umwandelt⁴⁾.

³⁾ R. Kuhn, A. **443**, 1 ff. [1925].

⁴⁾ H. Pringsheim und D. Dernikos, B. **55**, 1433 [1922]; H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. **59**, 2058 [1926].

Bemerkenswert ist an unseren Erfahrungen, daß die Dispergierung zweier Acetate der α -Reihe in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zu beobachten war, nämlich bei dem der Tetraamylose in Eisessig und Phenol und bei dem Acetat der α -Hexaamylose in Phenol, während das der α -Hexaamylose in Eisessig nicht dispergiert wurde. So empirisch sind bisher noch unsere Erfahrungen über das Dispergierungsvermögen organischer Lösungsmittel, daß sich irgendwelche Voraussagungen nicht machen lassen, und es kann deshalb nicht verwundern, daß gerade der Eisessig für die Dispergierung des Acetats der Cellulose⁵⁾ und das Phenol für die des Acetats der Stärke-Amylose⁶⁾ bis zur Glucose-anhydrid-Stufe am geeignetsten waren.

Im Gegensatz zu den in der α -Reihe gemachten Erfahrungen ist es bisher noch nicht gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, in dem sich die Acetate der β -Tri- und β -Hexaamylose bei der Kryoskopie verschieden verhalten; beide Acetate geben in Eisessig und Phenol den Wert des Triacetates, dagegen in Benzol den Wert des Hexaacetates. In der ersten Mitteilung über die krystallisierten Dextrine⁷⁾ war jedoch das Molekulargewicht des Triamyloseacetates gerade in Benzol ermittelt worden; welche Ursache für die damalige Dispergierung in diesem Lösungsmittel maßgebend war, vermögen wir nicht zu sagen.

Gelegentlich unserer Untersuchungen beobachteten wir auch, daß die Polyamylosen beim Schütteln ihrer konz. wäßrigen Lösungen mit Jodmethyl mit diesem Lösungsmittel schön krystallisierte Anlagerungsprodukte ergaben, die sich aus Wasser umkrystallisieren ließen. Die Einführung des Jods in eine organische Flüssigkeit begünstigt demnach die Neigung krystallisierte Additionsprodukte zu liefern, da andere Lösungsmittel zu amorphen Molekülverbindungen führen.

III.

Eine Verminderung der Teilchengröße läßt sich bei komplexen Polysacchariden auch durch Hitze-Desaggregation in hochsiedenden Lösungsmitteln erreichen: So gelang die Darstellung des Glucose-anhydrids Lichosan durch Erhitzen von Lichenin in Glycerin⁸⁾, die des Lichosan-acetates aus Lichnin-acetat durch Erhitzen in Naphthalin⁹⁾ und die des Acetates des Cellosans aus Cellulose-acetat durch Hitze-Desaggregation in Naphthalin resp. Tetralin¹⁰⁾. Die Anwendung derselben Methode auf die Acetate der Polyamylosen hat die an den komplexen Polysacchariden gewonnenen Erfahrungen bestätigt. Durch Erhitzen des Tetra- und α -Hexaacetats in siedendem Naphthalin gewannen wir das Acetat der Diamylose, welches wir durch sein kryoskopisches Verhalten in Benzol und durch die Molekulargewichts-Bestimmung des verseiften Acetates als Diamylose identifizierten.

⁵⁾ K. Hess und G. Schultze, A. **448**, 99 [1926].

⁶⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. **452**, 141 [1927].

⁷⁾ H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2533 [1912].

⁸⁾ H. Pringsheim, W. Knoll und E. Kasten, B. **58**, 2135 [1925].

⁹⁾ H. Pringsheim und O. Routala, A. **450**, 255 [1926].

¹⁰⁾ H. Pringsheim, J. Leibowitz, A. Schreiber und E. Kasten, A. **448**, 163 [1926].

Nachstehende Tabelle erleichtert die Übersicht über unsere Resultate.

Vergleichstabelle.

		Konz.	M gef.	M ber.
Benzol	1. Diamylose-Acetat	1.2 %	∞	576
		3 %	∞	
	2. desgl. durch Hitze-Abbau aus Tetra-	1.2 %	∞	
	amylose-acetat	2.5 %	∞	
	3. Tetraamylose-acetat	1.3 %	1088	1152
		2.2 %	1012	
Eisessig	1. Diamylose-acetat durch Hitze-Abbau			
	aus Tetraamylose-acetat	0.8 %	596	576
		1.5 %	529	
	2. Tetraamylose-acetat	1.7 %	528	1152
		2.5 %	559	
Phenol	Tetraamylose-acetat	2 %	624	1152
		3 %	612	
Hexaamylose-acetat				1728
Eisessig ^{4), 22)}	„	0.9 %	1690	
Naphthalin ²²⁾	„	1.3 %	1705	
		2 %	1687	
Campher ⁴⁾	„	3.7 %	1587	
Phenol	„	1 %	509	
		2 %	537	

Diese Beobachtung zeigt auf das Deutlichste, daß es im Gegensatz zu einer von anderer Seite geäußerten Meinung¹¹⁾ doch einer Hitze-Desaggregation bedarf, um bei Polysaccharid-acetaten eine Teilchen-Verkleinerung zu erzielen, die auch nach Abspaltung der Acetylgruppen beständig ist.

Bei Betrachtungen über die Konstitution der komplexen Polysaccharide wurde aus dem analogen Verhalten der Polyamylosen der Schluß gezogen, daß die natürlichen Polysaccharide assoziierte Polymerisationsprodukte sind¹²⁾. Diese Anschauung hat nicht den Beifall aller Polysaccharid-Forscher gefunden¹³⁾. Nach der heutigen Definition würde man den Ausdruck „Polymerisation“ für die Aggregation der Diamylose zur Tetra- und α -Hexaamylose, die durch die Betätigung übermolekularer Kräfte vor sich geht, besser vermeiden¹⁴⁾. Richtig bleibt jedoch nichtsdestoweniger die aus dem Verhalten der Polyamylosen abgeleitete und in dieser Arbeit besonders begründete Meinung, daß die Teilchen-Vergrößerung resp. -Verkleinerung bei der Aggregation oder Dispersion der Polysaccharide stufenweise verlaufen kann. Ein besonders gutes Beispiel ist das Verhalten des Inulins: Die Molatgröße des Inulin-acetates wurde vor Jahren in drei verschiedenen

¹¹⁾ K. Hess und G. Schultze, A. 448, 99, und zwar S. 106 ff. [1926].

¹²⁾ H. Pringsheim, Die Polysaccharide, II. Aufl., Berlin 1923.

¹³⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. 452, 141 [1927].

¹⁴⁾ H. Pringsheim, B. 59, 3008 [1926].

Lösungsmitteln, Eisessig, Naphthalin und Phenol¹⁵⁾, ebenso wie die des Dimethylo- und Trimethylo-inulins¹⁶⁾ entsprechend einem aus neun Fructose-Resten bestehenden Polysaccharide gefunden, eine Übereinstimmung, welche Zufälligkeiten ausschließt. Neuerdings zeigte nun M. Bergmann¹⁷⁾, daß sich das Acetat in Eisessig bis zur Molekulargröße eines Difructose-anhydrides dispergieren läßt, eine Beobachtung, die wir¹⁸⁾ für den Eisessig (nicht aber für Phenol) bestätigen konnten, in Analogie zu den direkt mit Inulin in flüssigem Ammoniak ausgeführten Molekulargewichts-Bestimmungen¹⁹⁾. Soeben gibt K. Heß²⁰⁾ an, daß sich das Inulin-acetat in Eisessig in sehr verd. Lösungen bis zur Fructose-anhydrid-Stufe dispergieren lassen soll. Sollte sich auch diese Beobachtung bestätigen, so hätten wir beim Inulin ebenso wie bei den α -Polyamylosen drei Aggregationsstufen²¹⁾ zu verzeichnen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet. Auch Hrn. Dr. A. Steingroever danken wir für seine Hilfe.

Beschreibung der Versuche.

I. Tetra(triacetyl)-amylose.

5 g Tetraamylose wurden, mit 50 g Pyridin und 35 g Essigsäure-anhydrid⁴⁾ versetzt, im Brutraum bei 36° 24 Std. stehen gelassen. Nach dieser Zeit war sämtliches Acetat gelöst; die Lösung wurde auf Eis gegossen, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das Acetat krystallisierten wir aus heißem Toluol um.

Lösungsmittel		Sbst.	Δ	Konz.	M
Benzol	{ 10 ccm	0.1195 g	0.07 ⁰	1.3 %	1088
	{ 10 ccm	0.1997 g	0.12 ⁰	2.2 %	1012
Eisessig	{ 15 ccm	0.2608 g	0.122 ⁰	1.7 %	528
	{ 15 ccm	0.3956 g	0.175 ⁰	2.5 %	559
Phenol	{ 12.4 g	0.2515 g	0.235 ⁰	2.0 %	624
	{ 12.4 g	0.3721 g	0.353 ⁰	3.0 %	612

Verseiftes Tetraamylose-acetat

a) 0.2105 g Sbst. b) 0.3738 g Sbst. in 10 g Wasser

a) $\Delta = 0.061^0$ b) $\Delta = 0.107^0$

M a) 641 b) 664.

¹⁵⁾ H. Pringsheim und A. Aronowsky, B. **54**, 1281 [1921]; H. Pringsheim und M. Laßmann, B. **55**, 1409 [1922].

¹⁶⁾ P. Karrer und A. Lang, Helv. chim. Acta **4**, 249 [1921].

¹⁷⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. **449**, 302 [1926].

¹⁸⁾ In Versuchen des Hrn. J. Fellner.

¹⁹⁾ L. Schmid und B. Becker, B. **58**, 1968 [1925]; H. Reihlen und K. Nestle, B. **59**, 1159 [1926]. ²⁰⁾ K. Hess und R. Stahn, A. **455**, 104 [1927].

²¹⁾ Der Beweis, daß Maltose-Bindungen in der Stärke nicht vorhanden sind und die Maltose bei der Amylyse durch Kondensation zweier Glucose-Reste entsteht, über den zwischen Bergmann (A. **452**, 141, und zwar S. 146 [1927]) und Hess (A. **455**, 115, und zwar S. 117 [1927]) ein Prioritätsstreit entbrannt ist, wurde von mir auf experimentellem Wege schon vor drei Jahren erbracht (B. **57**, 1581 [1924], **58**, 1262 [1925]), und inzwischen durch ausgedehnte Versuche erweitert (B. **59**, 991 [1926]). In der Veröffentlichung des Hrn. Hess vom Jahre 1923 über Cellulose (A. **435**, 1) ist Maltose oder Stärke überhaupt nicht erwähnt. Eine Veröffentlichung des Hrn. Hess bis zum Jahre 1927 über Stärke liegt nicht vor. H. Pringsheim.

II. Di(triacetyl)-amylose

wurde aus Tetraamylose mittels Chlorzinks und Essigsäure-anhydrids laut Vorschrift⁷⁾ hergestellt und aus Benzol umkrystallisiert.

$$\alpha_D^{20} \text{ Eisessig} = 5 \times +0.42^0 / 0.5 \times 0.0422 \text{ g} = +99.5^0 \text{ (100.3}^0\text{)}^7).$$

$$\alpha_D^{20} \text{ Chloroform} = 5 \times +0.30^0 / 0.5 \times 0.028 \text{ g} = +107.1^0.$$

	Sbst.	Konz.	Δ	M
10 ccm Benzol	0.102 g	1.2 %	0	∞
	0.212 g	2.5 %	0	∞

III. α -Hexa(triacetyl)-amylose

wurde aus α -Hexaamylose in Essigsäure-anhydrid und Pyridin nach Vorschrift gewonnen und aus Benzol umkrystallisiert.

$$\alpha_D^{20} \text{ Eisessig} = 5 \times +0.65^0 / 1 \times 0.0337 = +96.5^0 \text{ (95.8}^0\text{)}^7).$$

$$\text{a) } 0.1091 \text{ g Sbst., b) } 0.2146 \text{ g in } 10.3 \text{ g Phenol:}$$

$$\text{a) } \Delta = 0.150^0, \quad \text{b) } \Delta = 0.237^0.$$

$$\text{M a) } 508.5, \text{ b) } 537.3.$$

M ber. für Hexaamylose-acetat 1728, für Diamylose-acetat 576.

IV. β -Hexa(triacetyl)-amylose

wurde aus β -Hexaamylose genau nach Vorschrift²²⁾ mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid hergestellt und aus Toluol umkrystallisiert.

Lösungsmittel	Sbst.	Konz.	Δ	M gef.	M ber.
Benzol 10 ccm	0.2515 g	2.9 %	0.095 ⁰	1533	für Hexa-amylose-acetat 1728,
	0.4115 g	4.7 %	0.165 ⁰	1450	
Eisessig 10 ccm	0.1603 g	1.5 %	0.077 ⁰	772	für Tri-amylose-acetat 864
	0.3528 g	3.5 %	0.174 ⁰	752	
Phenol 11 g	0.1243 g	1.1 %	0.102 ⁰	797	
	0.2766 g	2.5 %	0.220 ⁰	823	

V. Tri(triacetyl)-amylose

wurde mittels Essigsäure-anhydrids und Chlorzinks hergestellt⁷⁾, und aus Toluol umkrystallisiert.

$$\alpha_D^{20} \text{ Eisessig} = 5 \times +0.91^0 / 1 \times 0.0402 = +113.1^0.$$

$$\alpha_D^{20} \text{ Chloroform} = 10 \times +0.96^0 / 1 \times 0.0818 = +117.3^0.$$

Lösungsmittel	Sbst.	Konz.	Δ	M gef.	M ber.
Benzol 10 ccm	0.1908 g	2.2 %	0.073 ⁰	1512	1728 bzw. 864
	0.3090 g	3.6 %	0.105 ⁰	1703	
Phenol 11 g	0.2401 g	2.2 %	0.215 ⁰	730.5	
	0.3515 g	3.2 %	0.301 ⁰	764.5	

B. Die Hitze-Desaggregation.

Ein Gemisch von 1 g Tetra(triacetyl)-amylose und 20 g Naphthalin wurde in einen mit Thermometer und Steigrohr versehenen Rundkolben in ein auf 150⁰ vorgewärmtes Ölbad gebracht, die Temperatur nach und nach auf ca. 200⁰ erhöht und 1 Stde. konstant gehalten. Daraufhin zerrieben wir die in einem Porzellanmörser erstarrte Schmelze und extrahierten das Ge-

²²⁾ H. Pringsheim und W. Persch, B. 55, 1428 [1922].

misch im Soxhlet-Apparat mit Petroläther etwa 10 Stdn.; nach dieser Zeit war das Naphthalin in Lösung gegangen. Das abgebaute Acetat wuschen wir mit Petroläther nach, saugten es ab und krystallisierten es aus Benzol um, und zwar löste sich das Acetat in der 10-fachen Menge heißen Benzols vollkommen. Wir engten die Lösung etwa auf die Hälfte ein und saugten die ausgefallenen Krystalle nach 24-stdg. Stehen im Eisschrank ab. Die Substanz war nach 2-stdg. Trocknen in der Trockenpistole bei 66° und 14 mm Druck geruchlos und gewichtskonstant. Obgleich beim Abbau keine verkohlte Substanz zurückblieb und sichtbare Substanzverluste nicht eintraten, gelang es doch nicht, die Ausbeute über 50% zu steigern. Die Verluste sind im wesentlichen auf die Reinigung zurückzuführen, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Subst.	Naphth.	T (innen)	Zeit	Extrakt.-Mittel	Ausbeute	
					Rohprodukt	umkryst.
1 g	20 g	190	1 Stde.	300 ccm Petroläther	0.40 g	} zusammen 0.6 g
1 g	20 g	210	1 „	250 g „	0.50 g	
1 g	20 g	220	1 „	200 g „	0.55 g	} zusammen 0.6 g
0.7 g	15 g	200	1 „	250 g Äther	0.22 g	

I. Abbauprodukt Di(triacetyl)-amylose.

3.828 mg Subst.: 7.070 mg CO₂, 1.911 mg H₂O.

C₂₄H₃₂O₁₆ (576.24). Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 50.37, H 5.59.

α_D^{19} Eisessig = $5 \times +0.75^\circ / 1 \times 0.0368 \text{ g} = +102.0^\circ$.

0.1543 g wurden in 10 ccm Benzol gelöst und ergaben überhaupt keine Depression. Dieser Körper zeigt also genau das gleiche Verhalten wie das mittels Chlorzinks hergestellte Diamylose-acetat.

a) 0.1205 g Subst, b) 0.2337 g in 15 ccm Eisessig: a) $\Delta = 0.05^\circ$, b) $\Delta = 0.11^\circ$; M a) 596, b) 528.8; M ber. für Tetraacetat 1152, für Diacetat 576.

Verseiftes Abbauprodukt (Diamylose).

Die Verseifung des Abbauproduktes wurde mit alkohol. Kalilauge vorgenommen⁷⁾ und das verseifte und umkrystallisierte (rhombische Tafeln) Abbauprodukt in der Trockenpistole bei 67° und 12 mm Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

α_D^{17} Wasser = $10 \times +0.82^\circ / 1 \times 0.0601 \text{ g} = +136.3^\circ (+135.3^\circ)^7$.

a) 0.1016, b) 239.4 in 10 ccm Wasser: $\Delta = 0.07^\circ$, M = 270;

$\Delta = 0.146^\circ$, M = 305.

Ber. Mol.-Gew. 324.

II. Hitze-Desaggregation der α -Hexa(triacetyl)-amylose.

2 g α -Hexaamylose wurden genau nach Vorschrift²²⁾ mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Das umkrystallisierte Produkt unterzogen wir genau der gleichen Behandlung mit Naphthalin wie das Tetraacetat. Das getrocknete Abbauprodukt wurde aus Benzol umkrystallisiert.

Abbauprodukt (Diamylose-acetat). — 4.266 mg Subst.: 7.902 mg CO₂, 2.159 mg H₂O.

C₂₄H₃₂O₁₆ (576.24). Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 50.28, H 5.65.

α_D^{20} Eisessig = $5 \times +0.62^\circ / 1 \times 0.0315 \text{ g} = +99^\circ$.

Verseiftes Abbauprodukt (Diamylose).

1 g Acetat wurde mit einer Lösung von 1 g Kalilauge in 15 ccm Alkohol verseift, das Verseifungsprodukt abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, in Wasser gelöst und mit Essigsäure neutralisiert. Hier zeigte sich ganz eindeutig der Unterschied von der α -Hexaamylose. Die Substanz war in Wasser leicht löslich; erst nach weiterem Einengen der wäßrigen Lösung fiel auf Zusatz von viel Alkohol Diamylose aus. Unter dem Mikroskop sah man, daß die Fällung aus feinen rhombischen Nadeln bestand, die sich in wenigen Minuten zu größeren Tafeln vergrößerten. Die Fällung wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, am nächsten Morgen abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, im Vakuum-Exsiccator und dann noch in der Trockenpistole getrocknet.

$$\alpha_D^{18} \text{ Wasser} = 5 \times + 0.80^\circ / 1 \times 0.0297 = + 135^\circ.$$

0.1031 g Subst. in 10 ccm Wasser: $\Delta = 0.055^\circ$, $M = 349$. — Ber. $M = 324$.

Berichtigungen.

Jahrg. 60, Heft 4, S. 974, Anm. 5 lies: „Körnung < 7“ statt „Körnung“

„ 60, „ 4, „ 976, 130 mm v. o. lies:

„und 0.5 g des Gemisches in 100 ccm Alkohol gelöst.“

statt „ „ 0.3 g „ „ in Alkohol „ „

Jahrg. 60, Heft 6, S. 1434, 16 mm v. o. füge ein:

„[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]“