

377. Hans Pringsheim und Arthur Beiser: Diamylose und Tetraamylose (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXVII.¹).

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

(Eingegangen am 22. November 1932.)

Die Polyamylosen zeichnen sich durch eine große Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen aus, die so weit geht, daß sie durch Schütteln ihrer wäßrigen Lösungen mit solchen wasser-unlöslichen Stoffen, wie Benzol, Äther, Toluol, Chloroform, Petroläther, Trichlor-äthylen und anderen, in wasser-unlösliche Additionsverbindungen umgewandelt werden können. Aus ihnen können die organischen Lösungsmittel wieder abgetrieben werden. Auch mit Brom, Jod und Jodmethyl ist die Neigung zur Bildung derartiger schwer in Wasser löslicher und durch heißes Wasser zerlegbarer Molekülverbindungen sehr groß²).

Im Anschluß an diese Befunde haben wir das eigentümliche Verhalten der Diamylose und der Tetraamylose, auch in Gegenwart von Alkohol, in Wasser kryoskopisch Molekulargewichts-Bestimmungen zu gestatten, durch die Bildung von in Wasser stabilen Molekülverbindungen zwischen den Polyamylosen und dem Alkohol gedeutet³). Zur weiteren Sicherung dieser Erklärung versuchten wir nun, die obere Grenze zu ermitteln, bis zu welcher der Alkohol unter bestimmten Konzentrations-Verhältnissen von den Polyamylosen in wäßriger Lösung noch so festgehalten wird, daß er, kryoskopisch gemessen, nicht als selbständiges, frei bewegliches Molekül in Erscheinung tritt. Wir beobachteten hierbei, daß das bei unseren etwa 1-proz. Lösungen bei der Tetraamylose bis zu 4 % Alkohol, bezogen auf die eingebrachte Menge Kohlehydrat, der Fall war. Interessanterweise war die Wirkung der übermolekularen Valenzen bei der Diamylose, wie das dem oft geschilderten Verhalten dieses Körpers entsprach, eine wesentlich größere: die Diamylose konnte 8 % Alkohol binden, ohne daß der Alkohol einen Einfluß auf die beobachtete Depression hatte. In gewissen Grenzen war dieses Phänomen von den Konzentrations-Bedingungen unabhängig, denn wir beobachteten auch bis zur 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Konzentration der Tetraamylose in Wasser ein Bindungsvermögen bis zu 4 % Alkohol.

Wir nehmen nicht an, daß es sich hier um ein für Alkohol spezifisches Phänomen handelt; wir fanden im Gegenteil in einem Versuch mit Aceton dieselbe Erscheinung. In diesem Befunde sehen wir einen neuen Beweis für die Verschiedenheit der Diamylose von der Tetraamylose.

Ferner ermittelten wir die Menge Alkohol, welche — wieder unter der gleichen Substanz-Lösungsmittel-Konzentration — nötig ist, um den Übergang von Diamylose in Tetraamylose zu verhindern: wir fanden, daß dazu 2.3 % genügen, während 1.8 % nicht mehr ausreichen.

Natürlich wird von uns der Ausdruck „Molekülverbindung“ nur in dem Sinne gebraucht, daß es sich um die, die Hauptvalenzen nicht berührende,

¹) XXVI. Mitteil.: B. 64, 2125 [1931].

²) vergl. H. Pringsheim: Die Polysaccharide (3. Aufl., Berlin 1931), S. 255 ff.

³) B. 64, 2117 [1931].

Bindung zweier leicht voneinander trennbarer Moleküle handelt, und daß die Haftfestigkeit der Bindung im Gleichgewichts-Zustand zu äußeren Einflüssen, wie Konzentration der Lösung, Temperatur usw., steht. Aus der wechselvollen Beziehung, Kohlehydrat zu Alkohol, die Molekulargröße des Kohlehydrat-Anteils zu berechnen, wie das Miekeley⁴⁾ tut, ist demzufolge nicht angängig.

Das Acetat der Tetraamylose, das Miekeley⁵⁾ nicht erhalten konnte, befindet sich in unserer Hand. Wir haben es neu dargestellt, zur Analyse gebracht und seinen Drehwert wieder nach dem Umkristallisieren aus Aceton bis zur konstanten Drehung um mehr als 10^0 , also weit außerhalb der Fehlergrenzen, höher gefunden als den des Acetates der Diamylose. Wenn Hr. Miekeley auch nur eine kryoskopische Bestimmung der Acetate in Eisessig versucht hätte, so würde er sich davon überzeugt haben, daß die Dispergierbarkeit bis zur Di-Stufe sehr leicht nachweisbar ist.

Beschreibung der Versuche.

Die Tetraamylose wurde mehrfach aus Wasser umkristallisiert und war nach der Äthoxyl-Bestimmung alkohol-frei.

Die Diamylose wurde aus 60-proz. Alkohol umkristallisiert und durch Trocknen im Vakuum auf den aus den Tabellen ersichtlichen Alkohol-Gehalt gebracht, wobei sich herausstellte, daß es nicht möglich war, bei derselben Trockenzeit immer denselben Alkohol-Gehalt zu erreichen: so war z. B. in einem Falle nach 30 Min. langem Trocknen im Hochvakuum bei 110^0 der Äthoxyl-Gehalt 3.91 %, in einem anderen Falle bei denselben Bedingungen 5.32 %. Wir nehmen an, daß das vom Feuchtigkeits-Zustand zu Beginn des Trocknens abhängt, da das Wasser den Alkohol leicht mitwegnimmt.

Durch Alkohol-Zugabe erreichten wir dann die erwünschten Alkohol-Konzentrationen, die sich in unseren Angaben auf die Substanz beziehen.

Tetraamylose ($M = 648$, Konz. ca. 1 %).

Nr.	Substanz g	mit % Äthoxyl	Lösungs-mittel g	Alkohol %/Sbst.	Δ	Mol.-Gew.
1)	0.1611	0	15	0	0.028 ⁰	713
2)	0.1614	0	15	2	0.032 ⁰	625
3)	0.1611	0	15	4	0.030 ⁰	666
4)	0.1611	0	15	4.5	0.036 ⁰	555
5)	0.1611	0	15	5	0.048 ⁰	416
6)	0.1647	0	15	6	0.054 ⁰	377
7)	0.1614	0	15	6	0.046 ⁰	435?
8)	0.1611	0	15	20	0.112 ⁰	178

⁴⁾ B. 65, 69 [1932].

⁵⁾ B. 63, 1957 [1930].

Diamylose (M = 324, Konz. 1—2%).

Nr.	Substanz g	mit % Äthoxyl	Lösungsmittel g	Alkohol %/Sbst.	Δ	Mol.-Gew.
9)	0.1948	{ 3.96 { 3.78	15	3.96	0.078 ⁰	309
10)	0.1958	4.89	15	5.00	0.072 ⁰	337
11)	0.1752	{ 5.16 { 4.94	15	5.16	0.072 ⁰	302
12)	0.1818	{ 5.32 { 5.15	15	5.34	0.068 ⁰	331
13)	0.1847	{ 5.42 { 5.53	20	7.1	0.046 ⁰	373
14)	0.1633	{ 5.42 { 5.53	15	8.3	0.062 ⁰	326
15)	0.1584	{ 5.42 { 5.53	15	9.4	0.072 ⁰	272
16)	0.1632	{ 5.42 { 5.53	15	10.3	0.102 ⁰	198

Tetraamylose.

Nr.	Substanz g	mit % Äthoxyl	Lösungsmittel g	Konz. % Sbst./Lösgsm.	Alkohol %/Sbst.	Δ	Mol.-Gew.
17)	0.5391	0	30	1.80	0	0.049 ⁰	682
18)	0.7868	0	30	2.62	2	0.079 ⁰	617
19)	0.9233	0	30	3.08	3.6	0.088 ⁰	656
20)	0.7734	0	30	2.58	4.1	0.076 ⁰	631
21)	0.8234	0	30	2.73	4.4	0.096 ⁰	531
22)	0.8104	0	30	2.70	4.9	0.116 ⁰	423
23)	0.7276	0	30	2.32	6.5	0.124 ⁰	364
24)	0.7835	0	30	2.61	Aceton %/Sbst. 3.1	0.070 ⁰	694

Bestimmung der unteren Alkohol-Grenze.

Um den Alkohol-Gehalt weiter herabzudrücken, wählten wir folgenden Arbeitsgang: 15 ccm Mol.-Lösung 10) wurden mit Wasser auf 20 ccm verdünnt, davon 10 ccm abdestilliert und nach der Methode von Nicloux⁶⁾ festgestellt, daß 2 % Alkohol (bezogen auf die Substanz) abdestilliert waren. Die restierende Lösung wurde auf 15 ccm aufgefüllt und das Mol.-Gewicht erneut bestimmt 25).

Weitere 15 ccm Mol.-Lösung 26) wurden auf 20 ccm verdünnt und davon wieder 10 ccm abdestilliert, wobei 1.7 % Alkohol übergingen. Für die Mol.-Bestimmung der restierenden Lösung vergl. 27). Nachdem noch einmal 10 ccm abdestilliert waren, in denen kein Alkohol nachweisbar war, wurde eine neue Mol.-Bestimmung ausgeführt 28). Nach dem Eindampfen zur Trockne enthielt die Substanz 1.7 % Äthoxyl, d. h. die kritische Konzentration muß

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 85, 330 [1906]; Handb. biochem. Arbeitsmethoden Bd. II, 7 [1909].

bei unserer Substanz-Lösungsmittel-Konzentration zwischen 2.2 und 1.7 % liegen, was durch den nächsten Versuch bestätigt wurde.

Diamylose wurde in Wasser aufgelöst, fast zur Trockne eingedampft und dann im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Substanz hatte einen Äthoxyl-Gehalt von 1.7 bzw. 1.88 %. Mol.-Bestimmung 29).

Diamylose.

Nr.	Substanz g	mit % Äthoxyl	Lösungs- mittel g	Konz. % Sbst./Lösgsm.	Alkohol %/Sbst.	Δ	Mol.- Gew.
25)	0.1958	2.93	15	1.30	3.00	0.0680	357
26)	0.1501	3.91	15	1.00	3.87	0.0500	372
27)	0.1501	3.67	15	1.00	2.30	0.0520	358
28)	0.1501	2.25	15	1.00	zwisch. 1.8 u. 2.3	0.0300	619
29)	0.1913	—	15	1.27	1.83	0.0360	659
		1.7					
		1.88					

α-Tetraamylose-acetat.

0.1514 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 50.10, H 5.55.

$[\alpha]_D^{20} = 5 \times +0.610 / 0.5 \times 0.0540 = +113^0$ (Chloroform), weiterer Wert: +116⁰.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für ihre Hilfe.

378. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Thermischer Abbau der Carotin-Farbstoffe (Über konjugierte Doppelbindungen, XXV. Mitteil.¹).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Vorgetragen am Stiftungsfest des Bezirksvereins Deutscher Chemiker, Breslau am 29. Oktober 1932; eingegangen am 21. November 1932.)

Von den zahlreichen Möglichkeiten der Cyclisierung, welche für höhere Polyene in Betracht kommen, ist besonders auffallend die thermische Bildung einkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe. J. F. B. van Hasselt, der die Bildung von *m*-Xylol aus Bixin untersucht hat, schloß auf eine aromatische Natur des Farbstoffes. Nach der von uns vorgeschlagenen aliphatischen Formulierung des Bixins (III) mußte das Xylol aus einem Rest =CH—C(CH₃)=CH—CH=CH—C(CH₃)= stammen²). Es war zu erwarten, daß aus der in III öfter wiederkehrenden Gruppierung =CH—CH=CH—C(CH₃)=CH—CH= auch Toluol entstehen kann. Wir haben die thermische Zersetzung im Vakuum von etwa 1 mm ausgeführt und gefunden, daß neben *m*-Xylol in der Tat nennenswerte Mengen Toluol auftreten. Dieses wurde durch sorgfältige Fraktionierung abgetrennt (Sdp. 110⁰) und zu Benzoesäure oxydiert. β-Bixin und Dihydro-bixin verhielten sich gleichartig. Aus Azafrin und Crocetin erhielten wir ebenfalls Toluol und *m*-Xylol.

¹) XXIV. Mitteil.: B. 65, 651 [1932].

²) R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 427 [1928].