

setzung mit Natrium zweckmäßig auf etwa 13 Stdn. und die Reaktionsdauer bei der Umsetzung mit Jodmethyl auf etwa 3 bis 4 Stdn. zu erhöhen ist und daß zur Vervollständigung der Ausbeute den durch Eindunsten erhaltenen konz. Waschwasserrückständen durch Extraktion mit Benzol noch Anteile der Methylstärke entzogen werden können (Ausbeute bis 95% des Vormethylates). Bei der wie früher angegebenen Entaschung des Vormethylates durch fraktionierte Fällung der Lösung in Benzol mit Petroläther erniedrigt sich der Aschengehalt der Präparate auf etwa 0.5% und weniger.

Bei der Methylierung mit Ag_2O , JCH_3 wird das wie oben angegebene gefällte Ag_2O durch Auswaschen mit reinem Aceton und absol. Äther entwässert und über P_2O_5 im Exsiccator unter Lichtausschluß getrocknet. Die Methylierungen werden zweckmäßig nur mit je 1 g Methylstärke durchgeführt.

Wie bereits früher angegeben wurde, sind die Präparate nach der nassen Vormethylierung (Dimethylsulfat-Natronlauge) in Anisol, Benzol und Methyljodid (ebenso wie in den anderen organischen Lösungsmitteln) hochviscos. Die hohe Viscosität sinkt nach der erstmaligen Behandlung mit Natrium- NH_3 -Anisol sofort stark ab. Ebenso sind die durch nasse Vormethylierung erhaltenen Präparate nach der Behandlung mit Silberoxyd-Jodmethyl niederviscos geworden. Die Präparate der Naßmethylierung sind in Benzol und Jodmethyl schwer, nach Behandlung mit Na-NH_3 bzw. Ag_2O , JCH_3 in Jodmethyl und Benzol leicht löslich.

Der I.-G. Chemikerhilfe sei für die zeitweise Gewährung eines Stipendiums an Hrn. Dr. H. A. Schulze vielmals gedankt.

171. Kurt Hess und Erwin Steurer: Vergleich von Endgruppengehalt, Viscosität und osmotischem Druck bei Stärke und ihren Komponenten (XII. Mitteil. über Stärke*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. September 1940.)

Nachdem bei Kartoffelstärke die Endgruppengehalte sowohl für die Totalstärke¹⁾ als auch für die beiden Komponenten²⁾ vorliegen und inzwischen ähnliche Bestimmungen von K. H. Meyer und Mitarbeitern³⁾ an Maisstärke und ihren Komponenten durchgeführt worden sind, erscheint es zweckmäßig, die Ergebnisse im Zusammenhang mit den viscosimetrischen und osmometrischen Werten zu vergleichen und zu prüfen, wieweit sich auf Grund dieses Vergleiches bereits Schlußfolgerungen für die Konstitution der Stärke bzw. ihrer Komponenten ziehen lassen. In der Tafel sind die Werte für den Endgruppengehalt (EG), die Viscosität $[\eta]$ sowie für die osmometrisch ermittelten Teilchengewichte in Polymerisationsgraden (P_{osm}) für Kartoffel- und Maisstärke zusammengestellt.

*) XI. Mitteil.: K. Hess, H. A. Schulze u. B. Krajnc, B. **73**, 1069 [1940].

¹⁾ K. Hess u. K.-H. Lung, B. **71**, 815 [1938].

²⁾ K. Hess u. B. Krajnc, B. **73**, 976 [1940]; vergl. dazu auch M. Samec, Kolloid-Beih. **51**, 429 [1940]; die in dem Bericht von M. Samec angegebenen Werte für den Endgruppengehalt der Amyloamylose von 0.25 bis 0.26 % enthalten noch nicht die unvermeidlichen Verluste, die Werte erhöhen sich gemäß der Veröffentlichung von K. Hess u. B. Krajnc auf 0.46 bis 0.50 %.

³⁾ K. H. Meyer, M. Wertheim u. P. Bernfeld, Helv. chim. Acta **23**, 865 [1940]; K. H. Meyer, Naturwiss. **25**, 397 [1940].

H. Staudinger und E. Husemann⁴⁾ haben zuerst darauf hingewiesen, daß sich Stärke und ihre Derivate in ihren viscosimetrischen Eigenschaften erheblich von Cellulose unterscheiden, indem Stärkelösungen trotz des osmotrisch bestimmten hohen Teilchengewichtes verhältnismäßig niedere Viscositäten aufweisen. H. Staudinger erklärt diese Erscheinung durch die Annahme von Kettenverzweigungen in der Stärke, wodurch sich die Form der Stärkemoleküle der einer Kugel nähert.

Vergleicht man die Viscositätskonstanten $[\eta]$ der untersuchten Präparate miteinander, so ergeben sich für Totalstärke und die Stärkekomponenten sehr erhebliche Unterschiede. Aus den Bestimmungen von Hess und Mitarbeitern ergibt sich für Amyloamylose (Amylose) eine wesentlich höhere Viscositätskonstante $[\eta]$ als für Erythroamylose (Amylopektin). Berücksichtigt man das Mengenverhältnis der beiden Komponenten (Amyloamylose: Erythroamylose = 1:4 bis 1:5), dann erscheinen die gefundenen Werte in befriedigender Übereinstimmung mit den von H. Staudinger angegebenen Viscositätswerten für Totalstärke. Auch der von K. H. Meyer und Mitarbeitern bestimmte viscosimetrische Wert für Amylosemethylat stimmt gut mit den Werten von Hess und Krajnc überein. Dagegen ist die Einordnung des Viscositätswertes für Amylopektin von K. H. Meyer weniger befriedigend. Der aufgezeigte Unterschied in den Eigenschaften der beiden Stärkekomponenten wird durch Endgruppengehalt und osmotischen Druck bestätigt.

Die sich aus dem osmotischen Druck ergebenden Polymerisationsgrade übersteigen bei Amyloamylose den sich aus dem Endgruppengehalt ergebenden Polymerisationsgrad von Hess und Krajnc um etwa das 3-fache, bei Erythroamylose um etwa das 20-fache. Das Verhalten kann durch die Annahme erklärt werden, daß in der Stärke und ihren Komponenten im Sinne von Staudinger Kettenverzweigungen vorliegen.

K. H. Meyer und Mitarbeiter finden für Amylose eine weitgehende Übereinstimmung für den aus dem osmotischen Druck ermittelten Polymerisationsgrad mit dem aus dem Endgruppengehalt ermittelten und folgern daraus für die Konstitution der Amylose eine unverzweigte Kette. Der experimentelle Befund von K. H. Meyer bei Amylose steht mit den von Hess und Krajnc gemachten Beobachtungen in Widerspruch, die bei einem osmotisch⁵⁾ ermittelten Polymerisationsgrad von 650 einen Polymerisationsgrad aus dem EG von durchschnittlich 238 fanden, also fast 3-mal mehr Endgruppe als einer normalen Kette entspricht. Auf Grund der Versuche von Hess und Krajnc müßte dann auch für Amylose Kettenverzweigung, allerdings in einem geringeren Maße als für Erythroamylose, angenommen werden.

Daß die Annahme K. H. Meyers einer unverzweigten Kette für Amylose nicht sehr wahrscheinlich ist, geht unzweifelhaft aus dem Vergleich der Viscositäten von Amylose und Cellulose hervor. Die Viscosität einer der Cellulosekette entsprechenden unverzweigten Stärkekette müßte etwa 4- bis 5-mal größer sein als für die Viscosität der Cellulose gefunden wird, denn es ist nicht einzusehen, daß sich eine Stärkekette hinsichtlich ihres Verhaltens in Lösung grundsätzlich anders verhalten sollte als eine Cellulosekette, wenn

⁴⁾ A. 527, 195 [1937].

⁵⁾ M. Samec, Kolloid-Beih. 51, 383, 430 [1940].

Vergleich von Endgruppengehalt (EG), Polymerisationsgrad aus osmot. Druck (P_{osm})

Nr.	Substanz	% OCH ₃	P_{osm}	% I:G (Tetra- methyl- glucose)	P_{EG}	c in g/100 ccm
Kartoffelstärke						
1	Amyloamylose	42.8	} 650 ⁶⁾	0.46 ₇	247	0.8648
2	Amyloamylose	43.0		0.50 ₃	229	1.009
3	Erythroamylose (Amylopekt.)	40.2	} 1940 ⁷⁾	5.01	23	1.194
4	Erythroamylose (Amylopekt.)	39.5		4.94	23	1.095
5	Totalstärke	41.6	—	4.39 ⁸⁾	26	0.672
6	Totalstärke	45.5 ₅	—	3.99	29	1.562
7	Totalstärke	28.6 ₈	590	—	—	0.5
8	Totalstärke	23.2 ₆	200	—	—	0.5
Maisstärke						
9	Amylose	42.2	300	0.32	362	0.5
10	Amylopektin	41.5	1300	3.7	31	—
11	Amylopektin	43.0	—	3.5	33	1
12	Totalstärke	41.5	—	3.5	33	1

sich beide Molekülketten nur durch die Konfiguration an den glucosidischen 1.4-Bindungen unterscheiden.

In der Tafel sind auch die K_m -Werte verschiedener Stärkepräparate wiedergegeben, die gemäß den vorangehenden Ausführungen erhebliche Unterschiede aufweisen. Außerdem sind die Werte für den Polymerisationsgrad unter Verwendung der von Staudinger angegebenen K_m -Konstante 0.5×10^{-4} wiedergegeben⁹⁾.

Von verschiedenen Seiten ist schon darauf hingewiesen worden¹⁰⁾, daß Viscosität und EG bei Stärkepräparaten weitgehend unabhängig voneinander sind. Aus den in der Tafel angegebenen Versuchen geht hervor, wie außerordentlich groß der Unterschied der Viscosität bei praktisch gleichem EG sein kann. Präparat Nr. 5, das aus Stärke durch einmalige Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge hervorgegangen ist, zeigt bei gleichem EG eine 20-mal höhere Viscosität als Präparat Nr. 6, das durch mehrmalige Nachmethylierung mit Jodmethyl und Silberoxyd gewonnen wurde. Diese Erscheinung ist auch wiederholt bei Cellulose beobachtet¹¹⁾ und von K. Hess und E. Steurer¹²⁾ durch Öffnung von Vernetzungsbrücken erklärt worden. Es liegt nahe, die Erscheinung bei der Stärke ebenfalls durch Annahme von Vernetzungsbrücken nach Art des bei Cellulose gegebenen Schemas zu er-

⁶⁾ M. Samec, Kolloid.-Beih. **51**, 430 [1940].

⁷⁾ M. Samec, l. c., S. 384.

⁸⁾ In B. **73**, 976, 1. Absatz [1940] bezieht sich 3.8% auf Trimethylglucose.

⁹⁾ Die in B. **73**, 979, Tafel 3 [1940] wiedergegebenen Werte für $P_{[\eta]}$ sind irrtümlich mit $K_m = 5 \times 10^{-4}$ statt 0.5×10^{-4} berechnet worden.

¹⁰⁾ K. Hess u. K.-H. Lung, B. **71**, 823 [1938]; D. K. Baird, W. N. Haworth u. E. L. Hirst, Journ. chem. Soc. London **1935**, 1201; W. N. Haworth, Monatsh. Chem. **69**, 314 [1936]; K. Freudenberg, H. Boppel u. M. Meyer-Delius, Naturwiss. **26**, 123 [1938]; K. Freudenberg u. H. Boppel, B. **71**, 2506 [1938].

¹¹⁾ Z. B. auch K. Freudenberg u. E. Plankenhorn, Naturwiss. **26**, 124 [1938].

¹²⁾ B. **73**, 671 [1940].

und Viscosität $[\eta]^{13}$ bei Kartoffelstärke und Maisstärke (Totalstärke und Komponenten).

η_{rel}	$\frac{\eta_{\text{spec}}}{c}$	$[\eta]$	$K_m \cdot 10^{-4}$ (CHCl_3)	$P[\eta]$ ($K_m = 0.5 \cdot 10^{-4}$)	Autoren	Nr.
2.385	1.602	1.58 ₅	1.7	2130	K. Hess u. B. Kranjc ¹⁴⁾	1
3.721	2.697	2.10 ₈	2.2	2830		2
1.911	0.763	0.842	0.29	1130		3
1.970	0.886	0.962	0.33	1290		4
7.71	1.00	2.30	—	3090	K. Hess u. K.-H. Lung ¹⁵⁾	5
1.128	0.820	0.116	—	155	K. Hess, H. A. Schulze u. B. Krajnc ¹⁶⁾	6
1.138	0.276	0.389	0.45	528	H. Staudinger u. E. Husemann ¹⁷⁾	7
1.052	0.104	0.153	0.51	194		8
1.40	0.80	1.027	2.3	1370	K. H. Meyer, M. Wertheim u. P. Bernfeld ¹⁸⁾	9
—	—	—	—	—		10
6.6	5.6	3.18	1.6	4260		11
6.9	5.9	3.25	—	4360		12

klären, wobei allerdings die Möglichkeit einer Teilchenverkleinerung durch Lösen von Nebervalenzen¹⁹⁾ bei der Stärke noch nicht ausgeschlossen werden kann.

Wenn auch das in der Tafel zusammengestellte, bisher bei Stärke vorliegende Versuchsmaterial geeignet ist, neue für das Konstitutionsproblem wichtige Zusammenhänge aufzuzeigen, so kann es doch nach mehreren Richtungen hin noch nicht befriedigen. Hier sei zunächst auf die trotz der qualitativen Übereinstimmung bestehenden quantitativen Unterschiede in den Ergebnissen der Endgruppenbestimmung von K. H. Meyer nach der Methode von W. N. Haworth einerseits und den hiesigen Bestimmungen andererseits hingewiesen, die außerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens liegen. Das für Amyloamylose und Erythroamylose aus den Endgruppenwerten von Hess und Krajnc errechnete Verhältnis für die beiden Komponenten in der Stärke steht größenordnungsmäßig in Übereinstimmung mit dem präparativ bestimmten Mischungsverhältnis der beiden Komponenten (aus den Endgruppenggehalten errechnen sich 26% Amylose in der Stärke), während sich hierfür aus den von K. H. Meyer angegebenen Werten keine Anhaltspunkte ergeben. Auch scheinen infolge der teilweisen Durchlässigkeit der für die osmometrischen Messungen verwendeten Membrane die bisher angegebenen Werte für die Teilchengewichte noch nicht hinreichend exakt zu sein, um die aufgezeigten Zusammenhänge mit Sicherheit zu begründen.

¹³⁾ $[\eta] = 8/c \left(\sqrt[3]{\eta_{\text{rel}}} - 1 \right)$; c in g/100 g.

¹⁴⁾ B. **73**, 976 [1940].

¹⁵⁾ B. **71**, 818/819 [1938].

¹⁶⁾ B. **73**, 1069 [1940]. ¹⁷⁾ A. **527**, 217 [1937].

¹⁸⁾ Helv. chim. Acta **23**, 866 [1940].

¹⁹⁾ K. Hess u. K.-H. Lung, l. c., S. 823.