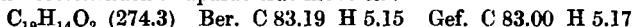


(Temp. 19.6°) und wie vorstehend aufgearbeitet. Aus Methanol feine, grünlichgelbe Stäbchen vom Schmp. 190.5°; Ausb. 0.55 g (20% d. Th.). Die Verbindung gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung.



Die 4-Stellung des Cinnamoylrestes wurde durch Synthese bewiesen. Hierzu wurden 5 g 4-Acetyl-naphthol-(1) und 3 g Benzaldehyd in 50 g Alkohol gelöst und 20 g wäbr. 50-proz. Natronlauge hinzugegeben. Es wurde auf dem siedenden Wasserbade 1 Stde. erhitzt, wobei sich die Lösung rot färbte; danach wurde in viel kaltes Wasser eingegossen und von einem roten Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei das 4-Cinnamoyl-naphthol-(1) gelb ausfiel (Rohausb. 6.1 g). Aus Methanol grünlichgelbe Stäbchen vom Schmp. 190.5°. Eine Schmelzpunktserniedrigung mit dem vorstehenden Präparat trat nicht ein.



Das 4-Cinnamoyl-naphthol-(1) gibt mit Kalilauge, Natronlauge und Bariumhydroxyd tiefrote Lösungen; die Alkalosalze sind ebenfalls rot. Mit Eisen(III)-chlorid entsteht keine Färbung.

### C) Umlagerungen ohne Lösungsmittel

Methodisch wurde an den bewährten Vorschriften von K. W. Rosenmund und W. Schnurr<sup>2)</sup> oder von K. v. Auwers<sup>12)</sup> nichts geändert.

Bei den Umlagerungen mit Eisen(III)-chlorid sind aber die dort beschriebenen Aufarbeitungsmethoden ungeeignet, da als Reaktionsprodukt ein Harz anfällt, das sich selbst in siedendem Äther nur wenig löst. Es wurde daher so verfahren, daß das Harz mit Seesand verrieben und im Soxhlet-Apparat innerhalb 6–8 Stunden mit Äther extrahiert wurde. Danach wurde mit 6–8-proz. Natronlauge extrahiert und wie vorstehend beschrieben weiter aufgearbeitet.

## 102. Kurt H. Meyer † und Chen-Piao Feng: Über Hemiacetale des Chlorals mit Amylose\*)\*\*)\*)

[Laboratoires de Chimie organique et inorganique de l'Université de Genève]

(Eingegangen am 22. März 1952)

Die durch Addition von Chloral an Amylose gebildeten Hemiacetale werden untersucht. Ihre Löslichkeit und der Farnton ihrer Reaktion mit Jod hängt von dem Prozentsatz der Glucosereste ab, die mit Chloral verbunden sind.

Vor einiger Zeit berichteten wir<sup>1)</sup> über eine Verbindung der Cellulose mit Chloral, die den bekannten Hemiacetalen aus Chloral und Alkohol zugesellen ist. Die Verbindung entsteht bei Einwirkung einer Mischung von Chloral und Pyridin auf umgefallte Cellulose; diese löst sich im Reaktionsgemisch auf.

Wir berichten im folgenden über die entsprechende Verbindung aus Chloral und dem von uns 1940 beschriebenen unverzweigten Polysaccharid der Stärke<sup>2)</sup>.

<sup>12)</sup> Z. B. K. von Auwers u. W. Mauss, B. 61, 293 [1928].

\*) Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zum 75. Geburtstag gewidmet.

\*\*) Zu unserem großen Bedauern erfuhren wir, daß Herr Professor K. H. Meyer wenige Wochen nach Eingang seines Beitrags am 14. April 1952 gestorben ist.

Die Redaktion.

<sup>1)</sup> K. H. Meyer, M. Studer u. A. J. A. van der Wyk, Monatsh. Chem. 81, 151 [1950]. <sup>2)</sup> K. H. Meyer, Naturwiss. 28, 397 [1940].

Wir schlugen vor, dieses 1,4-Polyglucan mit dem bisher im anderen Sinne gebrauchten Namen „Amylose“ zu bezeichnen.

Die Tatsache, daß Chloralhydrat auf Stärke einwirkt, ist schon lange bekannt. So berichtet E. Schaeer<sup>3)</sup>, daß die Verquellungstemperatur der Stärke in Wasser durch Zusatz von Chloralhydrat erniedrigt wird. Wir selbst zeigten<sup>4)</sup>, daß sich Stärke in hochprozentigem Chloralhydrat auflöst und man wäßrige Chloral-Lösungen zur fraktionierten Auflösung der Stärkepolysaccharide verwenden kann.

Das dabei entstehende Acetal ist in neutraler Lösung ziemlich beständig, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht. Wird eine verdünnte Lösung von Amylose in einer Mischung von 20 g Wasser und 80 g Chloralhydrat mit Eiswasser stark verdünnt, so färbt sich die Lösung, wie schon von R. Mauch<sup>5)</sup> an Lösungen von Stärke beobachtet hat, bei Zusatz von Jod zunächst nicht. Allmählich aber färbt sie sich und durchläuft nun im umgekehrten Sinne die Farben, die beim  $\alpha$ -amylatischen Abbau der Stärke auftreten: von Rötlichbraun über Rotviolett, Violett zum reinen Blau. Die Rückverwandlung in die blau färbende Amylose tritt sehr rasch ein, falls Säure oder Alkali zugesetzt und neutralisiert wird. Auch Kochen führt rasch zum Zerfall der Verbindung. Es sind dieselben Mittel, die die Mutarotation der Zucker katalysieren, bei der ebenfalls Halbacetalbindungen vorübergehend zerfallen.

Die gleiche Farbenskala erhält man, wenn man Amylose mit Chloral-Wasser-Mischungen mit absteigendem Gehalt an Chloral ins Gleichgewicht bringt, dann mit Eiswasser verdünnt und sofort Jod zusetzt. Das Verhältnis der mit Chloralhydrat verbundenen Glucose-Reste zu der Gesamtzahl der Reste hängt naturgemäß von der Konzentration des Chloralhydrats ab, nach:

$$\frac{[C_6H_{10}O_3] \cdot [C_2H_3O_2Cl_s]}{[Acetal] \cdot [H_2O]} = K.$$

Nun ließ sich zeigen, daß der Farbton der Reaktion mit Jod bei Amylose von dem mittleren Polymerisationsgrad (DP) der Ketten und bei Amylopektin vom DP der unverzweigten Kettenstücke abhängt<sup>6)</sup>. P. Bernfeld und M. Fuld<sup>7)</sup> haben folgende Beziehung angegeben:

DP 30: blau, DP 15–20: blauviolett, DP 8–12: purpur, DP 4–6: keine Reaktion wahrnehmbar. Man kann wohl mit Recht annehmen, daß die an die Amyloseketten angelagerten Chloral-Reste wie Zweigstellen wirken, die die Amylosekette unterbrechen, und kann daher aus der Farbnuance die Zusammensetzung der Verbindung abschätzen.

Die Abhängigkeit des Farbtons bzw. der DP der ungestörten Ketten und damit der ungefähren Zusammensetzung der Verbindung von dem Verhältnis Chloralhydrat-Wasser ist im folgenden (s. S. 592) wiedergegeben.

<sup>3)</sup> Pharmaz. Centralhalle 87, 540 [1896].

<sup>4)</sup> K. H. Meyer, W. Brentano u. P. Bernfeld, Helv. chim. Acta 23, 845 [1940].

<sup>5)</sup> Arch. Pharmaz. 240, 166 [1902].

<sup>6)</sup> K. H. Meyer u. P. Bernfeld, Helv. chim. Acta 24, 389 [1941].

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta 31, 1423 [1948], 31, 1420 [1948]; vergl. auch M. Swanson, Journ. biol. Chem. 172, 825 [1948].

% $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$	Farbton	Glucose-Reste je $\text{Cl}_3\text{C}\cdot\text{CHO}$ im Acetal	K
10	blau	>30	>0.3
20	blauviolett	20	0.5
30	violett	12	0.5
40	purpur	10	0.7
50	braunrot	8	0.8
66.6	schwachbraun	4	0.7
80	—	2.5	0.7

Die letzte Zahl (1 Chloral auf 2.5 Glucose-Reste) ist durch Analyse des Acetals (19% Cl) erhalten worden. Es wird dargestellt durch Erwärmen von 0.1 g Amylose in 2 ccm 80-proz. Chloralhydrat, Abkühlen und Ausfällen mit Eis und Auswaschen mit Eiswasser, Gefrieren durch Tiefkühlung und Verdampfen des Eises i. Vakuum. Dieses Produkt quillt in wasserfreiem Chloral und nimmt langsam die theoretische Menge desselben auf; beim Abdampfen hinterbleibt das Acetal, das 34.6% Cl enthält.

Das Acetal löst sich in Pyridin auf; die konz. Lösungen ziehen Fäden, ähnlich wie Amylosetriacetat<sup>8</sup>). Die eigenartige Molekülform der Amylose, deren Lösungen keine Fäden ziehen und keine festen Filme geben, ist also hier nicht mehr vorhanden.

Berechnet man aus obiger Gleichung die Konstante K, so findet man Werte um 0.7 (vergl. die Tafel); sie zeigen, daß die Verwandtschaft des Chlorals zu den Glucose-Resten größer ist als zu Wasser.

Für die chromatographische Untersuchung der Stärkepolysaccharide hat die Acetalbildung dadurch Interesse, daß man durch sie die Löslichkeit der Amylose und auch der andern Stärkepolysaccharide beeinflussen und die lästige Retrogradation aufheben kann. Durch Papierchromatographie einer Totalamylose (erhalten nach Schoch<sup>9</sup>) durch Ausfällen einer Lösung der Polysaccharide mit Butanol) erhielten wir zwei deutliche Gruppen: eine schneller wandernde, die der Amylose A<sub>1</sub> mit DP 50–200 entspricht, und eine langsamer wandernde Amylose A<sub>2</sub>, von DP 500–1000.

<sup>8</sup>) R. L. Whistler u. N. C. Schieltz, Journ. Amer. chem. Soc. **65**, 1436 [1943]; P. Zuppinger, Thèse, Genf 1948.

<sup>9</sup>) Th. J. Schoch, Cereal Chem. **18**, 121 [1941].