

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_6O_7$ .

Procente: N 27.8.

Gef. » » 27.6.

Nach der Analyse und der Aehnlichkeit mit dem Guanidinpikrat kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Product das Salz des Methylguanidins ist, obschon der Schmelzpunkt des Pikrats von Brieger etwas niedriger (bei 192°) angegeben ist.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Georg Giebe aufs Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

#### 428. Wiktor Syniewski: Ueber die lösliche Stärke.

(Eingegang. am 16. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die unter obigem Titel im 14. Hefte dieser Berichte (S. 2108) erschienene Arbeit von A. Wróblewski nöthigt mich zur Veröffentlichung der Resultate, welche ich bei meinen Arbeiten über lösliche Stärke erhalten habe. Hierzu sehe ich mich umsomehr veranlasst, da ich die lösliche Stärke mittelst einer ganz anderen Methode erhalte, beinahe theoretische Ausbeuten hierbei erziele und meine Resultate auch etwas mehr Licht auf die Natur der löslichen Stärke werfen und gewisse Widersprüche in den Beobachtungen bisheriger Forscher, die auch über lösliche Stärke gearbeitet haben, erklären. W. Nägeli, Jaquelin, Pfeifer und Tollens, Zulkowski, Kantorowicz und Neustadt haben mit einer im warmen oder heissen Wasser löslichen Stärke gearbeitet. A. Wróblewski giebt an, dass seine Stärke sich bis zu 4 pCt. in Wasser löst, vermuthlich in kaltem, da er dies nicht genau angiebt; diese Stärke reducirt nicht Fehling'sche Lösung und giebt mit Jod eine rein blaue Färbung. Ueber weitere charakteristische Merkmale dieses Körpers macht Wróblewski keine Angaben; er führt nur seine Meinung an, dass »lösliche Stärke nichts anderes ist als ein Product der Hydrolyse der Stärke, das erste Dextrin«.

Zur Gewinnung der löslichen Stärke habe ich nachstehendes Verfahren beobachtet: 50 g käuflichen Natriumsuperoxyds wurden vorsichtig und portionenweise in 500 g Wasser, das gut gekühlt wurde, eingetragen. In obige Lösung wurden 50 g Kartoffelstärke, mit 500 g Wasser angerührt, hineingebracht. Die hierbei entstandene Gallerte, welche mit Gasbläschen durchsetzt war, wurde sammt dem Kolben in kaltes Wasser gestellt und von Zeit zu Zeit gerührt. Nach einer

Stunde wurde die Masse vollkommen flüssig, die Gasblasen, die sich sehr reichlich entwickelt haben, bilden jetzt auf der Oberfläche der Flüssigkeit einen Schaum. Durch eine Reihe besonderer, auf der Polarisation beruhender Versuche, habe ich festgestellt, dass eine einstündige Einwirkung der auf einander reagirenden Körper vollkommen genügt und dass eine längere Einwirkung hierbei keinen Zweck hat<sup>1)</sup>. Nach einer Stunde giebt man zur Lösung eine genügende Menge Alkohol von 95° Tr. hinzu, wodurch eine zähe klebrige Masse gefällt und der Ueberschuss der Lauge entfernt wird. Diese Masse wird in kaltem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und dann durch Eintropfenlassen von Essigsäure neutralisirt; an Stelle der Essigsäure kann man auch, wenn zur späteren Fällung nicht zu viel Alkohol verwendet wird, mit derselben Wirkung Salzsäure verwenden. Der aus der neutralen Lösung gefällte Körper wird neuerdings in Wasser gelöst und unter Abkühlung angesäuert. Nach mehrmaliger Fällung mit Alkohol und Wiederauflösung erhält man eine Lösung, aus der zuletzt Alkohol einen Körper herausfällt, welcher blos Spuren von Asche enthält<sup>2)</sup>. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Körpers liess man einige Zeit stehen, wobei eine geringe Menge gelblicher Flocken entstand und die über denselben stehende Flüssigkeit vollkommen klar wurde. Aus dieser Lösung wurde die Stärke mit Alkohol von 95° Tr. gefällt, mit Alkohol abgerieben, auf einem Filter gesammelt, mit wasserfreiem Aether vollkommen ausgewaschen und zuletzt im erwärmten Vacuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man einen schneeweissen, amorphen Körper ohne Geruch und Geschmack, welcher bei der Analyse ergab:

Gef. Procente: C 42.90, 42.76; H 6.56, 6.59.

Diese Zahlen können einer Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} = 3C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$  oder einem Vielfachen derselben entsprechen, welche für C = 42.85 und H = 6.34 pCt. verlangen. Die Molekulargrösse dieses Körpers werde ich später zu bestimmen versuchen.

Der von mir erhaltene Körper ist in kaltem Wasser leicht löslich. Stärkere als etwas über 12.5 procentige Lösungen konnte ich bei gewöhnlicher Temperatur nicht erhalten. In der Wärme scheint er sich in Wasser in jedem Verhältnisse zu lösen. Die wässrigen Lösungen werden von Jod vollkommen rein blau gefärbt und, auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt, nicht verändert; sie zeigen nach der Abkühlung und Hinzugabe von Jod immer reine

<sup>1)</sup> Anders verhält sich die Sache, wenn wir die alkalische Lösung nach einer Stunde kochen, dann ist die Reaction tiefergehend und aus einer dergartig behandelten Lösung abgeschiedene Stärke zeigt bereits mit Jod eine violet-blaue Färbung.

<sup>2)</sup> Die lösliche Stärke von Wróblewski enthielt 0.92 pCt. Asche.

und intensiv blaue Färbungen. Der Körper reducirt nicht Fehling'sche Lösung; die wässrigen Lösungen drehen das polarisirte Licht nach rechts, jedoch verändert sich die spezifische Drehung mit der Concentration, wie dies die von mir erhaltenen Resultate zeigen.

Procentgehalt der Lösung	Spec. Gewicht der Lösung bei 20°	Spec. Drehung bei 20° [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
2.50570	1.007739	182.66°
3.74254	1.012601	184.13
4.53320	1.015690	185.72
5.79170	1.020605	186.45
10.15720	1.038620	188.31
12.59520	1.049080	189.51

Ich bemerke ausdrücklich, dass obige Zahlen nicht als endgültig feststehende angesehen werden können, da ich die Anzahl der Versuche nicht als hierzu genügend ansehen kann und ich auch bei meinen Versuchen, die im Juli d. J. angestellt wurden, die Temperatur von 20° während der Dauer eines Versuches im Rohre längere Zeit nicht halten konnte, da ich über ein Polarimeter mit Kühlvorrichtung nicht verfügte. Demnächst werde ich meine diesbezüglichen Versuche wiederholen und erweitern.

Im Allgemeinen jedoch lässt sich aus den oben angeführten Zahlen sehr gut ersehen, in wie weiten Grenzen sich die spezifische Drehung mit der Concentration ändern kann, und dass die spezifische Drehung mit der Abnahme der Concentration der Lösungen auch abnimmt. Nur ist das Verhältniss der Abnahme der Drehung bei verdünnteren Lösungen grösser, als bei den mehr concentrirten, was man leicht ersehen kann, wenn man sich aus den obigen Zahlen die betreffende Curve construirt.

In dieser Eigenschaft der löslichen Stärke wird wohl der Grund für die Divergenz der bisherigen<sup>1)</sup> Angaben für [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> von Nägeli 175—177°, Brown und Morris 186.8°, Brown und Heron 195°, A. Mayer 193.4° für Amylodextrin und 198.1° für Amylose), der löslichen Stärke oder auch des von derselben nicht genau unterschiedenen Amylodextrins zu suchen sein, wobei vielleicht auch die fragliche Reinheit der betreffenden Präparate eine bedeutende Rolle mitgespielt haben mag. Endlich muss ich bemerken, dass die Ausbeute der löslichen Stärke bei meiner Darstellungsmethode ca. 90 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt. Der Verlust von 10 pCt. ist ein bloß mechanischer, da, wie man sich mit der Polarisationsmethode überzeugen

<sup>1)</sup> B. Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, Breslau 1888, und Moritz und Morris, Handbuch der Brauwissenschaft, Berlin 1893.

kann, die unlösliche Stärke der Kartoffel in lösliche vollkommen quantitativ übergeführt wird. Ich glaube auch, dass man auf die oben angeführten Beobachtungen eine gute Methode der Stärkebestimmung durch Polarisation wird aufbauen können.

Weitere Versuche über die von mir erhaltene lösliche Stärke sind im Gange.

Lemberg, techn. Hochschule.

Laboratorium des Prof. Br. Pawlewski.

#### 429. Albert Edinger: Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf aromatische Amine.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Wie ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt habe, entsteht bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin neben chlorirten Producten eine eigenartige schwefelhaltige Verbindung (Thiochinanthren), deren einfachste empirische Formel  $C_9H_5NS$  wäre. Die schon damals sich aufdrängende Vermuthung, welche die verdoppelte Formel  $C_{18}H_{10}N_2S_2$  annehmen liess, hat nunmehr ihre Bestätigung gefunden.

Eine nach der Baumann-Fromm'schen<sup>2)</sup> Methode (Lösungsmittel Naphtalin) ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab die Zahl 314, berechnet wird für  $C_{18}H_{10}N_2S_2$  : 318.

Eine Reihe weiterer Versuche haben abermals bestätigt, dass die genannte Schwefelverbindung ausserordentlich beständig gegen Oxydations- und Reductions-Mittel ist, dass sie sich im Vacuum unzersetzt sublimiren lässt und beim Destilliren mit Kupferpulver nicht entschweifelt wird. Daraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass im Thiochinanthren der Schwefel in einem anthracenartigen Ringe steht, und ferner, da beim Zerstören der Schwefelbase mit Salpetersäure im Rohr Pyridin-Mono- und Dicarbonsäure entstehen, also der Angriffspunkt der Reaction im sogen. Benzolkern liegt, dass dem Körper die Constitution:



zukommt.

Die genannte Verbindung ist ferner auf ihre physiologischen Eigenschaften von Hrn. Dr. Treupel untersucht worden. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Einführung der beiden Schwefelatome in den Chinolinkern diesem seine giftigen Eigenschaften voll-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 54, 310; diese Berichte 29, 2456.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1431.