

Stärke-Abbau optimale Wasserstoff-ionen-Konzentration eingestellt, für die Maltase auf das Optimum der Maltose-Spaltung. Titrationen mit je 10 ccm.

Während also in unsern Versuchen Malz sehr energisch und Pankreatin beträchtlich angreift, ist die spaltende Kraft des Speichels sehr gering; Hefe-Maltase und Emulsin hydrolysieren nicht. Die Produkte aus α -Tetraamylose und aus β -Hexaamylose zeigen ein völlig übereinstimmendes Verhalten gegenüber Fermenten.

H. Gegenprobe mit Glucose: 3 g Glucose wurden genau in der oben-erwähnten Weise mit Salzsäure behandelt. Wir kamen zu einem alkohol-unlöslichen Produkt in einer Ausbeute von 1.4 g = 45%. Es ist aber von der Amylobiose völlig verschieden.

Reduktionskraft: 30 mg entsprechen 31.4 mg Cu = 95% von Maltose.

Drehung. 30 mg in 10 ccm Wasser: $\alpha = +0.38^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +126.7^\circ$.

Einwirkung von Emulsin. 50 ccm 0.4-proz. Lösung + 10 mg Emulsin bei 37°; pH = 5.0. Titrationen mit je 10 ccm:

0	24	48	72	Stdn.
41.8	49.3	52.4	53.1	mg Cu
—	ca. 20%	ca. 25%	ca. 28%	Spaltung

Der Körper gibt ein in warmem Wasser leicht lösliches Osazon. Er zeigt also eine gewisse, wenn auch nicht völlige Ähnlichkeit mit der Isomaltose von E. Fischer und Armstrong⁹⁾.

Der Rockefeller Foundation, die uns bei unseren Versuchen unterstützte, sprechen wir unseren Dank aus.

178. Hans Pringsheim und Kurt Wolfsohn: Über den verschiedenen Aufbau der beiden Stärke-Bestandteile. (Beiträge zur Chemie der Stärke, X. 1).)

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

(Eingegangen am 4. April 1924.)

Schon im Laufe der letzten beiden Jahre ist die Auffassung vertreten worden²⁾, daß im Elementarkörper der Inhaltssubstanz der Stärke ein Disaccharid und in dem der Hüllsubstanz ein Trisaccharid enthalten sind. Diese Schlußfolgerung wurde aus der Beziehung der α -Polyamylosen zur Amylose und der β -Polyamylosen zum Amylopektin gezogen. Wir sind jetzt in der Lage, hierfür zwei voneinander unabhängige experimentelle Beweise zu erbringen, die deshalb unwiderlegbar erscheinen, weil die Wege, welche uns von den beiden Stärke-Bestandteilen zu den für die Molekulargewichts-Bestimmung verwandten Umwandlungsprodukten führten, in beiden Fällen die gleichen waren.

Als im Jahre 1913 durch Acetylierung löslicher Stärke ein Trisaccharid gewonnen werden konnte³⁾, ließ sich daraus der Schluß ziehen, daß dem Molekül der Stärke drei glucosidisch verkettete Traubenzucker-Reste zugrunde lägen. Diese Auffassung hat in neuerer Zeit eine wesentliche Stütze durch Pictet⁴⁾ erfahren, der die Stärke durch län-

⁹⁾ Proc. Roy. Soc. B, 76, 592 [1905].

¹⁾ IX.: B. 57, 884 [1924].

²⁾ H. Pringsheim und Goldstein, B. 55, 1446 [1922]; H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl. 1923, S. 210.

³⁾ H. Pringsheim und Eißler, B. 46, 2959 [1913].

⁴⁾ H. Pictet und Jahn, Helv. 5, 640 [1922].

geres Erhitzen in Glycerin auf 200—210° zu einem Trisaccharid, dem Trihexosan, depolymerisiert hat. Bei diesen beiden Versuchsrichtungen konnte nicht genügend berücksichtigt werden, daß die Inhaltssubstanz im Vergleich zur Hüllsubstanz nur einen verhältnismäßig geringen Teil des Stärkekorns ausmacht. Wir wissen jetzt durch die Arbeiten von Samec⁵⁾, daß im Gegensatz zu früheren Anschauungen in der Stärke nur 17% Amylose und 83% Amylopektin enthalten sind.

Unter diesen Umständen war die Beimengung des geringen Prozentsatzes eines aus der Amylose stammenden, aus zwei Glucose-Resten bestehenden Umwandlungsproduktes neben dem aus dem Amylopektin hervorgegangenen, aus drei Traubenzucker-Resten aufgebauten Depolymerisat bei der Molekulargewichts-Bestimmung nicht gut erkennbar, besonders, wenn man berücksichtigt, daß gerade das erstere bei den verschiedenen Reinigungsverfahren in Verlust geraten sein kann. Es schien deshalb angezeigt, die beiden vorgenannten Abbaureaktionen auf die getrennten Stärke-Bestandteile anzuwenden. Durch die kürzlich bekanntgegebene Methode von Ling⁶⁾ wurden wir in Stand gesetzt, uns genügende Mengen von Amylose und Amylopektin in verlässlichem Reinheitszustande zu beschaffen.

So gelangten wir bei der Acetylierung der Amylose und des Amylopektins mit Schwefelsäure als Katalysator zu zwei Acetaten, von denen das erstere durch die Molekulargewichts-Bestimmung als das Acetat eines Disaccharides und das zweite als das Acetat eines Trisaccharides erkannt wurde. Die Depolymerisation des Amylopektins nach der Pictetschen Methode ließ sich analog zu der der Stärke, die wir unter Bestätigung der Pictetschen Resultate durchführten, erreichen, während die der Amylose zuerst Schwierigkeiten bereitete. Sie wurden überwunden, als wir auf den Gedanken kamen, eine geringe Menge Phosphorsäure, wie sie im Moleküle des Amylopektins enthalten ist, dem Glycerin zuzusetzen. So ist es uns gelungen, aus dem Amylopektin ein Trihexosan von einer um etwa 3° höheren Drehung als dem aus Stärke gewonnenen, und aus der Amylose ein Dihexosan von einer um 7° niedrigeren Drehung zu gewinnen, wodurch angezeigt wird, daß dem Stärke-Depolymerisat etwas Dihexosan beigemischt ist.

Die beiden von uns angewandten Methoden, das Acetylieren und das Erhitzen in Glycerin, sind so verschieden, die Prüfung der Ergebnisse, einmal die Molekulargewichts-Bestimmung der Acetate, ausgeführt in Phenol als Lösungsmittel, das andere Mal die der Hexosane durch Kryoskopie in Wasser, sind so unabhängig voneinander, daß der von uns gezogene Schluß kaum zu widerlegen sein dürfte: In dem Elementarkörper der Amylose müssen demnach mindestens zwei, in dem des Amylopektins mindestens drei glucosidisch verkettete Traubenzucker-Reste enthalten sein.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Amylopektin und Amylose.

Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Gewinnung der Stärke-Bestandteile von Maquenne und Roux⁷⁾, von Gatin-Gruzewska⁸⁾, wie die von Samec und von Hoeffft⁵⁾ sind für die Beschaffung größerer

⁵⁾ Samec und von Hoeffft, Kolloidchem. Beihefte 5, 141 [1913].

⁶⁾ Ling und Nanji, Soc. 123, 2666 [1923].

⁷⁾ C. r. 140, 1303 [1905]. ⁸⁾ C. r. 146, 540 [1908].

Mengen Amylopektin und Amylose entweder zu unvollkommen oder zu umständlich. Wir paßten die von Ling und Nanji⁶⁾ angegebenen Methoden, in denen wir einen großen Fortschritt sehen, unserem Zweck an, der darauf hinausging, möglichst einfach reine Ausgangsmaterialien zu gewinnen. Die Grundlage für den Arbeitsgang ist das Ausfrieren von 5-proz. Stärkekleister bei -10° während 12 Stdn., wobei sich nach den Angaben von Ling das Amylopektin in eine watte-artige Masse verwandelt, welche durch Auswaschen mit Wasser von 60° von der Hauptmenge der Amylose befreit werden kann. Durch Eindampfen dieser Waschwässer im Vakuum läßt sich eine konz. Amylose-Lösung gewinnen, aus der wir die Amylose durch Fällung mit Alkohol als weißes Pulver niederschlugen. Wir erhielten ca. 14% Amylose, berechnet auf absolut trockne Stärke.

Da aus dem Amylopektin, infolge der Rückverwandlung in den Gallertzustand bei 60° , die letzten Reste von Amylose nicht zu entfernen waren, brachten wir sie durch Einwirkung einer mit Alkohol ausgefällten Malz-Amylase, gemäß einem weiteren Vorschlage von Ling zur Gewinnung von Amylopektin, zur Auflösung. Wir arbeiteten nicht wie Ling bei 50° , wobei der Angriff auf das Amylopektin zu energisch erschien, sondern bei Zimmertemperatur. Nach 12 Stdn. war die blaue Jodfärbung der Amylose verschwunden. Man befreit am besten das Amylopektin von der aus der Ferment-Spaltung hervorgegangenen Maltose durch Zentrifugieren und mehrfachen Nachwaschen mit Wasser. Wir erhielten nicht ganz doppelt soviel Amylopektin als Amylose.

Die Trocknung der Stärke-Bestandteile darf für unsere Zwecke nicht in der Wärme, sondern soll durch Einlegen in Alkohol und mehrfache Erneuerung dieses vorgenommen werden, da vermieden werden muß, daß die Substanzen hornartig werden.

Depolymerisation der Stärke-Bestandteile durch Acetylierung.

5g getrocknetes, fein gepulvertes Material wurden mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen; zu der Mischung setzten wir eine eisgekühlte Lösung von 1 ccm Schwefelsäure in 5 ccm Essigsäure-anhydrid. Wir erhitzen das Reaktionsgemisch einmal über freier Flamme bis zum Sieden und gossen die gewonnene Lösung nach dem Abkühlen auf Eis. Die Substanz verwandelte sich bald in einen festen Körper, der nach reichlichem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure mehrfach aus heißem Alkohol umgelöst wurde. Die so gewonnenen weißen Pulver waren in Benzol, Chloroform, Bromoform, Eisessig leicht, in Äther und Petroläther schwer löslich.

Acetat aus Amylopektin.

0.1103 g Sbst.: 0.2010 g CO_2 , 0.0574 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{24}$ (864.38). Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 49.70, H 5.82.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Phenol. $M = K \cdot p/P \cdot \Delta$.

$K = 7200$, $p = 0.1066$, $P = 12$, $\Delta = 0.070$, $M = 913$.

$K = 7200$, $p = 0.2174$, $P = 12$, $\Delta = 0.145$, $M = 899$.

$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_{24}$. Ber. $M = 864.38$.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Acetylen-tetrachlorid bei $t = 20^{\circ}$. $[\alpha]_D^{20} = v \cdot a/p$.

$v = 5$, $a = 1.93$, $p = 0.0672$, $[\alpha]_D^{20} = 143.6^{\circ}$.

$v = 5$, $a = 3.91$, $p = 0.1356$, $[\alpha]_D^{20} = 144.2^{\circ}$.

Acetat aus Amylose.

0.1385 g Subst.: 0.2538 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₂₄H₃₂O₁₆ (576.26). Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 49.98, H 5.80.

Mol.-Gew. Bestimmung in Phenol. M = K.p/P.Δ.

K = 7200, p = 0.1346, P = 15, Δ = 0.129, M = 501.

K = 7200, p = 0.2628, P = 15, Δ = 0.228, M = 553.

C₂₄H₃₂O₁₆. Ber. M = 576.26.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Acetylen-tetrachlorid bei t = 20°. $[\alpha]_D^{20} = v \cdot a/p$.

v = 5, α = 2.05, p = 0.0718, $[\alpha]_D^{20} = 142.8^\circ$.

v = 5, α = 3.64, p = 0.1278, $[\alpha]_D^{20} = 142.4^\circ$.

Depolymerisation durch Erhitzen in Glycerin.

2.0 g getrocknetes Material wurden in 25 ccm Glycerin suspendiert und im Ölbad unter Umrühren allmählich auf 200—210° erhitzt. Bei der Amylose setzt man nach und nach 3—4 Tropfen einer 20-proz. Phosphorsäure-Lösung dem heißen Gemisch zu und fährt mit dem Erwärmen fort, bis nach ca. 1-stdg. Erhitzen eine entnommene Probe sich mit Jod burgunderrot färbt. Auch beim Amylopektin läßt sich dieses Ziel durch Zusatz geringer Mengen Phosphorsäure schneller erreichen. Das Glycerin wurde nun bei 12—14 mm aus einem Bade von 200° zu ²/₃ abdestilliert, der noch heiße Rückstand in ein Becherglas gegossen, nach dem Erkalten mit Alkohol verrieben und mehrfach mit Alkohol gewaschen. Den gut abgeseugten, pulverigen Niederschlag lösten wir zur Entfernung der letzten Spuren von Glycerin in wenig Wasser, fällten mit Alkohol, wuschen längere Zeit mit Alkohol nach und trockneten schließlich über Schwefelsäure. Die gewonnenen Substanzen stellten weiße, in Wasser leicht lösliche, Fehlingsche Lösung nicht reduzierende und sich mit Jod burgunderrot färbende Pulver dar.

Trihexosan.

0.1446 g Subst.: 0.2352 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

C₁₈H₃₀O₁₅ (486.24). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.36, H 6.31.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Wasser. M = K.p/P.Δ.

K = 1850, p = 0.2650, P = 10, Δ = 0.097, M = 506.

K = 1850, p = 0.3362, P = 10, Δ = 0.122, M = 510.

C₁₈H₃₀O₁₅. Ber. M = 486.24.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei t = 20°. $[\alpha]_D^{20} = v \cdot a/p$.

v = 10, α = 2.00, p = 0.1194, $[\alpha]_D^{20} = 167.5^\circ$.

v = 5, α = 1.52, p = 0.0460, $[\alpha]_D^{20} = 165.2^\circ$.

v = 10, α = 2.58, p = 0.1560, $[\alpha]_D^{20} = 165.4^\circ$.

Dihexosan.

0.1256 g Subst.: 0.2038 g CO₂, 0.0728 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₁₀ (324.16). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.35, H 6.49.

Mol.-Gew.-Bestimmung in Wasser. M = K.p/P.Δ.

K = 1850, p = 0.0916, P = 10, Δ = 0.053, M = 320.

K = 1850, p = 0.1688, P = 10, Δ = 0.095, M = 329.

K = 1850, p = 0.0710, P = 10, Δ = 0.044, M = 299.

K = 1850, p = 0.1052, P = 10, Δ = 0.062, M = 314.

K = 1850, p = 0.1110, P = 10, Δ = 0.062, M = 331.

K = 1850, p = 0.1588, P = 10, Δ = 0.078, M = 372.

C₁₂H₂₀O₁₀. Ber. M = 324.16.

Bestimmung der optischen Drehung, ausgeführt in Wasser bei $t = 20^\circ$. $[\alpha]_D^{20} = v \cdot \alpha / p$.

$$v = 10, \quad \alpha = 1.06, \quad p = 0.0684, \quad [\alpha]_D^{20} = 153.9^\circ.$$

$$v = 10, \quad \alpha = 1.10, \quad p = 0.0710, \quad [\alpha]_D^{20} = 155.0^\circ.$$

$$v = 4.8370, \quad \alpha = 1.28, \quad p = 0.0400, \quad [\alpha]_D^{20} = 154.8^\circ.$$

Der Rockefeller Foundation sprechen wir für ihre Unterstützung unseren Dank aus.

179. W. König: Über die Diazo-Kupplung von Methylenbasen.

[Vorläufige Mitteilung;

aus d. Laborat. für Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 16. April 1924.)

Ein kurzes Referat in einer der letzten Nummern der »Zeitschrift f. angew. Chemie«¹⁾ über einen von E. Rosenhauer in Erlangen gehaltenen Vortrag, worin u. a. berichtet wird, daß die aus *N*-Alkyl- α -methyl-*chinolanen* durch Bromierung zu gewinnenden ω -Brom-*chin*-aldiniumsalze durch Umsetzung mit Aryl-hydrazinen Farbstoffe der Formel I ($Y = -CH:CH-$) gäben, die identisch seien mit den unter »milden Bedingungen« erhältlichen Diazo-Kupplungsprodukten der genannten Methylenbasen, nötigt mich, etwas vorzeitig, zu der nachstehenden Mitteilung:

Das bereits angekündigte²⁾ weitere Studium der von mir entdeckten Diazo-Kupplung von Methylenbasen ist seit einiger Zeit von den HHrn. Dipl.-Ing. Klahre, Liebe und Tauber in Angriff genommen worden. Hierbei, sowie bei eigenen Versuchen, hat sich gezeigt, daß der Kupplungsprozeß in der früheren Ausführung (Umsetzung der Methylcyclammoniumjodide in ätz- bzw. soda-alkalischem wäßrigem Medium) leicht zu Komplikationen führt, insofern als, wie Hr. Dipl.-Ing. Tauber gefunden hat, die Diazoverbindungen durch die quartären Jodide, selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis, in nicht unbeträchtlichem Maße in Jod-benzol-Derivate (z. B. *p*-Nitro-jod-benzol) übergeführt werden, die den in der Hauptreaktion gebildeten Azofarbstoffen hartnäckig anhaften. Ferner wurde beobachtet, daß bei der Kupplung, vor allem des bisher hauptsächlich benutzten diazotierten *p*-Nitranilins, mit den Methylenbasen der Chinolin- und Benzothiazol-Reihe, neben den in einigen Vertretern bereits früher beschriebenen Monoazofarbstoffen stets wechselnde Mengen von anderen, ebenfalls sehr schwer abtrennbaren, äußerlich jenen ganz ähnlichen, nur etwas leichter hydrolysierbaren Farbsalzen entstehen, die nicht, wie jene, in konz. Schwefelsäure rein rote, sondern rein blaue Onium-Halochromie zeigen. Da sich außerdem bei der inzwischen durchgeführten spektroskopischen Prüfung zahlreicher anderer farbiger Derivate von Methylenbasen ergeben hatte, daß die besondere Natur des am Stickstoff sitzenden Alkyls das Maximum der Lichtabsorption des betreffenden Farbstoffs so wenig beeinflußt, daß die Ablesungen innerhalb der Fehlergrenze liegen, lag die Vermutung nahe, daß die von meinen früheren Mitarbeitern A. Adam³⁾ und Joh. Müller⁴⁾ dargestellten Verbin-

¹⁾ Z. Ang. 37, 152 [1924]. ²⁾ B. 56, 1550 [1923].

³⁾ B. 56, 1543 [1923]. ⁴⁾ B. 57, 144 [1924].