

gen schied sich schon in der Wärme aus; durch Abkühlung vervollständigte man die Abscheidung. Durch Auspressen war die Krystallmasse nicht von dem fest anhaftenden, gelbbraunen Öl zu befreien, sondern nur durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther. Sie wurde 2-mal aus Kalilauge umkrystallisiert. Zur Methylierung löste man die perlmutterglänzenden Krystalle in warmem Wasser, gab allmählich Dimethylsulfat hinzu und erwärmte zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Zeit am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten ätherte man aus und fraktionierte das nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbliebene Öl. Der Trimethyläther ging konstant bei 263—265° (unkorr.) über. Zur Eliminierung der mittelständigen Methylgruppe trug man in die Lösung des Äthers in der 10-fachen Menge absol. Alkohols so schnell Natrium ein, daß sich dauernd stürmisch Wasserstoff entwickelte. Nach Beendigung der Reaktion und dem Erkalten wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, der Alkohol eingedampft und das Öl ausgeäthert. Das so gewonnene 1-Propyl-3.5-dimethoxy-benzol<sup>1)</sup> destillierte bei 27 mm Druck zwischen 145—147°.

Verseifung des 1-Propyl-3.5-dimethoxy-benzols: Der Äther wurde mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) ca. 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, die erkaltete Lösung ausgeäthert. Der Äther wurde zur Entfernung von freiem Jod mit Natriumbisulfid-Lösung gewaschen und der Äther dann bis auf ein kleines Volumen abdestilliert. Beim Stehen im Exsiccator hatten sich nach einigen Tagen Krystalle gebildet. Sie behielten auch nach dem Umlösen aus Äther unter Benutzung von Tierkohle einen rötlichen Schimmer bei. Der Schmp. lag bei 42—43°, während Hesse für das natürliche krystallwasser-haltige Divarin den Schmp. von 44° gefunden hat. Die Löslichkeitsverhältnisse sowie die Farbreaktionen stimmten mit denen von Hesse für das Naturprodukt angegebenen vollständig überein.

### 193. Max Bergmann und Stephan Ludewig: Über die Halogenverbindungen der Stärke.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 25. April 1924.)

Kürzlich hat der eine von uns die Ansicht ausgesprochen<sup>1)</sup>, daß die gleichzeitige Aufnahme von Jod und jodwasserstoffsäuren Salzen aus wäßrigen Lösungen durch Stärke eine Folge von Affinitätskräften sei, die von gewissen Sauerstoffatomen des Stärkemoleküls ausgehen. Als erster experimenteller Beleg für das Auftreten solcher Affinitätsreste dienen die Cycloacetale des Acetols und Acetoins von der allgemeinen Formel:  $R \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_3$  (R = H oder CH<sub>3</sub>). Die Restaffinitäten sind

hier hauptsächlich im Äthylenoxyd-Sauerstoff lokalisiert. Sie bewirken unter anderem die Bildung sehr beständiger Cycloacetal-Doppelmoleküle. Sie sind aber auch der Anlaß, daß die Cyclo-acetale schön krystallisierte Verbindungen mit Jod-Jodkalium bilden, welche auf 2 Mol. Cyclo-acetal (bzw. auf 1 Mol. dimolekulares Cyclo-acetal) 4 Atome Jod und 1 Mol. Jodkalium enthalten. Hier sind also Jod und jodwasserstoffsäures Salz in ähnlichem Verhältnis vorhanden, wie sie von der Stärke aufgenommen werden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 57, 753 [1924].

<sup>2)</sup> Mylius, B. 20, 688 [1887].

Nachdem in der neueren Literatur die Möglichkeit einer chemischen Bindung zwischen der Stärke und jod-jodwasserstoffsäurem Salz meist abgelehnt wird, schien es nicht überflüssig, noch einiges Material für unsere Auffassung beizubringen. Hierfür diente uns zunächst acetylierte Stärke. Wenn man Essigsäure-anhydrid mit Chlorwasserstoff bei 0° sättigt und mit der Flüssigkeit Stärke<sup>3)</sup> nur solange behandelt, bis der Hauptteil gelöst ist, so erhält man ein hochacetyliertes Stärke-Präparat. Es ist naturgemäß nicht einheitlich<sup>4)</sup>, wahrscheinlich auch schon etwas abgebaut, aber bei vorsichtiger Verseifung entstehen noch Produkte vom Charakter der löslichen Stärke, die Fehlingsche Lösung nur sehr wenig reduzieren. Das Acetylprodukt steht also der Stärke jedenfalls noch nahe. In Wasser ist es ganz unlöslich, aber leicht löslich in Chloroform. Es besitzt nun noch die typische Affinität der Stärke zum Jod-Jodkalium-Gemisch.

Für die Bereitung der acetylierten Stärke wurden 10 g Reisstärke in der 10-fachen Menge einer bei 0° gesättigten Auflösung von HCl-Gas in Essigsäure-anhydrid eingetragen und unter häufigem Schütteln 1—2 Tage aufbewahrt, bis der allergrößte Teil gelöst war. Jetzt wurde unter gutem Rühren in dünnem Strahl in Eiswasser eingegossen, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Wir nahmen dann in kaltem Chloroform auf, schüttelten mit Wasser durch, trockneten kurz mit Chlorcalcium, filtrierten und engten unter geringem Druck ein, um schließlich durch Eingießen in Petroläther ein lockeres, farbloses und nach dem Trocknen geruchloses Pulver zu erhalten. Ausbeute gegen 14 g, lufttrocken.

Für die Versuche dienten 2—3-mal mit Chloroform-Petroläther umgefällte Präparate.

0.1207 g Sbst. (bei 100° und 0.2 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.2213 g CO<sub>2</sub>, 0.0650 g H<sub>2</sub>O. — 0.3092 g Sbst.: 0.0153 g AgCl (nach Carius). Gef. C 50.00, H 6.45, Cl 1.22. 0.2512 g Sbst. wurden mit 25 ccm alkohol. Kalilauge (25 ccm Lauge = 10.22 n-HCl) 15 Min. geschüttelt und dann nach Zugabe von 50 ccm Wasser die klare Lösung noch 3 Stdn. aufbewahrt. Zur Rücktitration waren 7.53 ccm n-HCl erforderlich. Verbraucht war also Lauge entspr. 2.69 ccm n-Lauge. Gef. also 46.05% Acetyl, wovon ein kleiner Teil (gegen 1.2%) auf Konto des vorhandenen Halogens zu setzen sein dürfte. Eine zweite, über 16 Stdn. ausgedehnte Bestimmung gab 48.11% Acetyl.

Wir wollen in diesem Zusammenhang nicht näher auf unsere Untersuchung derartiger Präparate eingehen, weil für die hier behandelte Frage nur der Befund wesentlich ist, daß solche Produkte trotz ihres gegenüber der Stärke veränderten Charakters immer noch Halogen aus wäßriger Lösung binden und zwar wie Stärke Jod zusammen mit Jodkalium, aber nicht Jodkalium für sich allein.

2 g lufttrockne Acetyl-stärke wurden mit 20 ccm einer  $n_{10}$ -Jodlösung (12.7 g Jod und 20 g Jodkalium im Liter) 4 Min. geschüttelt, dann 5 Min. abzentrifugiert und von der klaren Flüssigkeit zur Bestimmung des elementaren Jods 10 ccm direkt mit  $n_{10}$ -Thiosulfat titriert, weitere 10 ccm erst mit einem möglichst geringen Überschuß von wäßriger schwefliger Säure reduziert und dann der gesamte Jodwasserstoff nach Volhard titriert. Der letztere Wert, verringert um den Jodwasserstoff-Betrag, welcher der Umwandlung des ursprünglich elementaren Jods entspricht, gab den Wert für den von Anfang an vorhandenen Jodwasserstoff.

10 ccm der Endlösung entsprachen 6.14 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat anstatt 9.90 ccm bei der ursprünglichen Jodlösung. Also Abnahme des elementaren Jods um 3.76 ccm

<sup>3)</sup> vergl. Z. d. H. Skraup, M. 26, 1415 [1905].

<sup>4)</sup> Wie schon Skraup angegeben hat, enthalten solche Produkte auch etwas Halogen. Durch Fraktionieren kann man mehrere Anteile von verschiedenem Halogen-Gehalt bekommen.

$n_{10}$ -Jodlösung. Ferner entsprachen 10ccm Endlösung nach der Reduktion des Jod 17.11ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> statt 21.40ccm im Leerversuch. Abnahme 4.29ccm  $n_{10}$ -Lösung als Betrag für den Gesamtjodwasserstoff aus J + JK. Für Jodwasserstoff aus JK ergibt sich 4.29 - 3.76ccm  $n_{10}$ -Lösung = 0.53ccm. Mithin J/JK = 3.76/0.53 = 7.1/1. Ein zweite Bestimmung mit demselben Präparat gab für das Verhältnis des aufgenommenen freien Jods zu Jodkalium die Zahl 6.7/1. Dagegen gab ein Präparat von acetylierte Stärke, das 3 Jahre gestanden hatte, etwas nach Essigsäure roch, aber nach 2-maliger Umfällen noch 40.5% Acetyl enthielt, Aufnahmezahlen für Jod : Jodkalium = 4.4/1 (2 Acetylkörper auf 40ccm Jod-Jodkalium-Lösung).

Man darf eine Konstanz dieses Wertes bei wechselndem Charakter des Stärke- und Acetylstärke-Präparates, sowie bei wechselndem Verhältnis von Stärke und Jodlösung oder wechselnder Verdünnung der letzteren nicht als unbedingte Voraussetzung für den Beweis der chemischen Natur der Jodstärke oder Jod-Acetylstärke-Verbindung betrachten. Den man kennt Molekülverbindungen, welche Jod-Jodkalium in recht verschiedenen Verhältnissen enthalten und bei amorphen Körpern, wie sie in unserm Fall vorliegen, können recht wohl unter wechselnden Versuchsbedingungen wechselnde Gemische mehrerer solcher Molekülverbindungen nebeneinander vorhanden sein, ganz abgesehen davon, daß die Stärke selbst ja kein einheitlicher chemischer Stoff ist.

Wir haben ferner auch die andere Komponente des Systems Stärke-Jodkalium variiert und mit Brom-Bromkalium gearbeitet. Auch hier zeigen Stärke und Acetylstärke das gleiche Verhalten und nehmen bei trächtlichen Mengen von elementarem Brom<sup>5)</sup> auf. Dagegen geht in diesem Fall das Bromkalium nicht in deutlich nachweisbarer Menge an die Stärke oder das Acetylpräparat. Daß die Aufnahme des Broms nur auf Oxydation oder Substitution der Stärke zurückzuführen wäre, halten wir bei der kurzen Einwirkung und der Verdünnung des Bromwassers für ganz unwahrscheinlich.

Als 2g Reisstärke mit 20ccm einer Lösung, die im Liter 8g Brom und 15g Bromkalium enthielt, auf die oben geschilderte Weise 4 Min. geschüttelt und vom Ungelösten befreit wurde, ergab die Rücktitration eine Aufnahme von Brom entsprechend im ganzen 9.72ccm  $n_{10}$ -Bromlösung, während der Gehalt an Bromkalium durch die Behandlung mit der Stärke nicht deutlich geändert war.

Bei Verwendung von acetylierter Kartoffelstärke (4g auf 40ccm derselben Bromlösung) für den Versuch waren im ganzen 22.32ccm  $n_{10}$ -Bromlösung verbraucht, während der Gehalt der Lösung an Bromkalium vor und nach der Behandlung mit Acetylstärke wieder um Werte schwankte, die innerhalb der unvermeidlichen Titrationsfehler lagen.

Daß die Aufnahme von mehr als 45% Acetyl und die Veresterung sämtlicher Stärke-Hydroxyle, daß ferner die völlige Veränderung der Löslichkeitseigenschaften der Stärke ihre Affinität zu den Halogenen nicht entscheidend zu beeinflussen vermag, und daß schließlich die Stärke außer Jod-Jodkalium auch Brom zu binden vermag, das alles stimmt gut zu unserer Anschauung, daß gewisse Brücken-Sauerstoffatome des Stärkemoleküls für die Aufnahme des Halogens verantwortlich zu machen sind.

<sup>5)</sup> In der letzten Mitteilung habe ich beim Vergleich von Stärke mit den sogenannten Polyamylosen davon gesprochen, daß Stärke kein freies Halogen aufnimmt. Diese Fassung könnte mißverstanden werden. Es sollte damals darauf hingewiesen werden, daß die Amylosen aus Jod-Jodkalium-Lösung nur freies Jod, die Stärke dagegen Jod in Verbindung mit jodwasserstoffsäurem Salz aufnimmt. Bergmann.