

geringe Reduktionskraft deutet auf die Beimengung eines Nichtzuckers. Wir lösten in Wasser, fällten das Eiweiß mit Bleiacetat und dampften nach der Entbleiung mit Schwefelwasserstoff auf ein kleines Volumen ein. Auf Zusatz von Alkohol fiel ein amorpher, rein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 0.11 g.

$$[\alpha]_D = \frac{+0.98^\circ \times 1.0}{0.010} = +98^\circ \text{ (spez. Dreh. der Revertose } +92^\circ).$$

Reduktion: 25 mg.....23.2 mg Cu = 45 % RGlucose (nach Hill 47 %).

Wir danken der Rockefeller-Foundation für ihre Unterstützung.

313. Hans Pringsheim und Arnold Steingroever: Über die Halogenverbindungen der Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XI.¹⁾.)

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

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Vor kurzem hat Bergmann, gestützt auf seine Untersuchungen²⁾ über „Jodverbindungen einfacher 1,2-Cyclo-acetale vom Typus der Jodstärke“, den Schluß gezogen, daß die Absorption des Jod in der Stärke letzten Endes zurückzuführen sei auf gewisse strukturell bedingte Affinitätsreste des Stärkemoleküls. Er fußt hierbei auf der Beobachtung, daß die oben genannte Körperklasse neben Halogen auch Halogenwasserstoffsäure aufnimmt, wie das von Mylius für die Stärke³⁾ beobachtet wurde. In einer soeben erschienenen Arbeit weisen Bergmann und Ludewig⁴⁾ darauf hin, daß auch acetylierte Stärke noch die typische Affinität zum Jod-Jodkalium besitzt.

Diese experimentellen Studien scheinen die in letzter Zeit vorherrschende Meinung, daß die Jodstärke eine reine Adsorptionsverbindung sei, zu entkräften. Gestützt wird die Bergmannsche Anschauung dadurch, daß wir nunmehr auch bei den Polyamylosen neben der Aufnahme von freiem Halogen, und zwar von Jod sowohl wie von Brom, eine beträchtliche Halogenid-Bindung feststellen konnten. Bisher läßt sich kein System in das Verhältnis zwischen Gesamthalogen und freiem Halogen bei den verschiedenen Vertretern der Polyamylosen bringen. Wir haben bei der Brom- α -tetraamylose den Aschegehalt durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt, konnten aber ebensowenig wie Bergmann eine dem gefundenen Halogen-Ion äquivalente Kaliummenge auffinden; auch bei uns blieb dieser Wert beträchtlich unter dem theoretischen.

Die Bestimmung des gesamten Halogens durch Titration nach Volhard gab uns Gelegenheit, unsere neuen Werte mit den früher gefundenen⁵⁾ zu vergleichen und daraufhin auch durch Gravimetrie einige Korrekturen an den alten Werten vorzunehmen: Die nachstehende Tabelle enthält unsere Resultate.

¹⁾ X.: B. 57, 887 [1924]. ²⁾ B. 57, 753 [1924]. ³⁾ B. 20, 688 [1887].

⁴⁾ B. 57, 961 [1924].

⁵⁾ Hans Pringsheim u. Eißler, B. 46, 2968 [1913], 47, 2571 [1914].

Bestimmung von Halogen und Halogenid in den Additionsprodukten.

früher gef.	Polyamylosen	Gesamt-Halogen titr.	freies Halogen grav.	Formel	ber. Br
Bromprodukte.					
15.42	α -Hexaamylose	14.2	12.8	$(C_6H_{10}O_5)_6, 2 Br$	14.1
15.62	α -Tetraamylose	15.35	—	$(C_6H_{10}O_5)_4, 1\frac{1}{2} Br$	15.6
17.4	α -Diamylose	17.4	—	$(C_6H_{10}O_5)_2, 7/8 Br$	17.8
14.28	β -Hexaamylose	13.7	—	$(C_6H_{10}O_5)_6, 2 Br$	14.1
14.13	β -Triamylose	16.1	16.6	$(C_6H_{10}O_5)_3, 1 Br$	14.1
Jodprodukte (über P_2O_5 getrocknet).					
—	α -Hexaamylose	—	24.3	$(C_6H_{10}O_5)_6, 2\frac{1}{4} J$	22.8
22.7	α -Tetraamylose	23.4	—	$(C_6H_{10}O_5)_4, 1\frac{1}{2} J$	22.8
23.58	α -Diamylose	24.3	—	$(C_6H_{10}O_5)_2, 3/4 J$	22.8

Zuerst fanden wir bei verschiedenen Bestimmungen des Broms in der Brom- α -hexaamylose immer niedrigere Werte als Eißler. Der Durchschnitt unserer Resultate nähert sich der Formel $(C_6H_{10}O_5)_6, 2 Br$; wenn einige Werte nicht unbeträchtlich unter dieser Theorie liegen, so liegt das an der Schwierigkeit, von der im Wasser sehr schwer löslichen α -Hexaamylose einheitliche Brom-Additionsprodukte ohne die Beimengung unveränderter Substanz herzustellen.

Ein interessantes Resultat lieferte uns noch die neue Bestimmung des Brom-Additionsproduktes der Triamylose, welches leicht in zuverlässigem Reinheitsgrade herzustellen und zu trocknen ist. Wir fanden hier etwa 2% freies Brom mehr als in der β -Hexaamylose, welcher Unterschied auch im Gesamt-Brom zur Auswirkung kommt. Hier liegt also wieder eine Abweichung in den Konstanten dieser beiden Polyamylosen, deren Identität umstritten ist, vor, die vielleicht in höherem Maße als die früheren für ihre Verschiedenheit spricht⁶⁾; genau wie bei der α -Reihe nimmt der Brom-Gehalt mit der Depolymerisation ab. Bei dem Jod-Additionsprodukt der Triamylose besteht dieser Unterschied nicht, wie ja auch die Jod-Produkte der α -Reihe denselben Jod-Gehalt zeigen.

Wir stützten uns vornehmlich auf die Untersuchung der Brom-Produkte, weil die Jod-Produkte, wie schon früher hervorgehoben, ohne den Verlust von Jod nicht zu trocknen sind.

I. Brom- β -Triamylose.

- a) Durch Titration nach Volhard mit $n/50$ -Lösungen wurden gefunden: 1. 16.2%, 2. 16.1%; b) Aufschluß nach Carius: 80.6 mg: 31.8 mg AgBr = 16.6% Br.

II. Jod- β -Triamylose.

Aufschluß nach Carius. Luft-trocken. 114.4 mg Sbst.: 51.4 mg AgJ = 24.5% J. Trocken. 121.6 mg Sbst.: 69.2 mg AgJ = 26.3% J. Gewichtsverlust.

138.4 mg Sbst. erlitten einen Gewichts-Verlust von 16.8 mg = 12.1%.

Folglich der Jodgehalt der luft-trockenen Substanz nach Abzug des Krystallwassers Gef. J = 27.5%. Gef. von Eißler für die Jod- β -Hexaamylose J = 27.0%.

III. Brom- α -Hexaamylose.

- a) Durch Titration nach Volhard mit $n/50$ -Lösungen wurden gefunden: 1. 14.1%, 2. 13.7%, 3. 14.2%. b) Neue Substanz. Aufschluß nach Carius. 140.2 mg Sbst. gaben

⁶⁾ Den Unterschied in der Löslichkeit in Pyridin (Die Polysaccharide, II. Aufl., S. 168 [1923]) erhalte ich nicht aufrecht. Pringsheim.

42.2 mg AgBr = 12.8 % Br. c) Neue Substanz. Aufschluß nach Carius. 106.2 mg Sbst.:
37.2 mg AgBr = 14.9 % Br.

IV. Jod- α -Hexaamylose.

Luft-trocken.

a) 108.4 mg: 43.8 mg AgJ = 21.8 % J }
b) 189.2 mg: 77.4 mg AgJ = 22.1 % J } im Mittel 22.0 % J.

Trocken.

a) 90.2 mg: 39.4 mg AgJ = 23.6 % J }
b) 159.4 mg: 69.0 mg AgJ = 23.3 % J } im Mittel 23.5 % J.

Gewichtsverlust.

b) 187.8 mg verloren 20 mg an Gewicht = 10.65 %.

Folglich der Jodgehalt der luft-trockenen Substanz nach Abzug des Krystallwassers.

Gef. = 24.3.

V. Asche-Bestimmung der Brom- α -Tetraamylose.

a) 262.2 mg Sbst.: 8.2 mg Asche = 1.4 % K.

b) 144.2 mg Sbst.: 4.4 mg „ = 1.3 % K.

Ber. K = 2.8 %. Gef. K = 1.35 %.

Wir danken der Rockefeller-Foundation für ihre Unterstützung.

314. Hans Pringsheim: Über die Konstitution der Stärke, des Glykogens und der Flechtenstärke.

(Beiträge zur Chemie der Stärke, XII. ¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin; vorgetragen in der Sitzung am 14. Juli 1924 vom Verfasser.]

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Nach der bisherigen Auffassung baut sich das Molekül der Stärke quantitativ aus Maltose-Resten auf. Diese Anschauung gewann eine Stütze, als es vor einem Jahre gelang, die nach Erreichung einer 80-proz. Verzuckerung der Stärke durch Amylasen eintretende Hemmung, welche man als Grenzabbau bezeichnet, durch das in der Hefe vorhandene Komplement der Amylasen zu überwinden²⁾ und die Stärke zu 100% der Theorie in Maltose überzuführen, die als solche isoliert werden konnte.

Vor kurzem konnten wir³⁾ zeigen, daß sich die Inhaltssubstanz der Stärke, die sog. Amylose, durch Erhitzen in Glycerin auf 200° in ein nicht reduzierendes Disaccharid von Ringstruktur, das Dihexosan, und die Hüllsubstanz, das Amylopektin, in ein Trisaccharid, das Trihexosan, überführen läßt; auch durch Acetylierung wurden die beiden Stärke-Bestandteile in die Acetate der entsprechenden Hexosane umgewandelt.

Einen weiteren Beweis für die konstitutionelle Verschiedenheit der beiden Stärke-Bestandteile lieferte uns jetzt der Abbau durch kalte konz. Salzsäure, wobei wir zwei reduzierende und Osazon bildende Zucker isolierten, von denen das Derivat der Amylose als ein Disaccharid der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ und das des Amylopektins als ein Trisaccharid von der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ erkannt werden konnte.

¹⁾ XI. Mitteilung: H. Pringsheim und Steingroever, B. 57, 1579 [1924].

²⁾ H. Pringsheim und Fuchs, B. 56, 1762 [1923]; H. Pringsheim und Schmalz, Bio. Z. 142, 108 [1923]; H. Pringsheim und Beiser, Bio. Z. 148, 336 [1924].

³⁾ H. Pringsheim und Wolfsohn, B. 57, 887 [1924].