

Analyse der bei 105° getrockneten Substanz.

0.1208 g Sbst.: 0.0173 g Cu (Elektrolyse). — 0.1033 g Sbst.: 0.0152 g Cu.

$C_{18}H_{34}O_4N_2Cu$. Ber. Cu 15.66. Gef. Cu 14.32, 14.71.

Das Salz ist unlöslich in den üblichen Solvenzien, in Phenol löst es sich mit roter Farbe, die sich beim Erwärmen wenig ändert. Alle Versuche, ein blaues Isomere zu erhalten, schlugen fehl.

Saratow, im Juli 1925.

346. J. Leibowitz und S. H. Silmann: Über Salpetersäure-ester der Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XIV.), von H. Pringsheim.)

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

(Eingegangen am 7. August 1925.)

Die Diskussion über die Frage der Individualität der β -Triamylose bzw. ihrer Identität mit β -Hexaamylose²⁾ hat im Laufe des letzten Jahres eine neue Belebung erfahren³⁾. Da die bisher von uns beigebrachten Gründe offenbar nicht überzeugend waren, haben wir den Versuch unternommen, durch Acylierung der Polyamylosen neue Gesichtspunkte zur Lösung des Problems zu gewinnen. Wir wählten die von Will und Lenze⁴⁾ ausgearbeitete Nitrierungsmethode, die bei vielen Mono- und Disacchariden wie Maltose, Milchzucker und Rohrzucker, sowie Glucosiden zu wohldefinierten und gut krystallisierten Estern geführt hat.

Gelegentlich der Darstellung der einzelnen Polyamylosen aus dem uns reichlich zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterial haben wir die in der Original-Literatur⁵⁾ angeführten Schmelzpunkte und Drehwerte einer sorgfältigen Nachprüfung unterzogen und auch einige Neubestimmungen ausgeführt. Von Bedeutung ist, daß wir die spez. Drehungen unserer hochgereinigten β -Hexa- und -Triamylose mit den vor 12 Jahren ermittelten Werten, wie zahlreiche andere Mitarbeiter im Laufe der letzten Jahre, übereinstimmend gefunden haben; das bedeutet eine Bestätigung der zwischen den beiden Präparaten bestehenden Differenz, die von Karrer⁶⁾ gelegnet worden ist.

Der Nitrierung unterzogen wurden sämtliche Polyamylosen mit Ausnahme der nur in sehr geringen Mengen vorkommenden α -Hexaamylose. Es zeigte sich, daß man stets zu einem Gemenge verschieden hoch acylierter Produkte gelangt; selbst bei Anwendung eines großen Überschusses an Nitriersäure war eine restlose Überführung in die Trinitrate nicht zu erzwingen. Die Ausbeute an Rohnitraten war immer sehr gut; sie wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig in die einzelnen Ester zerlegt. Beim Arbeiten macht sich die geringe Stabilität der Verbindungen

¹⁾ XIII. Mitteilung: H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. 58, 1262 [1925].

²⁾ H. Pringsheim, Die Polysaccharide (II. Aufl. 1923), S. 162ff.; dort die gesamte Literatur bis Ende 1922.

³⁾ H. Pringsheim und Steingroever, B. 57, 1579 [1924]; Karrer und Joos, H. 141, 314 [1924]; H. Pringsheim, H. 144, 243 [1925]; Kuhn, A. 443, 20ff. [1925].

⁴⁾ Will und Lenze, B. 31, 68 [1898].

⁵⁾ H. Pringsheim und Langhans, B. 45, 2533 [1912]; H. Pringsheim und Eißler, B. 46, 2959 [1913].

⁶⁾ Karrer und Bürklin, Helv. 5, 183 [1922].

unangenehm bemerkbar: Beim Überhitzen der Lösungen, oft aber auch spontan, erfolgte weitgehende Zersetzung unter Entwicklung nitroser Dämpfe.

Es gelang uns schließlich, je zwei Derivate der α - und der β -Reihe als einheitliche und wohlkristallisierte Körper zu isolieren, und zwar:

1. α -Tetraamylose-oktanitrat, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{NO}_3)_2]_4$.
2. α -Diamylose-hexanitrat, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3]_2$.
3. β -Triamylose-hexanitrat, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{NO}_3)_2]_3$.
4. β -Triamylose-nonanitrat, $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3]_3$.

Die Entstehung eines Diamylose-tetranitrats, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{NO}_3)_2]_2$, ist gleichfalls erwiesen, doch ist uns die Reindarstellung des Körpers bisher nicht geglückt.

Das wichtigste und interessanteste Ergebnis ist die Identifizierung beider Reaktionsprodukte der β -Reihe als Derivate der Triamylose durch kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung. Beide Ester entstehen sowohl aus dem Hexa- wie auch aus dem Trisaccharid, doch ist das Mengenverhältnis bei der Triamylose etwas zugunsten des höheracylierten Produktes verschoben. Beachtenswert ist, daß ein direktes Derivat der Hexaamylose ebenso wie bei der Acetylierung⁷⁾ und im Gegensatz zur Methylierung⁸⁾ überhaupt nicht faßbar war.

Die Hauptmenge der Nitrierungsprodukte der α -Tetraamylose bildet das Tetraamylose-oktanitrat. Ausnahmsweise glückt es daneben, noch eine kleinere Menge eines vollacylierten Produktes zu isolieren; dieses besitzt aber nur noch das halbe Molekulargewicht. Die Veresterung des dritten Hydroxyls geht offenbar mit der Depolymerisation Hand in Hand.

Der Stickstoff-Gehalt der bei der Acylierung der α -Diamylose erhaltenen Produkte charakterisiert sie immer wieder als ein Gemenge von Di- und Trinitrat (berechnet auf $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Das vollacylierte Produkt ist isoliert worden und erwies sich als mit dem aus Tetraamylose erhältlichen identisch; dagegen führten die Krystallisationsversuche am Dinitrat bisher zu keinem Erfolg.

Wir sehen somit einen sehr bemerkenswerten Unterschied im Verhalten der α - und der β -Polyamylosen, der -- abgesehen von der neu gesicherten Existenz der Triamylose -- schon allein genügen würde, um die Zurückführung auf einen gemeinsamen Grundkörper auszuschließen. Im übrigen beweist der leichte Zerfall der höhermolekularen Polyamylosen bei gleichzeitig fast theoretischer Ausbeute an den Spaltprodukten, daß wir es mit Polymeren zu tun haben, in denen die Grundkörper nur durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden. Bei geschlossenen Strukturmolekeln, etwa nach der Vorstellung von Ling und Nanji⁹⁾ -- Ringe aus vier bzw. sechs C_6 -Gruppen -- würde der Zerfall nicht so glatt verlaufen und zur Entstehung von Derivaten reduzierender Zucker mit offener Kette und anderer Zersetzungsprodukte führen. Wir überzeugten uns durch Versuche, daß bei der Verseifung der Nitate keine reduzierenden Bestandteile auftreten; die regenerierten Polyamylosen konnten durch ihre charakteristischen Jod-Jodkalium-Additionsverbindungen identifiziert werden.

⁷⁾ H. Pringsheim und Dernikos, B. **55**, 1433 [1922].

⁸⁾ H. Pringsheim und Goldstein, B. **56**, 1520 [1923]; J. C. Irvine, H. Pringsheim und MacDonald, Soc. **125**, 942 [1924].

⁹⁾ Soc. **123**, 2666 [1923], **127**, 636 [1925].

Beschreibung der Versuche.

165 g Roh-Polyamylosen zerlegten wir nach der Vorschrift von Pringsheim und Langhans¹⁰⁾ in die Bestandteile. Ausbeuten:

1 g α -Hexaamylose,
40 g β -Hexaamylose (mehrfach aus Wasser umkrystallisiert),
85 g α -Tetraamylose (aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert).

Zur Darstellung der α -Diamylose wurden 20 g Tetraamylose nach derselben Vorschrift mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink acetyliert. Ausbeute 28 g; Krystallisation aus Benzol: Schmp. 152°.

$$[\alpha]_D \text{ (in } \text{CHCl}_3) = (+1.14^\circ \times 5)/(0.5 \times 0.1070) = +106.5^\circ.$$

Durch Verseifung von 27 g Diamylose-hexaacetat wurden 16 g Diamylose gewonnen, die aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die Acetylierung der β -Hexaamylose lieferte das Triamylose-nonanitrat in einer Ausbeute von 85 % d. Th. Der Körper wurde mehrfach aus siedendem Toluol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 148° gebracht werden konnte, also 6° höher, als in der Originalarbeit angegeben.]

$$[\alpha]_D \text{ (in } \text{CHCl}_3) = (+1.36^\circ \times 5)/(0.5 \times 0.1130) = +120.4^\circ.$$

Nach der Verseifung wurde die Triamylose durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt.

Spez. Drehung der β -Hexaamylose:

$$[\alpha]_D \text{ (Wasser)} = (+1.42^\circ \times 10)/(1 \times 0.0904) = +157.1^\circ.$$

Spez. Drehung der β -Triamylose:

$$[\alpha]_D \text{ (Wasser)} = (+1.37^\circ \times 5)/(1 \times 0.0452) = +151.5^\circ.$$

Die bei den Nitrierungen zur Verwendung gelangende Salpetersäure wurde vor jeder Operation frisch dargestellt durch Destillation eines Gemischs von 1 Vol. konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) mit 2 Vol. konz. Schwefelsäure und Auffangen der bei 85--95° übergehenden Fraktion in einem eisgekühlten Gefäß.

Nitrierung der α -Tetraamylose.

1 Tl. α -Tetraamylose wird in der 15-fachen Menge eisgekühlter, wie oben dargestellter Salpetersäure gelöst. Zur Lösung läßt man unter dauernder Kühlung und Umrühren das doppelte Volumen konz. Schwefelsäure zutropfen, hierbei scheiden sich die Ester als fester Niederschlag ab. Nach 1-stdg. Stehen gießt man den Brei auf Eis und reinigt den Niederschlag nach dem Auftauen und Absitzen durch mehrfaches Verreiben mit Eiswasser und Dekantieren. Hierauf wird abgesaugt, mit viel Wasser nachgewaschen und auf Ton oder im Vakuum-Exsiccator über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute bis zu 170 % des Ausgangsmaterials (theoretische Ausbeute berechnet auf Trinitrat 183 %, auf Dinitrat 155 %).

Das Roh-Nitrat wird in siedendem Eisessig gelöst. Hieraus krystallisiert das Tetraamylose-oktanitrat in feinen, seidenglänzenden Nadelchen. Schmp. 204° unter Zersetzung.

$$[\alpha]_D \text{ (in Nitrobenzol)} = (+2.21^\circ \times 10)/(1 \times 0.2292) = 96.4^\circ.$$

¹⁰⁾ a. a. O.

0.1235 g Sbst.: 0.1270 g CO₂, 0.0347 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 751 mm, 33-proz. KOH). — 0.1171 g Sbst.: 12.0 ccm N (23°, 756 mm, 33-proz. KOH).

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol (K = 7070):

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.1225 \text{ g, } \Delta = 0.079^{\circ}, M = 923.$$

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.2292 \text{ g, } \Delta = 0.151^{\circ}, M = 909.$$

(C₈H₈O₉N₂)₄. Ber. C 28.6, H 3.2, N 11.1, Mol.-Gew. 1008.

Gef. „ 28.1, „ 3.1, „ 11.7, 11.5, „ 923, 909.

Der Körper ist nicht merklich löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol, leicht löslich in Essigester, Amylacetat, Pyridin, Nitrobenzol.

Der Trinitrokörper, dessen Menge gegenüber dem Dinitrat stark zurücktritt, ist nur ausnahmsweise in reiner Form isolierbar. Wir trennten die beiden Ester auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Eisessig, aus dem das schwerlösliche Trinitrat viel schneller, und zwar in Täfelchen, auskrystallisiert. Schmp. 206—207° (unter heftigem Verpuffen).

$$[\alpha]_D \text{ (in Essigester)} = (+0.74^{\circ} \times 5) / (1 \times 0.0464) = +79.7^{\circ}.$$

0.1214 g Sbst.: 0.1099 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 772 mm, 33-proz. KOH).

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol (K = 7070):

$$L = 23.6 \text{ g, } G = 0.2335 \text{ g, } \Delta = 0.122^{\circ}, M = 573.$$

$$L = 23.6 \text{ g, } G = 0.3341 \text{ g, } \Delta = 0.165^{\circ}, M = 607.$$

(C₆H₇O₁₁N₂)₂. Ber. C 24.2, H 2.4, N 14.1, Mol.-Gew. 594.

Gef. „ 24.7, „ 2.8, „ 14.5, „ 573, 607.

Eine geringe Verunreinigung des Tetrasaccharid-Derivates durch dieses Trinitrat erklärt die etwas zu niedrigen Mol.-Gew.-Befunde sowie die nicht ganz befriedigenden Analysenwerte.

Nitrierung der α -Diamylose:

Ausführung und Verlauf wie bei der α -Tetraamylose. Ausbeuten 160% bis 170%. Das Roh-Nitrat zeigt N-Werte zwischen 12—13%. Wir reinigten es durch mehrfaches Ausziehen mit siedendem Alkohol. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert und ergab ein Produkt, das sich als identisch mit dem Disaccharid-Derivat der Tetraamylose erwies. Schmp. 206° (unter Verpuffen).

$$(C_8H_7O_{11}N_2)_2. [\alpha]_D \text{ (in Nitrobenzol)} = (+0.36^{\circ} \times 5) / (0.5 \times 0.0460) = +78.1^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D \text{ (in Essigester)} = (+0.38^{\circ} \times 5) / (0.5 \times 0.0478) = +79.5^{\circ}.$$

0.1067 g Sbst.: 0.0953 g CO₂, 0.0266 g H₂O. — Ber. C 24.2, H 2.4. Gef. C 24.4, H 2.8.

Die alkoholischen Auszüge hinterlassen beim Eindunsten einen amorphen Rückstand, der bisher auf keinerlei Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Er scheint im wesentlichen aus Diamylose-tetranitrat zu bestehen: N 10.9% (berechnet für ein Dinitrat N 11.1%)₂

Nitrierung der β -Hexaamylose.

Ausführung wie bei den Gliedern der α -Reihe. Die Ester scheiden sich als zähe Klumpen ab, die sich erst nach dem Verreiben mit Eiswasser in ein festes Pulver verwandeln. Ausbeute an Roh-Nitrat bis zu 160%. Aus dem Gemisch wird das Triamylose-hexanitrat mit siedendem Alkohol extrahiert und scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in Aggregaten zusammengewachsener, mikroskopischer Würfelchen aus. Schmp. 203°.

$$[\alpha]_D \text{ (in Nitrobenzol)} = (+2.70^{\circ} \times 10) / (1 \times 0.2205) = +122.4^{\circ}.$$

0.1281 g Sbst.: 0.1319 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 772 mm, 33-proz. KOH).

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol (K = 7070):

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.1023 \text{ g, } \Delta = 0.076^\circ, M = 806.$$

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.2205 \text{ g, } \Delta = 0.169^\circ, M = 782.$$

(C₆H₅O₂N₂)₃. Ber. C 28.6, H 3.2, N 11.1, Mol.-Gew. 756.

Gef. „ 28.1, „ 3.4, „ 11.4, „ 806, 782.

Das alkohol-unlösliche Produkt wird durch wochenlanges Krystallisieren aus Eisessig in dünnen Schuppen gewonnen. Schmp. 198°.

$$[\alpha]_D \text{ (in Nitrobenzol)} = (+1.51^\circ \times 10) / (1 \times 0.1646) = 90.5^\circ.$$

0.1388 g Sbst.: 0.1252 g CO₂, 0.0347 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 755 mm, 33-proz. KOH).

Mol.-Gew.-Bestimmung in Nitrobenzol (K = 7070):

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.0798 \text{ g, } \Delta = 0.054^\circ, M = 885.$$

$$L = 11.8 \text{ g, } G = 0.1646 \text{ g, } \Delta = 0.104^\circ, M = 948.$$

(C₆H₇O₁₁N₃)₃. Ber. C 24.2, H 2.4, N 14.1, Mol.-Gew. 891.

Gef. „ 24.6, „ 2.7, „ 14.2, „ 885, 948.

Die Ausbeute an dem vollacylierten Produkt betrug im Höchsthalle ca. 40% des Roh-Nitrates, doch sank sie in einigen Fällen bis unterhalb 25%.

Nitrierung der β -Triamylose.

Ausführung und Verlauf wie bei der β -Hexaamylose. Von dem Roh-Nitrat geht reichlich die Hälfte in siedenden Alkohol. Die getrennten und gereinigten Bestandteile gleichen in Krystallform, Zusammensetzung und allen Konstanten völlig den entsprechenden Derivaten der Hexaamylose; auch die Misch-Schmelzpunkte wurden unverändert befunden.

Sämtliche von uns dargestellten Nitrate erwiesen sich als recht instabile und nicht dauernd haltbare Verbindungen. Proben der einzelnen Präparate, die einige Monate im Exsiccator aufgehoben wurden, färbten sich allmählich gelb und verloren schließlich bis zu 75% ihres Stickstoffs.

347. D. Vorländer: Die Lehre von den inermolekularen Gegensätzen und die Lenkung der Substituenten im Benzol (II).

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

(Eingegangen am 21. Juli 1925.)

Da durch den positiven Stickstoff im quartären Ammoniumrest $-\overset{+}{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \overset{-}{X}$ am Benzol der zweite, neu eintretende Substituent bei der Nitrierung und Bromierung nach der *meta*-Stellung gelenkt wird, so ergab sich, daß die von alter Zeit her irrümlicherweise für negativ erklärten Reste $-\overset{+}{\text{NO}_2}$, $-\overset{+}{\text{COOH}}$, $-\overset{+}{\text{CO}}$, $-\overset{+}{\text{SO}_3\text{H}}$ mit Bezug auf ihre Bindungsstelle positiv sind und ebenso wie das Ammonium mit einem positiven Element (N, C, S) am Benzol-Kohlenstoff wirken¹⁾. Für die Struktur der sauren Gruppen COOH, SO₃H u. a. wird diese Feststellung von Bedeutung sein²⁾. Die Anschauung von der positiven oder negativen Wirkung der Substituenten auf den Benzolring und von der Übertragung dieser Wirkung auf den mehr oder

¹⁾ B. 52, 263 [1919].

²⁾ vergl. B. 34, 1632 [1901], 58, 118 [1925]; Hiemesch, Dissertat., Halle 1907.