

der Rückstand des Äther-Auszuges erstarrte und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden. Schmp. 81–82°, Ausbeute fast quantitativ.

0.1022 g Sbst.: 0.1962 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>SCl (230.62). Ber. C 52.04, H 4.81. Gef. C 52.36, H 5.10.

Frankfurt a. M., Juni 1928.

**306. Hermann Friese und Franklin Artell Smith:  
Zur Kenntnis der Kartoffel-Stärke. (I. Mitteilung über Stärke von  
K. Hess und Mitarbeitern.)**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 13. August 1928.)

I. Acetylierung.

Es ist bisher noch nicht gelungen, die Stärke ohne chemischen Abbau zu acetylieren. Bei den bis jetzt verwendeten Acetylierungsmitteln geht infolge der dabei als notwendig erachteten, energisch wirkenden Zusätze, wie Schwefelsäure<sup>1)</sup>, Chlorzink<sup>2)</sup>, Natriumacetat oder anderen Katalysatoren<sup>3)</sup> neben der Acetylierung Acetolyse einher. Andererseits hat man „lösliche Stärke“ acetyliert. Diese Produkte haben aber ein noch geringeres Interesse, weil in der löslichen Stärke ein gegenüber natürlicher Stärke bereits chemisch stark verändertes Kohlenhydrat vorliegt.

Es wurde gefunden, daß man natürliche Kartoffel-Stärke, leicht mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetylieren kann, wenn man z. B. die luft-trockne Stärke (18% H<sub>2</sub>O) vorher mit Pyridin anquillt (Schütteln bei Raum-Temperatur, zweckmäßig bei Gegenwart von Glas-kugeln oder gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, 40–50°). In welchem Zusammenhang Wasser-Gehalt der Stärke, Quellung und Reaktionsvermögen mit Essigsäure-anhydrid stehen, läßt sich noch nicht genau erkennen. Geht man von völlig entwässerter Stärke aus (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 100°, 1 mm), so reagiert diese unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen nicht oder nur oberflächlich. Daraus geht hervor, daß der Wasser-Gehalt der Stärke für die Reaktion maßgebend ist.

Das Gleiche gilt für die Acetylierung von „Amylopektin“ und „Amylose“ mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid; auch diese Kohlenhydrate sind damit in wasser-haltigem Zustand leicht acetylierbar.

Verfährt man in der angegebenen Weise und erwärmt nach Zugabe von Essigsäure-anhydrid auf 50–70°, so tritt nach wenigen Stunden bereits Acetylierung der Stärkekörner unter starkem Aufquellen ein, so daß schließlich nach Beendigung der Acetylierung im Verlauf von 2–3 Tagen eine das Reaktionsgefäß gleichmäßig erfüllende, gallertige Masse entstanden ist.

<sup>1)</sup> Zd. H. Skraup, B. **32**, 2413 [1899]; F. Pregl, Monatsh. Chem. **22**, 1049 [1902].

<sup>2)</sup> E. Knoevenagel, A. **402**, 111 [1914].

<sup>3)</sup> Zd. H. Skraup, Monatsh. Chem. **26**, 1420 [1905]; J. Böeseken, J. C. van der Berg und A. H. Kerstjens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **35**, 320 [1916]; Gutsche, Dissertat., Heidelberg 1910, Matthies, Dissertat., Hannover 1920; C. F. Cross und E. J. Bevan, Chem.-Ztg. **29**, 527 [1905]; T. Traquair, Journ. chem. Soc. London **28**, 288 [1909]; A. Michael, Journ. Amer. chem. Soc. **5**, 359 [1884].

Nach der Fällung mit Wasser wird das Stärke-acetat als weißes, körniges Pulver erhalten. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ, der Acetyl-Gehalt stimmt auf den theoretischen Wert für ein Triacetat, der Phosphorsäure-Gehalt entspricht dem der Stärke vor der Acetylierung.

Das Stärke-acetat läßt sich mit methylalkoholischem Ammoniak (8-n.), sowie mit methylalkoholischer Natronlauge verseifen. Das entstandene Kohlenhydrat hat ebensowenig wie natürliche Stärke ein Reduktionsvermögen gegen Fehling<sup>4)</sup>. Daraus geht hervor, daß bei der Acetylierung der Stärke chemischer Abbau wohl nicht eingetreten sein dürfte.

Das Stärke-acetat wird von Chloroform, Aceton, Eisessig und den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen. Mit Chloroform und Aceton quillt es zwar sehr stark auf, ohne indessen lösliche Anteile daran abzugeben (begrenzte Quellung).

In gleicher Weise läßt sich auch das „Amylopektin“ in ein Triacetat verwandeln. M. Bergmann<sup>5)</sup> hat das durch Behandlung mit Bariumhydroxyd von Phosphorsäure befreite Kohlenhydrat acetyliert und keinen Unterschied des „Amylopektin-acetates“ von „Amylose-acetat“ feststellen können. Wir haben ein nach einem besonderen Verfahren (vergl. unten) dargestelltes „Amylopektin“ (0.209% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) wie oben acetyliert und ein Acetat mit dem für ein Triacetat praktisch übereinstimmenden Acetyl-Gehalt erhalten. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind dieselben wie bei Stärke-acetat. Im Gegensatz zu dem sog. „Amylose-acetat“ ist das „Amylopektin-acetat“ in Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester unlöslich.

## II. Verhalten von Kartoffel-Stärke gegen warmes Wasser.

Bekanntlich hat M. Samec<sup>6)</sup> Stärke-Lösungen (1—2-proz. in Wasser), die er durch  $\frac{1}{2}$ —2-stdg. Druck-Erhitzung bei 120° (evtl. nach Vorbehandlung mit verd. Salzsäure bereitet hat), durch Elektrodialyse in „Amylopektin“ und „Amylose“ aufgeteilt. A. R. Ling und D. R. Nanji<sup>7)</sup> haben eine Trennung von Stärkesubstanz durch Quellung mit Wasser bei 80°, Ausfrieren des erhaltenen Kleisters und nachfolgendes Ausziehen mit Wasser von 60° in einen darin löslichen Anteil (Amylose) und einen darin unlöslichen (Amylopektin) durchgeführt. In älteren Arbeiten<sup>8)</sup> wurde auch mit 1-proz. Natronlauge eine entsprechende Aufteilung erzielt.

Der von den verschiedenen Autoren angegebene Amylopektin-Gehalt schwankt; Samec gibt 86—87% Amylopektin an, Ling und Nanji durchschnittlich 33%.

Man sollte nun erwarten, daß die verschiedene Löslichkeit der Stärke-Komponenten gegen warmes Wasser in einer verschiedenen Löslichkeit entsprechender Komponenten in dem Stärke-acetat wiederzufinden ist. Waren Amylose und Amylopektin in der Stärke vorgebildet, so sollte aus

<sup>4)</sup> G. Bertrand und M. J. Sanchez, Bull. Soc. chim. France [7] 4, 9 [1910].

<sup>5)</sup> M. Bergmann und E. v. Lippmann, A. 458, 93 [1927].

<sup>6)</sup> M. Samec und H. Haertl, Kolloidchem. Beih. 12, 281 [1920]; Compt. rend. Acad. Sciences 172, 1079 [1921]; Kolloidchem. Beih. 13, 272 [1923], 19, 205 [1924].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 123, 2673 [1923], 127, 689 [1925]; H. Pringsheim und K. Wolfsohn, B. 57, 887 [1924].

<sup>8)</sup> Gatin-Gruzewska, Compt. rend. Acad. Sciences 146, 540 [1908]; H. Pringsheim und Eißler, B. 44, 2973 [1913].

unserem Stärke-acetat das leichter lösliche Amylose-acetat von dem schwerer löslichen bzw. unlöslichen Amylopektin-acetat (vergl. oben) durch Lösungsmittel trennbar sein. Das ist nicht der Fall! Bei mehrtägigem Auskochen des Stärke-acetates mit Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester oder einem Gemisch aus mehreren dieser Lösungsmittel gingen keine Anteile von „Amylose-acetat“ in Lösung. Es trat jeweils nur eine mehr oder weniger weitgehende Quellung<sup>9)</sup> ein. Ebenso widerstandsfähig erwies sich unser Acetat beim Schütteln auf der Maschine mit diesen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Glaskugeln.

Aus diesen Versuchen geht die Möglichkeit hervor, daß durch Behandlung der Stärke mit Wasser bei 80° eine teilweise Hydrolyse stattfindet, und daß die dabei entstehenden Abbauprodukte die Peptisation der Stärke in Wasser begünstigen.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde Stärke einer milden Extraktion mit warmem Wasser unterworfen; z. B. wurden 25 g Stärke so lange mit je 300 ccm dest. Wasser (Zusatz von etwas Toluol) bei 55° unter Turbinieren behandelt, bis keine löslichen Anteile mehr abgegeben wurden (11-mal je 5 Stdn. lang). Die nach dem Zentrifugieren vereinigten wäßrigen Auszüge wurden im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedunstet. Hierbei schieden sich bereits Kohlenhydrat-Anteile ab, der Rest wurde aus der Lösung mit Alkohol gefällt. Auf diese Weise gingen 69% der Stärke in Lösung. Der nach dieser Behandlung unlöslich zurückgebliebene Anteil hatte 0.209% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, während das Ausgangsmaterial 0.18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthielt<sup>10)</sup>. Da bei weiterer Behandlung an Wasser von 55° nichts mehr abgegeben wurde, wurde die Temperatur auf 80° gesteigert (als Quelltemperatur der Kartoffel-Stärke gilt 72–75°). Dabei wurden von dem gegen 55° warmes Wasser resistenten Rückstand noch 31.8% abgegeben, so daß insgesamt 80% der Stärke in Wasser übergeführt waren.

Ein auffallendes Bild zeigte die mikroskopische Betrachtung der mit Wasser behandelten Präparate. Fig. 1 der Tafel (S. 1974/1975) entspricht der natürlichen Kartoffel-Stärke, Fig. 2 entspricht dieser Stärke nach der Behandlung mit Wasser von 50–55°, also nach Abgabe von 69% Substanz. Die Stärkekörner zeigen noch dieselbe Struktur wie vor der Wasser-Behandlung, sie sind nur kleiner geworden. Daraus geht hervor, daß Wasser dieser Temperatur die äußeren Kohlenhydrat-Schichten des Stärkekorns ablöst. Fig. 3 entspricht dem gegen Wasser von 80° noch beständigen Restrückstand. Erst jetzt ist das Stärkekorn desorganisiert. Daraus ist zu folgern, daß höchstens nur die an das 80° warme Wasser abgegebenen Anteile einer besonderen Kernsubstanz des Stärkekornes entsprechen können. Indessen ist auch diese Folgerung sehr unsicher, da bei dieser Temperatur die Quelltemperatur überschritten ist und die Desorganisation des in Frage stehenden Rückstandes nicht unbedingt die Voraussetzung für die Abgabe weiterer Substanzmengen an das Wasser von 80° zu sein braucht.

Der hierbei gewonnene Restrückstand ist in Wasser von 80° ganz unlöslich. Für ihn käme die Bezeichnung „Amylopektin“ vielleicht in Frage,

<sup>9)</sup> Nach dem Eindunsten des Lösungsmittels hinterblieben höchstens 1–2% Substanz, die sich den gleichen Lösungsmitteln gegenüber jetzt als unlöslich erwiesen.

<sup>10)</sup> Es ist dies der höchste Phosphorsäure-Gehalt, der jemals für ein Stärke-Präparat festgestellt worden ist. Samec erreichte in seinen Amylopektin-Präparaten nur den Phosphorsäure-Gehalt von 0.18%.

wenn sich bestätigen sollte, daß für die Stärke überhaupt eine stoffliche Differenzierung nach chemisch verschiedenen Kohlenhydraten gilt.

Nach diesen Versuchen muß die bisherige Auffassung verlassen werden, daß ein solches Amylopektin die „Hüllsubstanz“ der Stärke ist; das Amylopektin würde im Inneren des Stärkekornes angeordnet sein.

Der an Wasser abgegebene Anteil des Stärkekornes hat sich als uneinheitlich erwiesen. Er enthält Fehlingsche Lösung reduzierende Bestandteile, wodurch die oben geäußerte Vermutung bestätigt ist, daß Stärke bereits durch warmes Wasser eine teilweise Hydrolyse erleidet.

Die Uneinheitlichkeit des wasser-löslichen Anteils geht aus Fraktionierungs-Versuchen des mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid daraus hergestellten Acetats hervor. Dabei wurden bis jetzt Fraktionen gewonnen, die in Übereinstimmung mit dem Reduktionsvermögen höhere Acetyl-Zahlen besitzen als dem intakten Stärke-acetat zukommt. Die Fraktionen zeigen einen mit zunehmendem Reduktionswert abnehmenden Drehwert in Chloroform, sowie eine nach minus zunehmende Mutarotation ihrer Verseifungsprodukte in Alkali<sup>11)</sup> (Einzelheiten vergl. Versuchsteil).

Neben den reduzierenden abgebauten Anteilen der Stärke wurden bei der Fraktionierung des Kohlenhydrates Anteile gewonnen, die Fehlingsche Lösung nicht reduzierten, die nach der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin auf Triacetat stimmenden Essigsäure-Gehalt aufwiesen, und die einen Drehwert in Natronlauge zeigten, der mit dem der natürlichen Stärke übereinstimmte. Daraus folgt mit Wahrscheinlichkeit, daß diese Fraktionen mit der natürlichen Stärke identisch sind. Wir werden in dieser Folgerung durch das Verhalten dieser Präparate Wasser gegenüber bestärkt, in dem sie nunmehr nach Abtrennung der reduzierenden Bestandteile zunächst unlöslich sind (Wasser von 50–55°). Das Acetat dieser Präparate ( $[\alpha]_D^{20} = +169.41^0$  in Chloroform) ist indessen in den angegebenen Lösungsmitteln im Gegensatz zu Stärke-acetat und dem „Amylopektin-acetat“ löslich.

Der Rückstand nach der Extraktion der Stärke mit Wasser von 80°, der dem „Amylopektin“ entsprechen würde, zeigt in *n*-Natronlauge  $[\alpha]_D^{20} = +153.37^0$ . Nach der Acetylierung mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid wird ein Triacetat vom theoretischen Gehalt an Essigsäure erhalten. Der Drehwert in Alkali stimmt weitgehend mit dem der Stärke überein. Will man dem geringen Unterschied eine besondere Bedeutung beimessen, so könnte diese nur darin zu suchen sein, daß in diesem Präparat vielleicht die bisher reinste Stärkesubstanz vorliegt, die erhalten wurde.

Sieht man von der Löslichkeit auch der bisher reinsten „Amylose“-Fraktionen in organischen Lösungsmitteln ab, so bieten sich keine Anhaltspunkte für die Auffassung, daß „Amylose“, „Amylopektin“ und natürliche Stärke chemisch verschiedene Substanzen sind.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>11)</sup> Mit der näheren Untersuchung der Hydrolysen-Produkte bleiben wir beschäftigt und prüfen diese besonders auf Maltose.

**Beschreibung der Versuche.**

## Acetylierung von Stärke.

3 g Kartoffel-Stärke (18.2% Wasser, 0.508% Asche) wurden mit 8 ccm 80-proz. Pyridin 24 Stdn. auf der Maschine mit Glasperlen geschüttelt<sup>12)</sup>. Nach Zugabe eines Gemisches von 20 ccm Pyridin und 20 ccm Essigsäure-anhydrid wurde 4 Tage bei 50–70° aufbewahrt. Das Stärke-acetat fiel nach dem Eingeben der gequollenen Masse in Wasser als weiße, körnige Masse aus, die nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser abgesogen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde. Ausbeute 4.2 g.

0.1417 g Sbst. verbrauchten nach der Verseifung mit 50-proz. Schwefelsäure 25.20 ccm Ba(OH)<sub>2</sub> ( $f = 0.05834$ )<sup>13)</sup>; gef. 62.53% CH<sub>3</sub>.COOH, ber. für Triacetat 62.52%.

0.1093 g Sbst.: 0.2002 g CO<sub>2</sub>, 0.0574 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (288.02). Ber. C 49.99, H 5.60. Gef. C 49.95, H 5.87.

Die Acetylierung lässt sich auch in größeren Mengen durchführen. Aus 30 g Stärke wurden so nach Vorquellen mit 150 ccm 80-proz. Pyridin nach Zugabe von 300 ccm Essigsäure-anhydrid und nochmals 100 ccm Pyridin und Erwärmen während 3 Tagen bei 60–70° 45.4 g reines Triacetat erhalten (gef. 62.74% Essigsäure).

Verseifung von Stärke-triacetat: 5 g Stärke-acetat wurden mit etwa 10% mehr als der ber. Menge an methylalkoholischer Natronlauge entspricht, 12 Stdn. unter öfterem Umschütteln bei Raum-Temperatur stehen gelassen. Nach Zugabe des gleichen Volumens Wasser wurde die überschüssige Lauge mit 50-proz. Essigsäure neutralisiert und vom Kohlenhydrat abfiltriert. Ausbeute 2.9 g.

Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens wurden 0.25 g Sbst. mit 25 ccm *n*-Natronlauge angequollen und die Suspension in die heiße Fehlingsche Lösung eingetragen, zum Sieden erhitzt und Kupferoxydul wie üblich bestimmt. Die Bestimmung ergab kein Kupfer.

Bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak wurden 5 g Stärke-acetat mit 30 ccm einer 8-*n*. Lösung 4 Tage auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Verjagen des Ammoniaks im Vakuum bei Zimmer-Temperatur wurde das Kohlenhydrat abfiltriert und zur Entfernung von noch evtl. anhaftendem Acetamid mit Äther ausgekocht. Ausbeute 2.9 g.

Eine Reduktions-Bestimmung war ebenfalls negativ.

0.1049 g Sbst.: 0.1706 g CO<sub>2</sub>, 0.0613 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (162.08). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.36, H 6.54.

Eine Drehungs-Bestimmung in Alkali konnte noch nicht durchgeführt werden, weil das Präparat vermutlich infolge zu scharfen Trocknens in *n*-Natronlauge nur zum Teil löslich war. Wir holen die Bestimmung nach. Natürliche Stärke<sup>14)</sup> zeigte in *n*-Natronlauge  $[\alpha]_D^{19} = (100 \times 0.45) : (1 \times 0.3012) = +149.40^\circ$ . Mutarotation war nicht zu beobachten.

Lösungsversuche an Stärke-triacetat: 10 g Stärke-acetat wurden mit 1000 ccm Chloroform, Benzol, Aceton oder Essigester 8–10 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Abzentrifugieren und Eindunsten

<sup>12)</sup> Eine Reaktions-Temperatur von 90° beeinträchtigt die Einheitlichkeit des Produktes nicht.

<sup>13)</sup> Bestimmung ausgeführt nach Hess und Weltzien, A. 435, 65 [1923], 443, 110 [1925].

<sup>14)</sup> Die Stärke löst sich ohne Schwierigkeit in *n*-NaOH.

der Lösungen zeigte es sich, daß nichts oder nur sehr geringe Anteile in Lösung gegangen waren, die jedem Versuch, sie mit dem entsprechenden Lösungsmittel wieder zu lösen, hartnäckig widerstanden. Ebenso waren Versuche erfolglos, das Stärke-acetat durch mehrtägiges Schütteln mit Glasperlen auf der Maschine in Lösung zu bringen.

#### Acetylierung von „Amylopektin“.

5 g eines Präparates, das an Wasser von 50–55° keine Anteile mehr abgab (0.209%  $P_2O_5$ ), wurden mit 25 ccm Pyridin und 30 ccm Essigsäureanhydrid 4 Tage bei 40° wie oben acetyliert. Aufarbeitung wie oben bei Stärke-acetat. Ausbeute 8.3 g.

0.1310 g Stbst. verbrauchten 23.30 ccm  $Ba(OH)_2$  ( $f = 0.05834$ ); gef. 62.30%  $CH_3COOH$ , ber. für Triacetat 62.52%.

#### Extraktion von Stärke mit warmem Wasser.

250 g Kartoffel-Stärke (18.2% Wasser, 0.509% Asche) wurden mit jeweils 3 l destilliertem Wasser, dem etwas Toluol zugesetzt war, 11-mal je 5 Stdn. bei 50–60° unter Turbinieren extrahiert<sup>15)</sup>. Danach war die Extraktion praktisch beendet. Die ersten vier Auszüge wurden im Vakuum (16 mm, 40°) auf 3.5 l eingedunstet, wobei 27.8 g einer weißen, körnigen Substanz ausfielen (Fraktion I).  $[\alpha]_D^{20} = +148.92^0$  in *n*-Natronlauge. Keine Mutarotation. Fehlingsche Lösung wurde nicht reduziert.

0.1091 g Stbst.: 0.1720 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ .

$C_6H_{10}O_5$ . Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.25, H 6.67.

Die letzten sieben Auszüge wurden ebenfalls im Vakuum auf 3 l eingedunstet, wobei wie oben 30.7 g Kohlenhydrat (Fraktion II) vom Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +147.73^0$  (in *n*-Natronlauge, keine Mutarotation) erhalten wurden. Reduktionsvermögen gegen Fehling negativ.

Die vereinigten Mutterlauge wurden auf 2 l eingedunstet und mit  $1\frac{1}{2}$  l Alkohol gefällt. Ausbeute 5.5 g (Fraktion III).  $[\alpha]_D^{18} = +132.22^0$  (in *n*-Natronlauge, Enddrehwert nach 6 Tagen  $+113.77^0$ ). Das Präparat reduziert Fehlingsche Lösung.

Aus der wäßrig-alkoholischen Mutterlauge fielen beim Eindunsten auf 1 l im Vakuum und Fällen mit 1 l Alkohol 52.6 g (Fraktion IV).  $[\alpha]_D^{18} = +142.23^0$  (in *n*-Natronlauge, Enddrehwert nach 14 Tagen  $+87.99^0$ );  $[\alpha]_D^{20} = +164.62^0$  (in Wasser).

Eine Reduktions-Bestimmung nach Allihn ergab 8.30% der Glucose; Analyse: 44.27% C, 6.84% H.

Beim Eindunsten der alkohol. Lösung im Vakuum zur Trockne ergaben sich 24.2 g Kohlenhydrat (Fraktion V).  $[\alpha]_D^{18} = +115.35^0$  (in *n*-Natronlauge, Enddrehwert nach 19 Tagen  $+18.83^0$ );  $[\alpha]_D^{20} = +141.88^0$  (in Wasser).

Reduktionswert nach Allihn: 11.38% der Glucose; Analyse: 43.95% C, 6.61% H.

Von Fraktion IV und V wurden Molekulargewichte in Wasser bestimmt. Fraktion IV ergab 503 bei einer Konzentration von 0.5% und 569 bei einer Konzentration von 1%. Fraktion V ergab 356 bzw. 454 bei 0.5- bzw. 1-proz. Lösungen.

<sup>15)</sup> Versuche, die Stärkekörner durch Ausfrieren mit Wasser zu sprengen, verliefen für die Extraktion mit Wasser nicht anders als oben.

Der nach der 11-maligen Extraktion hinterbliebene Kohlenhydrat-Rückstand wog 61.7 g und zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +148.92^0$  (in *n*-Natronlauge, keine Mutarotation).

9.5882 g Sbst. ergaben 0.5353 g  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , 12  $\text{MO}_3$ ; gef. 0.209 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Das bedeutet eine Anreicherung der Phosphorsäure, da das Ausgangsmaterial 0.182 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  besaß.

28.2 g dieser Substanz wurden wie oben 5-mal mit je 3 l Wasser 4–5 Stdn. bei 75–80° turbinert. Nach dem Eindunsten der wäßrigen Auszüge auf 1½ l fielen 5.2 g (Fraktion VI) mit  $[\alpha]_D^{18} = +141.50^0$  (in *n*-Natronlauge, keine Mutarotation). Das Präparat reduzierte Fehlingsche Lösung nicht.

Nach Eindunsten der Mutterlauge hinterblieben 3.5 g Substanz (Fraktion VII) mit Reduktionsvermögen gegen Fehling.

Der in Wasser von dieser Temperatur unlöslich verbliebene Rückstand zeigte  $[\alpha]_D^{20} = +153.37^0$  (*n*-Natronlauge, keine Mutarotation). Kein Reduktionsvermögen gegen Fehling.

Acetylierung der aus den wäßrigen Lösungen abgeschiedenen Kohlenhydrat-Fractionen.

Die Acetylierung wurde wie üblich mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei 40–50° durchgeführt. Drehwert in Chloroform und Essigsäure-Gehalt ergeben sich aus Tabelle I. Außerdem wurden von den einzelnen Fractionen Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol ausgeführt, die ebenfalls in die Tabelle aufgenommen sind. Aus ihnen geht hervor, daß mit zunehmendem Reduktionsvermögen und zunehmendem Acetyl-Gehalt das Molekulargewicht abnimmt. Es ist möglich, daß die beobachteten Depressionen durch

Tabelle I.

Eigenschaften der Fractionen I bis VII und der ihrer Acetate.

Fraktion	Kohlenhydrat			Acetylierungsprodukte			
	$[\alpha]_D^{19}$ <i>n</i> -NaOH	$[\alpha]_D^{19}$ $\text{H}_2\text{O}$	Reduktions- ver- mögen in % d. Glucose	$[\alpha]_D^{19}$ $\text{CHCl}_3$	% Essig- säure	Gefrierpunkts-Bestimmung in Benzol	
						Mol.-Gew.	Konzentrat. der Lösung in %
I	+148.9 <sup>0</sup>	—	0	+169.4 <sup>0</sup>	62.3	—	—
II	+147.7 <sup>0</sup>	—	0	+166.7 <sup>0</sup>	62.5	—	—
III	+132.2 <sup>0</sup>	—	1	+165.0 <sup>0</sup>	—	—	—
IV	+142.2 <sup>0</sup>	+164.3 <sup>0</sup>	8.3	+151.8 <sup>0</sup>	63.5	—	—
IVa	—	—	—	+163.9 <sup>0</sup>	61.9	3821; 4427	0.75; 1.5
IVb	—	—	—	+155.4 <sup>0</sup>	64.7	4995; 5374	0.75; 1.5
IVc	—	—	—	+144.8 <sup>0</sup>	61.9	1812	0.6
V	+115.4 <sup>0</sup>	+141.9 <sup>0</sup>	11.8	+118.2 <sup>0</sup>	67.2	—	—
Va	—	—	—	+134.8 <sup>0</sup>	67.9	1168; 1264	0.5; 1.0
Vb	—	—	—	+124.6 <sup>0</sup>	—	1182; 1261	0.7; 1.5
Vc	—	—	—	+109.6 <sup>0</sup>	68.2	805; 922	0.3; 0.6
Vd	—	—	—	+105.1 <sup>0</sup>	67.7	902; 921	0.7; 1.4
VI	+141.5 <sup>0</sup>	—	0	—	—	—	—
VII	—	—	positiv	+143.1 <sup>0</sup>	63.7	—	—
„Amylo- pektin“	+153.4 <sup>0</sup>	—	0	—	62.30	—	—

ein Endprodukt der Hydrolyse verursacht sind (Maltose?). Für eine bestimmtere Aussage in dieser Beziehung muß die Fraktionierung der Präparate bzw. die in Frage stehende Hydrolyse weiter durchgeführt werden.

Das Acetylierungsprodukt von Fraktion IV wurde einer besonderen Fraktionierung unterworfen. 14,5 g Substanz wurden 3-mal mit je 200 ccm Methylalkohol-Äther (1:1) je 6 Stdn. geschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterließen nach dem Eindunsten 3,8 g eines Acetats von  $[\alpha]_D^{20} = +141,02^0$  (in Chloroform); Essigsäure-Gehalt 64,48%. Der in der Hitze unlöslich gebliebene Anteil wurde durch Lösen in 250 ccm Methylalkohol unter Zusatz von Benzol und langsames Erkaltenlassen in die drei Fraktionen IVa, b und c zerlegt, deren Eigenschaften auch in Tabelle I wiedergegeben sind.

In ähnlicher Weise wurde Fraktion V weiter aufgeteilt. 13,7 g dieses Präparates wurden in 200 ccm Benzol in der Wärme gelöst und durch fraktionierte Fällung mit Petroläther in die Fraktionen Va, b, c und d zerlegt, deren Eigenschaften ebenfalls in Tabelle I zusammengestellt sind.

### 307. Kurt Hess und Carl Trogus: Zur Cellulose-Frage.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 15. August 1928.)

Die Heranziehung von Methoden chemischer und physikalischer Natur hat in den letzten Jahren zur Beobachtung einer großen Zahl neuartiger Erscheinungen auf dem Cellulose-Gebiet geführt. Die ungewöhnlich große fachliche Vielseitigkeit der Arbeitsweise hat indessen zur Folge, daß dem einzelnen eine gleichmäßige kritische Beurteilung aller Versuchs-Ergebnisse, im besonderen in ihrer Bedeutung für Konstitutions-Fragen, erschwert ist. Die in der letzten Zeit auf Grund von Untersuchungen verschiedener Arbeitsrichtungen vorgetragenen Auffassungen über den Bau der Cellulose widersprechen einander derart, daß die Vielseitigkeit der Methoden, die man jetzt ihrer Erschließung dienstbar zu machen sucht, einer allseitig übereinstimmenden Auffassung nicht weniger hinderlich zu sein scheint, als lange Zeit ein völliger Mangel daran.

Im Folgenden wird versucht, Ergebnisse chemisch-präparativer Arbeitsrichtung mit denen röntgenographischer Untersuchungen in Zusammenhang zu bringen.

#### I. Ergebnisse der Acetolyse.

Bei Versuchen, die Konstitution der Cellulose aus ihrem Faser-Diagramm zu erschließen, hat man mehrfach die Voraussetzung gemacht<sup>1)</sup>, daß Cellulose aus Cellobiose-Resten aufgebaut ist. Man hält diese Voraussetzung durch die Angaben gesichert, daß 1) Cellobiose in 60-proz. Ausbeute aus Cellulose gebildet wird<sup>2)</sup>, und 2) Cellobiose unter Bedingungen entsteht,

<sup>1)</sup> M. Polanyi, *Naturwiss.* **9**, 288 [1921]; R. O. Herzog und W. Jancke, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 386 [1921]; K. H. Meyer und H. Mark, *B.* **61**, 593 [1928].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, *B.* **54**, 767 [1921].