

Unvollkommenheit sei. Je tüchtiger die Physiker, um so weiter wird die Grenze der Physik vorgeschoben, um so weniger bleibt für die Chemiker zurück. Ich glaube jedoch, daß alles nicht so fließend ist. Der Gegensatz zwischen den starren oder wenig deformierbaren Ionen der starken Elektrolyte und den Ionen-Rudimenten in komplexen Ionen wie das Sulfat-Ion ist so groß, daß man behaupten kann, daß eine natürliche Trennung vorliegt, und der Übergang von der einen Klasse zu der anderen scheint recht scharf zu sein.

Für Salzdämpfe haben Franck und seine Mitarbeiter³⁴⁾ aus den Absorptionsspektren scharf zwischen den aus Ionen aufgebauten Alkalihalogenid-Dämpfen und den nicht aus Ionen aufgebauten Silberhalogenid-Dämpfen unterscheiden können.

In Tabelle 5 sind nach Biltz und Klemm³⁵⁾ die molaren Leitfähigkeiten der geschmolzenen Chloride der Elemente der Hauptgruppen zusammengestellt.

Betrachtet man diese Zusammenstellung, so sieht man leicht, wie Biltz selbst hervorhebt, daß die Chloride sich in zwei große Klassen teilen: die gut leitenden Ionen-Schmelzen und die schlecht leitenden Molekül-Schmelzen.

Auch bei den Krystall-Gittern ist man selten in Zweifel darüber, ob ein Ionen-Gitter oder ein Atom- oder Molekül-Gitter vorliegt, und ebenso können die Chemiker in den meisten Fällen mit großer Sicherheit zwischen ionisierten Doppelsalzen, wie die Alaune, und komplexen Verbindungen, wie die Eisencyanide, unterscheiden.

Selbst in Lösung, wo die Trennung vielleicht am schwierigsten ist, handelt es sich bei der Bestimmung der Menge des ionisierten Teiles selten um eine Unsicherheit von mehr als wenigen Prozenten.

Deshalb soll jedoch nicht gesagt werden, daß es unmöglich ist, die Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Ionen physikalisch-kontinuierlich zu beschreiben. Wir können ja auch Wasser kontinuierlich in Dampf umwandeln, ohne deshalb die scharfe Trennung zwischen Flüssigkeit und Dampf unter gewöhnlichen Umständen aufzugeben. In ähnlicher Weise wird man sicher dauernd physikalische Gemische von Ionen und chemische Verbindungen von Ionen trennen können.

171. Kurt H. Meyer, Heinrich Hopff und H. Mark: Ein Beitrag zur Konstitution der Stärke.

(Eingegangen am 13. März 1929.)

Vor kurzem haben Irvine und Mac Donald¹⁾ gezeigt, daß Stärke sich zu einer Trimethyl-stärke methylieren läßt, die bei der Hydrolyse in guter Ausbeute 2.3.6-Trimethyl-glucose ergibt. Dieser Befund ist kürzlich von Haworth, Hirst und Webb²⁾ bestätigt worden. Dadurch ist gezeigt, daß in der Stärke dieselben Hydroxylgruppen frei sind wie in der Cellulose,

³⁴⁾ J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, Ztschr. Physik **43**, 155 [1927]; J. Franck und H. Kuhn, Ztschr. Physik **43**, 164 [1927], **44**, 607 [1927].

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **128**, 1502 [1926].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **130**, 2681 [1928].

und daß die 4- und 5-Kohlenstoffatome durch Ringschließung, bzw. durch Verkettung, in Anspruch genommen sind. Irvine und Mac Donald weisen in ihrem Schlußwort auf folgende, noch offene Fragen der Stärke Chemie hin: 1. die α - oder β -Konfiguration der aneinander haftenden Hexose-Reste, 2. die Stellung, durch welche diese Reste miteinander verbunden sind, und 3. den Grad der Polymerisation.

In neuerer Zeit haben Haworth und Mitarbeiter³⁾ die Konfiguration der Maltose aufgeklärt. Nun entstehen Maltose-Derivate aus Stärke nicht nur durch enzymatischen Abbau, sondern nach Karrer auch durch verhältnismäßig einfache chemische Reaktionen, z. B. bei Einwirkung von Acetylbromid⁴⁾. Dies läßt darauf schließen, daß die Maltose in der Stärke irgendwie bereits als Baustein vorgebildet ist. Wenn wir uns Maltose-Reste in der Stärke präformiert denken, so müssen wir annehmen, daß α -Bindungen in der Stärke vorhanden sind, aber es ist noch immer die Frage offen, ob abwechselnd damit auch β -Bindungen zu finden sind oder nicht. Am Beispiel der Cellulose hat sich nun zeigen lassen, daß man die optische Aktivität der dispergierten Cellulose, bzw. ihrer Derivate, zu Schlüssen auf ihre Konstitution verwerten kann, oder genauer, daß die aus der bekannten Regel von Hudson gezogenen Schlüsse mit dem auf andere Weise gewonnenen Bild von der Konstitution der Cellulose übereinstimmen⁵⁾. Wir zögern nicht, diese Regel, der zweifellos ein tieferer physikalischer Kern zugrunde liegt, auch hier als Wegweiser heranzuziehen.

Bekanntlich lassen sich darnach die Drehwerte der Zucker in Inkremente zerlegen. So setzt sich z. B. die Drehung der Glucose zusammen aus einem für α - und β -Glucose gleichen Gliede, das den Kohlenstoffatomen 2 bis 6 zukommt, und einem Gliede, welches dem 1-Kohlenstoffatom entspricht, und das, je nachdem es sich um α - oder β -Glucose handelt, entweder positiv oder negativ in die Summe der Inkremente eingeht. Zerlegt man nun β -Maltose und β -Glucose in die einzelnen Inkremente, wie es das Schema der Fig. 1 andeutet, so findet man, daß sämtliche Inkremente der β -Glucose

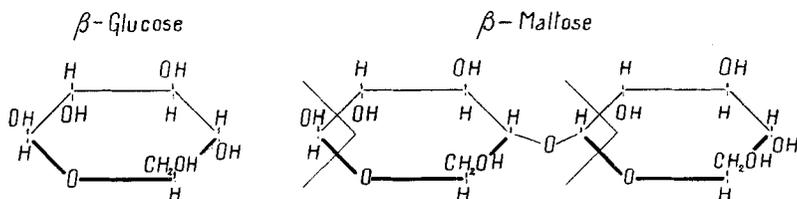


Fig. 1.

auch in der β -Maltose vorhanden sind und diese letztere einen Glucose-Rest eingelagert enthält, der vollkommen einem in einer Kette mit α -1.4-Bindung befindlichen Glucose-Rest entspricht. Wir können somit durch Subtraktion der molekularen Drehung der β -Glucose von derjenigen der β -Maltose die molekulare Drehung einer Verbindung berechnen, die aus aneinander gelagerten, durch α -Brücken verbundenen 1.4-Glucosyl-Resten besteht.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **128**, 876, 3094 [1926].

⁴⁾ Karrer, Helv. chim. Acta **4**, 263 [1921].

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, **2**, 115ff. [1929].

Bekanntlich ist die Drehung der Stärke in Wasser sehr schwankend und bei den opalisierenden Lösungen nicht genau zu bestimmen. Wir wählten daher die Drehung in Formamid, welches auf Stärke eine viel größere dispergierende Kraft ausübt als Wasser und mit Weizen-Stärke und Mais-Stärke ohne weiteres sehr klare Lösungen gibt. Wir verfahren folgendermaßen: Je 0.5 g bei 90° im Vakuum (1 mm) über Phosphorpentoxyd 12 Stdn. getrocknete Stärke wurden in 100 ccm frisch destilliertem Formamid durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Im allgemeinen ist nach 2 Stdn. klare Lösung eingetreten. Nur die Reis-Stärke, die ja auch in Wasser sehr trübe Lösungen gibt, war nach 5 Stdn. Erwärmung noch nicht gelöst, und der gelöste Anteil schied sich beim Stehen in Form einer zähen Gallerte aus.

Aus der Zusammenstellung der Resultate in Tabelle I ergibt sich, daß reine Weizen-Stärke eine Drehung von $[\alpha]_D = 220^\circ$ hat, die andern Stärke-Sorten etwas weniger. Alle aber streben dem gleichen Werte zu, wenn man sie reinigt oder von niedrigeren Stoffen befreit.

Tabelle I.

	Konzentrat. = 0.5 %	$[\alpha]_D^{21}$
Kartoffel-Stärke, nativ		+ 198°
Kartoffel-Stärke, 11-mal mit der 10-fachen Menge Wasser bei 50° 6 Stdn. extrahiert		+ 208°
Amylopektin nach Pringsheim (B. 57, 888 [1924])		+ 216.6°
Amylose nach Pringsheim (B. 57, 888 [1924])		+ 204°
Marantha-Stärke, nativ		+ 204°
Marantha-Stärke, entfettet und aus der Formamid-Lösung mit Alkohol gefällt		+ 210°
Weizen-Stärke, nativ, entfettet		+ 220°
Glykogen ^{5a)}		+ 201°

Wir können also sagen, daß hochmolekulare Stärke einen Drehwert von ca. 220° in Formamid besitzt. Für eine Kette aus lauter α -1.4-Glucosyl-Resten berechnet sich nun, wie Tabelle II zeigt, 226° — ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen der ganzen Methode durchaus mit dem gefundenen Wert für Stärke übereinstimmt. Die Anwesenheit von β -Bindungen müßte sich in einem geringeren Drehwerte ausdrücken, denn eine Kette aus lauter β -1.4-Glucosyl-Resten hat nur eine spez. Drehung von ca. 20°; das Vorhandensein auch nur weniger β -Bindungen müßte sich also deutlich bemerkbar machen. Wir schließen hieraus, daß in der Stärke die Glucose-Reste nur durch α -Brücken miteinander verbunden sind und sprechen dem Glykogen das gleiche Bauprinzip zu.

Tabelle II.

Substanz, gelöst in Formamid	$[\alpha]_D^{21}$	Mol. Drehung	Mol. $[\alpha]_D^{21}$ Drehung berechnet	
			α -1.4-Glucosyl-Rest	
β -Maltose	+ 112°	+ 403.2°	+ 367.2°	226°
β -Glucose	+ 20°	+ 36.0°		
Gleichgewichts-Maltose	+ 126.0°	+ 453.6°	+ 358.92°	221.6°
Gleichgewichts-Glucose	+ 52.6°	+ 94.68°		

^{5a)} von Hrn. R. O. Herzog freundlichst überlassenes Präparat.

Will man den Vergleich auch auf wäßrige Lösungen ausdehnen, so muß man die höchsten, für Stärke gefundenen Drehwerte zum Vergleich heranziehen. Denn aus den Beobachtungen von Samec⁶⁾ und Fouard⁷⁾ wissen wir, daß der Drehwert beim Kochen ansteigt, um dann wieder zu fallen, und daß der Anstieg durch die langsame Dispergierung und Solvatisierung der Micelle zu erklären ist, der Abfall durch beginnende Hydrolyse. Der höchste Wert muß daher dem theoretischen Wert am nächsten kommen, ohne ihn ganz zu erreichen. In Wasser sind maximale Werte von 212° gefunden worden, während die Berechnung lt. Tabelle III ca. 230° für die α -1.4-Kette ergibt.

Tabelle III.

Substanz	$[\alpha]_D$	Mol. Drehung	Mol. Drehung α -1.4-Glucosyl-Rest	$[\alpha]_D$ berechnet
α -Maltose	+168°	+574.5°	374.5°	231°
α -Glucose	+111.2°	+200°		
β -Maltose	+118°	+403.5°	372°	230°
β -Glucose	+17.5°	+31.5°		
β -Methyl-maltosid	+78.8°	+280.5°	346.9°	216°
β -Methyl-glucosid	-34.2°	-66.4°		
Gleichgewichts-Maltose	+136°	+465°	370.5°	230°
Gleichgewichts-Glucose	+52.5°	+94.5°		

Die bisherigen Versuche lassen noch unentschieden, ob in der Stärke, ähnlich wie in der Cellulose, Hauptvalenz-Ketten vorliegen, die im kristallisierten Zustand gerade und offen sind, oder ob diese Ketten sich etwa zu dem Ring eines Glucosans, eines Biosans oder auch eines höheren Kohlehydrates geschlossen haben, das sich seinerseits durch Assoziation zum Gitter zusammenfügt. Die Möglichkeit, daß die Struktur-Einheit der Stärke ein 1.4-Glucosan ist, fällt wohl fort, denn, wenn Stärke ein Glucosan wäre, so müßte die von Irvine und Mac Donald beschriebene Trimethyl-stärke mit dem Trimethylglucosan identisch oder ihm doch wenigstens sehr ähnlich sein. Diese von Freudenberg und Braun⁸⁾ hergestellte Substanz hat aber den Charakter einer niedrig molekularen Verbindung. Auch die Angabe von Bergmann und Knehe⁹⁾, daß Triacetyl-stärke monomolekular ist, konnte in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Tsuzuki¹⁰⁾ nicht bestätigt werden; er fand vielmehr Teilchengrößen, die mindestens dem 18-fach polymerisierten Glucosan entsprechen. Zu einem gleichen Ergebnis führte die Arbeit von Brigl und Schinle¹¹⁾.

Aber darüber hinaus halten wir die Annahme eines kleinen einheitlichen Bausteins, der etwa durch verschiedenartige Assoziation die verschiedenen Stärke-Sorten bildet, für unwahrscheinlich. Abgesehen davon, daß zum Aufbringen der Molkohäsion, die sich in der geringen Löslichkeit und der Unmöglichkeit der Sublimation der Stärke zeigt, ein recht großes Molekül notwendig wäre, scheint uns die Variabilität der Stärke nicht mit einer solchen Annahme vereinbar zu sein. Diese große Variabilität, sowie

⁶⁾ Kolloidchemie d. Stärke [1927], S. 30ff.

⁷⁾ L'état colloïdal de l'amidon, S. 57ff.

⁸⁾ A. 460, 288 [1928].

⁹⁾ A. 452, 141, 458, 93 [1927].

¹⁰⁾ Bull. chem. Soc. Japan 3, 276 [1928]; C. 1929, I 742.

¹¹⁾ B. 62, 101 [1929].

die Inhomogenität von Stärke-Präparaten scheint uns ganz allgemein darauf hinzudeuten, daß in den Längen der Hauptvalenz-Ketten viel größere Schwankungen vorkommen als bei der Cellulose. Wir haben nun, um hier weiter zu kommen, die Kinetik der Stärke-Spaltung untersucht und finden, daß die Säure-Spaltung sowohl im ersten Anfang wie auch weiterhin von der gleichen Größenordnung bleibt, und zwar die Geschwindigkeit einer glucosidischen Hydrolyse besitzt. Aus unseren Versuchen können wir schließen, daß der Säure-Spaltung der Stärke im wesentlichen ein einheitlicher Reaktions-Typ, nämlich glucosidische Hydrolyse, zugrunde liegt.

Hydrolyse von Maltose und Amylose mit Schwefelsäure.

Je 50 ccm einer 1-proz. Maltose-Lösung (bzw. Amylose-Lösung) in Wasser wurden bei der Hydrolysen-Temperatur mit 50 ccm $n/1$ -H₂SO₄ vermischt und im Thermostaten bei der jeweiligen Hydrolysen-Temperatur aufbewahrt. Jede Stunde wurden 5 ccm der Lösung entnommen und die gebildete Glucose nach Bertrand titriert. Auch nach der Willstätterschen Methode wurden Kontrollmessungen ausgeführt, welche vergleichbare Zahlen ergaben.

Bei der Maltose-Spaltung wurde k_2 nach der monomolekularen Reaktionsgleichung berechnet; es erweist sich in dem untersuchten Bereich als hinreichend konstant und hat die in den folgenden Tabellen angegebenen Werte. Aus der Temperatur-Abhängigkeit ergibt sich die Aktivierungs-Wärme dieser Reaktion zu 29600 cal.

Um vergleichbare Werte bei der Stärke zu erhalten, sind wir von der Pringsheimschen Amylose ausgegangen, um Fehler zu vermeiden, die bei Verwendung nativer Stärke durch den Aschengehalt, die Phosphorsäure, sowie durch nicht völlige Quellung der Präparate entstehen könnten. Wir haben auch die hierbei erhaltenen Werte zunächst nach der monomolekularen Formel ausgewertet und — wie die Tabellen zeigen — eine leidliche Konstanz von k erhalten. Lediglich bei 90° hat man den Eindruck, als ob ein langsamer systematischer Anstieg da wäre. In der Tat muß man ja die Hydrolyse

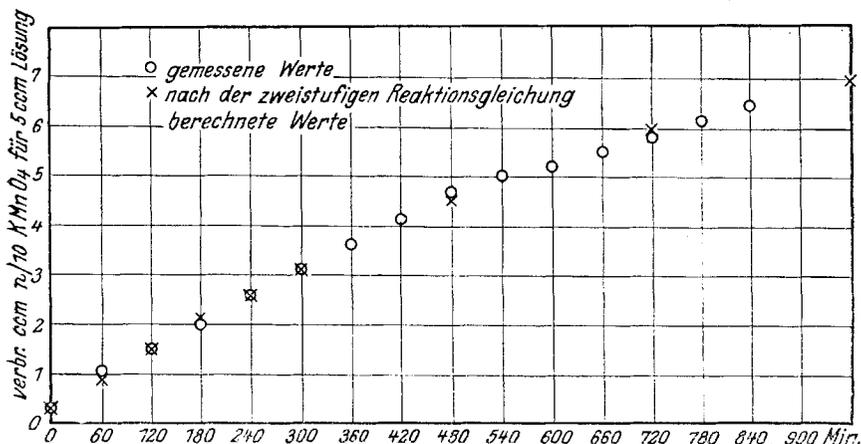


Fig. 2. (Temp. 80°)

der Amylose als komplizierte Folgereaktion auffassen, deren letzte Stufe — die Hydrolyse der Maltose — bekannt ist. In erster Näherung wurde nun

ein zweistufiger Reaktionsverlauf der Rechnung zugrunde gelegt und für k_2 die erhaltenen Werte eingesetzt. Das so zu errechnende k_1 stellt dann einen Mittelwert über die Geschwindigkeitskonstanten der höheren Stufen des Abbaus dar. Die Fig. 2 zeigt, daß die nach der zweistufigen Gleichung^{11a)} erhaltenen Werte mit dem Experiment vorzüglich übereinstimmen. Bei 70° erhielt man so, wie uns Hr. Dr. Dohse errechnet, für k_1 den Wert 1.0×10^{-3} , bei 80° den Wert 2.4×10^{-3} ; man sieht, daß diese Werte mit k_2 weitgehend übereinstimmen. Wir schließen daraus, daß die Verknüpfung der Glucose-Reste in der Amylose durchgängig dieselbe ist wie die Bindung der beiden Glucose-Reste in der Maltose.

A. bei 70°.

I. Maltose.

Anfangswert: 5 ccm Lösung verbrauchen 4.5 ccm n_{10} -KMnO₄.

Nach t Min.	Verbrauchte ccm n_{10} -KMnO ₄ für 5 ccm Lösung	X	$k_2 \cdot 10^3$
480	6.0	0.0100	1.07
600	6.3	0.0120	1.08
720	6.6	0.0140	1.14
840	6.8	0.0153	1.12
960	6.95	0.0163	1.10
1080	7.1	0.0173	1.09
1200	7.25	0.0183	1.10
1320	7.4	0.0193	1.12
1440	7.5	0.0200	1.12

^{11a)} Für die in der ersten Stufe aus Amylose gebildeten, Aldehydgruppen enthaltenden Spaltstücke gilt die Gleichung:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 (a - z)$$

$$z = a (1 - e^{-k_1 t})$$

Für die in der zweiten Stufe aus den Spaltstücken neu freigemachten Aldehydgruppen gilt:

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (z - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 (a - a e^{-k_1 t} - y)$$

$$y = a \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right)$$

Da die Titration die Gesamtheit der vorhandenen Aldehydgruppen liefert, erhalten wir als Endgleichung:

$$x = y + z = a \left(2 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{2 k_2 - k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right)$$

II. Amylose.

Anfangswert: 5 ccm Lösung verbrauchen 0.61 ccm n_{10} -KMnO₄.

Nach t Min.	Verbrauchte ccm n_{10} -KMnO ₄ für 5 ccm Lösung	X	k · 10 ³
480	1.85	0.0039	0.36
600	2.31	0.0053	0.46
720	2.77	0.0067	0.43
840	3.25	0.0082	0.47
960	3.1	0.0077	0.39
1080	3.55	0.0091	0.42
1200	3.70	0.0096	0.41
1320	3.85	0.0100	0.39
1440	4.0	0.0105	0.38

B. bei 80°.

I. Maltose.

Anfangswert: 5 ccm Lösung verbrauchen 4.46 ccm n_{10} -KMnO₄.

Nach t Min.	Verbrauchte ccm n_{10} -KMnO ₄ für 5 ccm Lösung	X	k ₂ · 10 ³
120	5.39	0.0061	2.44
180	5.85	0.0092	2.54
240	6.15	0.0112	2.47
300	6.46	0.0132	2.50
360	6.70	0.0148	2.50
420	6.93	0.0162	2.48
480	7.00	0.0168	2.33
540	7.08	0.0173	2.18

II. Amylose.

Anfangswert: 5 ccm Lösung verbrauchen 0.3 ccm n_{10} -KMnO₄.

Nach t Min.	Verbrauchte ccm n_{10} -KMnO ₄ für 5 ccm Lösung	X	k · 10 ³
60	1.0	0.0021	1.43
120	1.5	0.0036	1.30
180	2.0	0.0051	1.28
240	2.6	0.0069	1.34
300	3.1	0.0084	1.36
360	3.6	0.0099	1.40
420	4.1	0.0114	1.43
480	4.65	0.0130	1.52
540	5.0	0.0141	1.54
600	5.2	0.0147	1.48
660	5.5	0.0156	1.47
720	5.8	0.0165	1.50
780	6.1	0.0174	1.52
840	6.4	0.0182	1.54

C. bei 90°.

I. Maltose.

Anfangswert: 5 ccm Lösung verbrauchen 4.46 ccm n_{10} -KMnO₄.

Nach t Min.	Verbrauchte ccm n_{10} -KMnO ₄ für 5 ccm Lösung	X	$k_2 \cdot 10^3$
30	5.60	0.0077	12.3
60	6.32	0.0125	11.5
90	6.76	0.0154	10.7
120	7.46	0.0201	13.5
150	8.00	0.0210	12.2
180	8.15	0.0248	12.4

II. Amylose.

Anfangswert: 5 ccm Lösung verbrauchen 0.46 ccm n_{10} -KMnO₄.

Nach t Min.	Verbrauchte ccm n_{10} -KMnO ₄ für 5 ccm Lösung	X	$k \cdot 10^3$
120	3.7	0.0098	4.1
180	5.2	0.0144	4.8
240	6.2	0.0174	5.0
300	6.8	0.0193	4.9
360	7.25	0.0208	4.9
420	7.5	0.0214	4.6
480	8.0	0.0230	5.2
540	8.3	0.0238	5.6

Der große Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit zeigt, daß im wesentlichen eine normale chemische Reaktion gemessen wird und nicht ein Diffusionsphänomen, was bei dem komplizierten Bau der Amylose nicht von vornherein auszuschließen war.

Gegen unsere Auffassung könnte man einwenden, daß es Abbaureaktionen gibt, die nur bis zur Maltose führen, dann aber stehen bleiben: Wenn aber alle Bindungen gleichartige α -Bindungen sind, sollte die hydrolytische Spaltung an irgend einem beliebigen Punkte angreifen, so daß neben Maltose-Bruchstücken auch Glucose- und Trisaccharid-Bruchstücke entstehen müßten. Solche Überlegungen sind von verschiedenen Autoren bei der Betrachtung der Spaltung von Cellulose in Cellobiose angestellt worden.

Nun gibt es zwei Reaktionen, die von der Stärke zur Maltose führen: 1. den enzymatischen Abbau und 2. den Abbau mit Acetylbromid. Von beiden glauben wir, daß man sie nicht mit der einfachen „homogenen“ Säurespaltung vergleichen kann.

Beim enzymatischen Abbau liegen die Verhältnisse, wie aus der bekannten Arbeit von R. Kuhn¹²⁾ hervorgeht, sicherlich sehr kompliziert. Kuhn schließt aus seinen Versuchen auf Umlagerungen und Ringänderungen. Uns erscheint eine Art Waldensche Umkehrung durch das Enzym — die auch Kuhn zur Diskussion stellt — durchaus wahrscheinlich. Bindende Schlüsse auf die Konstitution der Stärke wird man jedenfalls aus dem enzymatischen Abbau bis jetzt noch nicht ziehen.

¹²⁾ A. 443, 1 [1925].

Klarer liegen die Verhältnisse bei dem von Karrer durchgeführten Abbau mit Acetyl bromid. Daß hier vorzugsweise Maltose und nicht Glucose entsteht, scheint uns darin begründet zu sein, daß bei diesen Versuchen die Stärke in ungelöster Form angewendet wurde, so daß sterische Einflüsse mitspielen können. Die Verhältnisse scheinen uns hier ganz ähnlich zu liegen wie bei der Cellulose, wo auch nur jede zweite glucosidische Brücke in der Micelle sterisch völlig gleichberechtigt ist. Zwei unmittelbar aufeinanderfolgende sind zwar in der einzelnen Hauptvalenz-Kette gleich, nicht aber in Bezug auf ihre Lage zur Oberfläche, wenn sie sich im micellaren Gefüge befinden.

Dies führt zu der Vorstellung von einem prinzipiell ähnlichen Bau wie bei der Cellulose, nämlich einer Anordnung der Glucose-Reste nach einer digonalen Schraubung. Macht man sich Modelle von nach einer digonalen Schraubenachse angeordneten Maltose- und Cellobiose-Resten, so erhält man die in den Fig. 3 und 4 dargestellten Bilder.

Man sieht, daß die Cellobiose-Ketten gestreckt, die Maltose-Ketten, die nach unserer Meinung die Stärke aufbauen, jedoch zickzackförmig sind.

Diese Auffassung vom Bau der Cellulose einerseits, von dem der Stärke andererseits würde auch den auffälligen Unterschied zwischen Cellulose und Stärke gegenüber Wasser erklären. Cellulose läßt Wasser nicht intermicellar eintreten, denn die Cellobiose-Ketten sind sehr eng aneinander gepackt, Stärke dagegen enthält Krystallwasser und vermag auch viel weitergehend zu hydratisieren als Cellulose. Es wiederholt sich hier im großen der Unterschied, den wir im Krystallgitter der Cellobiose und der Maltose finden: erstere krystallisiert wasser-frei, letztere wasser-haltig.

Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, aus Röntgen-Aufnahmen der Stärke¹³⁾ irgend etwas anderes Sicheres festzustellen, als daß gewisse Anteile in der Stärke gittermäßig geordnet sind. Die gittermäßige Ordnung ist, wie wir fanden, geknüpft an das Vorhandensein von Hydrat-Wasser: Völlig entwässerte Stärke zeigt nur ganz verschwommene Ringe. Es ist bis jetzt bei uns ebensowenig wie im Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie gelungen, durch Spinnen von Fäden, durch Zug oder

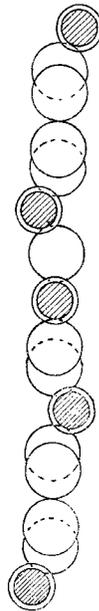


Fig. 3.

Ausschnitt aus d. Hauptvalenz-Kette der Cellulose.

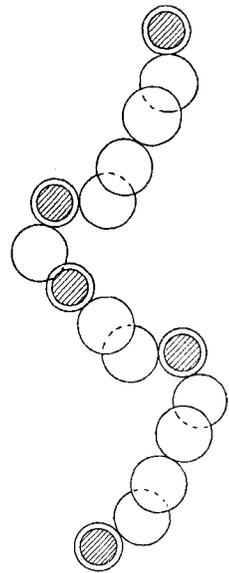


Fig. 4.

Ausschnitt aus der Hauptvalenz-Kette der Stärke.

Die Figuren zeigen die Glucose-Ringe in seitlicher Betrachtung. Weiß: C-Atome, schraffiert: O-Atome.

¹³⁾ Herzog und Jancke, B. 53, 2162 [1920]; H. Sponsler, Chem. Abstracts 17, 1822, 3117 [1923]; E. Ott, Physikal. Ztschr. 27, 174 [1926]; St. v. Naray-Szabo, A. 465, 299 [1928]; Katz und Mark, Physikal. Ztschr. 25, 431, 659 [1924].

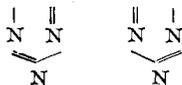
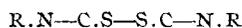
Druck die Stärke-Micelle so parallel zu orientieren, daß sich ein Faser-Diagramm zeigte. Dagegen konnten wir feststellen, daß die Gitterstruktur der Stärke viel leichter zerstörbar ist als die der Cellulose, und daß sie sich, wenn einmal zerstört, nicht wieder regenerieren läßt. Stärke, bei 20000 Atm. einem gleitenden Druck ausgesetzt, verliert ihr Röntgenogramm. Ebenso ist die in Formamid gequollene Stärke nach dem Ausfällen amorph. Von den beiden nach Pringsheim¹⁴⁾ dargestellten Komponenten Amylose und Amylopektin erwies sich nur die letztere als krystallinisch, die erstere jedoch als amorph. Ob diese amorphe Beschaffenheit der Amylose davon herrührt, daß durch die Methode der Isolierung das Gitter zerstört wird, oder daß die Amylose auch nativ nicht gittermäßig geordnet ist, können wir nicht entscheiden.

Die Tatsache, daß Stärke-Micelle sich nicht oder jedenfalls nur sehr schwer orientieren lassen, legt die Vermutung nahe, daß die Hauptvalenzketten kürzer als bei der Cellulose und nicht parallel zu länglichen Bündeln geordnet sind, sondern einem anderen, bis jetzt noch nicht klar erkennbaren Bauprinzip folgen.

172. R. Stollé, Fritz Henke-Stark und Hertha Perrey: Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Tetrazolyldisulfide.

(Eingegangen am 7. März 1929.)

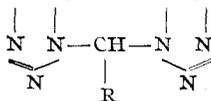
A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter¹⁾ haben im Februar-Heft der diesjährigen „Berichte“ über die Spaltung des Diphenyldisulfids durch Diphenyl-diazomethan berichtet, wobei sie bei der Siedepunkt-Temperatur des Benzols das Diphenylmercaptol des Benzophenons erhielten. Wir²⁾ haben schon vor längerer Zeit die Einwirkung von Diazomethan, Diazo-äthan und Diazo-essigester auf in 1-Stellung substituierte Bis-[tetrazolyl-5]-disulfide:



I. R = C₆H₅; II. R = *p*-CH₃.C₆H₄; III. R = *o*-CH₃.C₆H₄;
IV. R = *m*-(CH₃)₂C₆H₃; V. R = CH₃.

untersucht.

Es wurden zwei Klassen von Verbindungen, zum Teil nebeneinander, erhalten, von denen der einen zunächst die Formel von Methylene-Anlagerungsprodukten:



VI. R = H, R' = C₆H₅; VII. R = H, R' = *p*-CH₃.C₆H₄; VIII. R = H, R' = *o*-CH₃.C₆H₄; IX. R = H, R' = *m*-(CH₃)₂C₆H₃; X. R = H, R' = CH₃; XI. R = CH₃, R' = C₆H₅; XII. R = COOC₂H₅, R' = C₆H₅;
XIII. R = COOCH₃, R' = C₆H₅.

¹⁴⁾ H. Pringsheim, B. 57, 888 [1924].

¹⁾ B. 62, 440 [1929].

²⁾ vergl. Ztschr. angew. Chem. 40, 604 [1927]. — Fr. Henke-Stark: Über Tetrazol-Abkömmlinge. Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1928. — H. Perrey: Über die Einwirkung von Diazo-methan, Diazo-äthan und Diazo-essigester auf Tetrazolyldisulfide. Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1928.