

sättigten Quecksilberchlorid-Lösung (510 ccm) portionsweise versetzt. Die Krystallisation erfolgte erst nach Zusatz von 65 ccm Lösung im Laufe von 24 Stdn. Es schieden sich dabei 1.5 g seidglänzender Nadeln des 2,4-Lutidin-Doppelsalzes ab, welche nach dem Umkrystallisieren konstant bei 129.5–130° (Mischprobe) schmolzen. Ein weiterer Zusatz von Quecksilberchlorid lieferte 14.4 g körniger Krystalle, welche nach dem Umkrystallisieren bei 183–193° schmolzen.

0.2693 g Sbst.: 0.2118 g HgS.

C_7H_9N , HCl, 6HgCl₂ (1772.7). Ber. Hg 67.90. Gef. Hg 67.81.

In dieser Substanz lag offenbar etwas verunreinigtes Doppelsalz des 2.5-Lutidins vor.

Die Resultate unserer Untersuchung lassen sich in der Tabelle auf S. 1351 zusammenfassen.

207. Arnold Steingroever: Über Amylose und Amylopektin. (Beiträge zur Chemie der Stärke von H. Pringsheim und Mitarbeitern, XXII.)

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

(Eingegangen am 3. April 1929.)

Versuche, von den beiden Stärke-Bestandteilen direkt durch Abbau zu den Bauelementen der Amylose und des Amylopektins zu gelangen, führten bisher unter Drehungsänderung und Verlust der Jodfärbung zu den Hexosanen¹⁾. Dagegen erwies sich der Umweg über das Acetat beim Glykogen kürzlich als aussichtsreicher²⁾. Die Übertragung einer analogen Arbeitsweise auf die Stärke soll im Nachstehenden beschrieben werden.

Das Triacetat der Amylose aus Kartoffel-Stärke wurde vor kurzem von Bergmann und Knehe³⁾ durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei Zimmer-Temperatur gewonnen. Die Aufteilbarkeit dieses Acetates bis zur Glucose-anhydrid-Stufe konnte von ihnen durch kryoskopische Bestimmungen in Phenol nachgewiesen werden; dieses Ergebnis wurde von mir bestätigt. Bei der Verseifung des Acetates erhielten die genannten Autoren das komplexe Polysaccharid unverändert zurück. Über die Löslichkeits-Verhältnisse des Verseifungsproduktes werden keine Angaben gemacht; nach eigenen Beobachtungen ist das einmal getrocknete Verseifungsprodukt ebenso wie getrocknete Amylose in kaltem Wasser größtenteils unlöslich.

Demgegenüber gelangt man zu einer in kaltem Wasser vollkommen löslichen und in diesem Mittel molekular dispergierenden Amylose, wenn man das Acetat einer desaggregierenden Vorbehandlung unterwirft. Sie kann in verschiedener Weise erfolgen: Einmal kann man das Acetat im Bombenrohr mit der 10-fachen Menge Naphthalin $\frac{1}{2}$ Stde. auf eine Badtemperatur von 260–270° erhitzen und ein Acetat von der unveränderten

¹⁾ A. Pictet und Jahn, *Helv. chim. Acta* **5**, 640 [1922]; H. Pringsheim und K. Wolfsohn, *B.* **57**, 887 [1924]; H. Pringsheim, *B.* **57**, 1581 [1924].

²⁾ 21. Mittlg.: H. Pringsheim und G. Will, *B.* **61**, 2011 [1928].

³⁾ M. Bergmann und E. Knehe, *A.* **452**, 141 [1927].

Drehung des Amylose-acetates wiedergewinnen. Verseift man dieses Produkt mit alkohol. Kali in üblicher Weise, und nimmt man, wie im Versuchsteil beschrieben, die Entwässerung des Verseifungsproduktes in besonders vorsichtiger Weise mit Alkohol und Äther vor, so erhält man ein Amylosan von der unveränderten spezif. Drehung der Amylose, das ohne Reduktionsvermögen ist und durch Amylase gespalten wird; wie beim Glykogen die braune, so bleibt hier die blaue Jodfärbung der Amylose unabhängig vom Ballungszustand erhalten. In Wasser von Zimmer-Temperatur ist das Präparat spielend löslich. Die Lösung erscheint zeitlich stabil, scheidet aber beim Gefrieren die gelöste Substanz langsam wieder aus, eine Erscheinung, die ja auch an Amylose-Lösungen beobachtet wird. Bei den kryoskopischen Bestimmungen (vergl. die Tabelle II im Versuchsteil) steigt nach jedesmaliger Bestimmung des Gefrierpunktes der Lösung das Molekulargewicht kontinuierlich an, so daß der für den Verteilungszustand gefundene niedrigste Wert von etwa 600 nur eine obere Grenze für das tatsächliche Molekulargewicht der Substanz darstellen dürfte. Das Gefrieren begünstigt demzufolge die Aggregation, bis die Substanz sich schließlich unlöslich abscheidet.

Ein Produkt, das mit dem soeben beschriebenen identisch ist, gewinnt man auch auf dem von Pringsheim und Will⁴⁾ zur Isolierung des Glykogens eingeschlagenen Wege: Läßt man eine 4-proz. Lösung des Amylose-acetates in Chloroform unter Zusatz von 0.2% Benzol-sulfonsäure 24 Stdn. am Rückflußkühler sieden, so kann mittels Alkohols ein Produkt ausgefällt werden, das nach der Verseifung der verbleibenden Acetylreste (38.6%) und vorsichtiger Trocknung wiederum eine mit Amylose chemisch identische Substanz liefert. Tabelle II im experimentellen Teil zeigt ihr analoges Verhalten bei der Kryoskopie.

Es sei darauf hingewiesen, daß der Asche-Gehalt der in der beschriebenen Weise verseiften Präparate stets unterhalb von 0.5% liegt, die gemessenen Depressionen also nicht erklären kann. Diese beweisen daher eine Dispergierung der gelösten Substanz zu Teilchen von molekularer Größenordnung; sie entsprechen anfangs einer Teilchengröße von etwa $4(C_6H_{10}O_2)$. Um zu zeigen, daß nicht geringe Aschen-Bestandteile oder andere Verunreinigungen die Ursache der Dispergierung sind, wurde versucht, die Aggregation der Substanz bei der Kryoskopie durch künstlichen Zusatz eines Dispergators hintanzuhalten; die Molekulargewichts-Bestimmung erfolgte zu diesem Zweck in einer $m/1000$ -Natriumrhodanid-Lösung. Obwohl das Natriumrhodanid als besonders guter Dispergator bekannt ist, wurde eine weitere Teilchen-Zerkleinerung nicht beobachtet.

Ein besonders auffälliges Verhalten zeigen die beiden Präparate bei der Ebullioskopie. Der Siedepunkt reinen Wassers wird nicht erhöht, sondern um mehrere Hundertstel Grad gesenkt. Dieselben Erscheinungen sind früher bei der Ebullioskopie der Grundkörper der beiden Polyamylosen-Reihen, bei der Di-⁵⁾ und der Triamylose⁶⁾, beobachtet worden, die in siedendem Wasser ebenfalls Aggregation bis zur Kolloidteilchengröße er-

⁴⁾ H. Pringsheim und G. Will, a. a. O.

⁵⁾ H. Pringsheim und K. Goldstein, B. **56**, 1520 [1923].

⁶⁾ H. Pringsheim und D. Dernikos, B. **55**, 1433 [1922].

fahren, obwohl sie in kaltem Wasser nachweisbar⁷⁾ monomolekular dispergieren.

Auch die Barger-Rastsche Methode bietet hier ihre Schwierigkeiten. Das Arbeiten bei höheren Temperaturen gab ich auf, da die in Blindversuchen erhaltenen Werte nicht genügend reproduzierbar waren. Ähnliche Beobachtungen hat neuerdings auch A. Friedrich⁸⁾ gemacht. Bei Raumtemperatur muß man eine lange Versuchsdauer in Kauf nehmen, während auf der anderen Seite infolge der Reassoziaton der Versuch nicht über unbeschränkte Zeit hinaus ausgedehnt werden darf. So mußte ich mich mit nur geringen Ausschlägen begnügen, um so mehr als die Konzentration der zu vermessenden Lösung wiederum zur Vermeidung einer Aggregation niedrig zu wählen war. Die nachstehende Tabelle gibt die Ergebnisse einer Versuchsreihe wieder, in der $n_{/10}$ -, $n_{/20}$ -, $n_{/40}$ -, $n_{/60}$ - und $n_{/100}$ -Glucose-Lösungen gegen eine $C_6H_{10}O_5/20$ -Lösung der durch Benzol-sulfonsäure-Kochung dispergierten Amylose festgelegt wurde. Nr. VI ist eine mit zwei Wassertropfen gefüllte Capillare und dient zur Kontrolle auf Temperaturkonstanz.

Tabelle I.
Barger-Rast-Bestimmung.

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
Glucose-Lösung	$n_{/10}$	$n_{/20}$	$n_{/40}$	$n_{/60}$	$n_{/100}$	Wasser
Zeit in Stdn.	Verschiebung des Meniskus					
1	± 0	± 0	± 0	-1	-4	± 0
3	+0.5	± 0	± 0	-4	-3	± 0
5	+1	+1	± 0	-4	-3	± 0
7	+1	+1	± 0	-4	-3.5	± 0
24	+2.5	+2	± 0	-3	-4	± 0
48	+5.5	+3	+2	-3	-5	-2
72	+10.5	+7	+1	± 0	-4	-3

Wie man sieht, bleibt das Röhren III merklich konstant, während die Verschiebung bei stärkerer Konzentration nach Plus und bei schwächerer nach Minus erfolgt. Das entspricht einer Teilchengröße der abgebauten Amylose von $2(C_6H_{10}O_5)$. Sofern das Resultat nicht durch die geringen Ausschläge getrübt ist, stimmt es mit der Umwandlung der Amylose in Dihexosan⁹⁾ und Amylobiose⁹⁾ überein.

Eine Verbesserung der Löslichkeits-Eigenschaften der abgebauten Amylose läßt sich durch Verlängerung der Dauer der Benzol-sulfonsäure-Kochung nicht erreichen. Nach 48-stdg. Kochzeit resultiert bereits ein Acetat, dessen Verseifungsprodukt eine niedrigere Drehung besitzt, als sie der Amylose zukommt. Bei noch längerer Kochdauer scheidet sich das Acetat spontan aus der Chloroform-Lösung aus; das Verseifungsprodukt besitzt zwar noch

⁷⁾ Bezüglich der Triamylose vergl. M. Samec, Kolloidchemie d. Stärke, Dresden 1927, S. 53—54. ⁸⁾ A. Friedrich, Mikrochem. B. 6, 97 [1928].

⁹⁾ H. Pringsheim und K. Wolfsohn, B. 57, 887 [1924]; H. Pringsheim, B. 57, 1351 [1924]. ¹⁰⁾ K. Sjöberg, B. 57, 1251 [1924].

keine reduzierenden Eigenschaften, färbt sich aber mit Jod nur noch rot und zeigt Drehwerte von etwa $+165^{\circ}$. Offenbar tritt bei längerer Kochdauer eine Umlagerung ähnlich wie beim Cellulose-acetat¹¹⁾ ein.

Voraussetzung für die Durchführung gleichartiger Versuche am Amylopektin war die bisher nicht beschriebene Darstellung des Amylopektin-acetates. Bekanntlich sind für die Trennung von Amylose und Amylopektin verschiedenartige Methoden vorgeschlagen worden, die zu Amylopektin-Präparaten verschiedener Jodfärbung führten¹²⁾. Als Ausgangsmaterial diente mir ein nach Ling und Nanji¹³⁾ dargestelltes Amylopektin, und zwar die nach dem Wiederauftauen eines ausgefrorenen 5-proz. Stärkekleisters erhaltene watte-artige Masse. Sie wurde mit Wasser von 60° erschöpfend ausgezogen und mit Alkohol und Äther entwässert. Eine durch Erhitzen bei $2\frac{1}{2}$ Atm. aus ihr gewonnene 0.5-proz. wäßrige Lösung zeigte eine spezif. Drehung von $+220^{\circ}$, entsprechend dem Amylopektin von Gatin-Gruzewska¹⁴⁾ und dem von Ling und Nanji¹⁵⁾ mit alkoholgefälltem Gersten-Extrakt von der Amylose befreiten Amylopektin, das diese Forscher als amylose-frei bezeichnen.

Zur Acetylierung wurde das noch äther-feuchte Material im Brutraum mit einer Mischung von 10 Tln. Essigsäure-anhydrid und 16 Tln. Pyridin auf der Maschine geschüttelt; man beobachtet dann im Laufe von 1–2 Tagen den Beginn einer Quellung, die nach weiteren 3–4 Tagen bis zur Bildung einer homogenen, aber trüben, steifen Gallerte fortgeschritten ist. Die Gallerte wird portionsweise auf viel zerstoßenes Eis gegeben, der erhaltene Niederschlag mit Wasser im Mörser zu einem Pulver verrieben und dieses durch häufiges Verreiben mit Alkohol entwässert. Das alkoholfeuchte Rohprodukt gibt nun an siedenden Essigester ein Triacetat von den Löslichkeits-Eigenschaften des Amylose-acetates ab, während nach öfterer Wiederholung der Extraktion ein Amylopektin-acetat zurückbleibt. Dieses wird mit kaltem Chloroform aufgenommen und durch Zentrifugieren von einer geringen Menge unlöslicher Substanz befreit. Das durch Fällen der Chloroform-Lösung mit Äther erhaltene Amylopektin-triacetat geht nach dem Trocknen in Chloroform wie in Eisessig im Laufe mehrerer Tage bei Zimmer-Temperatur homogen in Lösung; jedoch sind selbst 1-proz. Lösungen noch so viscos und trübe, daß sich polarimetrische Messungen nicht durchführen lassen. Nach der Zerstörung der organischen Substanz durch oxydativen Aufschluß kann Phosphorsäure qualitativ nachgewiesen werden.

Der Abbau dieses Amylopektin-acetates mit Benzol-sulfonsäure ist bisher nicht in der erwünschten Weise gelungen. In allen Fällen trat infolge der schlechten Löslichkeit in Chloroform weitgehende Umlagerung unter Drehwerts-Abnahme ein. Kocht man eine 2-proz. Lösung des Acetates in Chloroform unter Zusatz von 0.2% Benzol-sulfonsäure 3–4 Tage, so fällt das Acetat aus der Chloroform-Lösung nach und nach aus; bei der Verseifung dieses Produktes erhielt ich eine Substanz der Drehung $+165^{\circ}$, die sich mit Jod rot färbte, kein Reduktionsvermögen besaß und bei der Kryoskopie in Wasser Werte lieferte, die einem zwischen $2(C_6H_{10}O_5)$ und

11) H. Pringsheim, E. Kasten und E. Schapiro, B. **61**, 2019 [1928].

12) vergl. M. Samec, Kolloidchemie d. Stärke, Dresden 1927.

13) A. R. Ling und D. R. Nanji, Journ. chem. Soc. London **123**, 2666 [1923].

14) Gatin-Gruzewska, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 540 [1908].

15) A. R. Ling und D. R. Nanji, a. a. O.

$3(C_6H_{10}O_5)$ liegenden Molekulargewicht entsprachen. Diese Verhältnisse bedürfen weiterer Klärung.

Interessanter ist das Ergebnis einer Kochung mit Benzol-sulfon-säure in Chloroform unter Zusatz größerer Mengen Essigsäure-anhydrid. Im Gegensatz zu dem sonst üblichen Verhalten trat hier eine Abspaltung von Essigsäure nicht ein, und das Acetat blieb bei 4 Tage langer Kochung in Lösung. Das durch Fällen mit Alkohol gewonnene Reaktionsprodukt zeigte nunmehr alle Eigenschaften des Amylose-acetates, ging in Chloroform klar in Lösung und besaß in diesem Mittel die Drehung $[\alpha]_D = +172.5^\circ$. Nach seiner Verseifung ergab sich ein nur teilweise wasser-lösliches Produkt von blauer Jodfarbe.

In diesem Zusammenhange sei über Versuche zur Acetylierung der nicht getrennten Stärke nach der Pyridin-Methode berichtet. Die aus einem Stärkekleister mit Alkohol ausgefällte Stärke¹⁶⁾ läßt sich nach dem Entwässern mit Alkohol und Äther im äther-feuchten Zustande in analoger Weise mit Pyridin bei Brut-Temperatur acetylieren; es entsteht hierbei eine steife Gallerte, welche auf die übliche Weise ein Triacetat liefert, in dem sich qualitativ wieder Phosphorsäure nachweisen läßt. Das Acetat ist in Chloroform, Eisessig und Aceton quellbar und verteilt sich in den beiden erstgenannten Flüssigkeiten bei mehrtägigem Stehen zu homogenen, selbst in Konzentrationen von 1–2% hochviscosen Lösungen. Diese sind jedoch wieder so trübe, daß sich Drehwerts-Bestimmungen nicht ausführen lassen; sie lassen sich auch nicht durch Zusatz von Alkohol aufhellen.

Dieses Acetat weicht also von dem von Brigl und Schinle¹⁷⁾ aus demselben Ausgangsmaterial und nach derselben Acetylierungsmethode, aber bei der höheren Temperatur von 80° erhaltenen, in Bezug auf seinen Lösungszustand in Chloroform ab, denn das Briglsche Stärke-acetat war in Chloroform filtrierbar und polarisierbar. Auch ich habe die Beobachtung gemacht, daß derartige Acetate scheinbar in Chloroform unlöslich sein können, wenn man mit dem Lösungsmittel kocht, bei mehrere Tage fortgesetzter Quellung in der Kälte aber viscose Lösungen bilden. So läßt sich das Abweichen des von Friese und Smith¹⁸⁾ erhaltenen Stärke-acetates, wie schon Brigl und Schinle hervorgehoben haben, erklären.

Beschreibung der Versuche.

Amylose-acetat.

Die Amylose wurde nach Ling und Nanji¹⁹⁾, wie von Pringsheim und Wolfsohn²⁰⁾ beschrieben, dargestellt und mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Die Eigenschaften des Amylose-acetats entsprechen den von Bergmann und Knehe²¹⁾ angegebenen.

0.0414 g Sbst. in 18.15 g Phenol: $\Delta = +0.063^\circ$.

$C_6H_7O_5(CH_3CO)_3$. Mol.-Gew. ber. 288.13, gef. 260.7.

Die Depressionen wurden erst nach 6-maliger Ablesung des Gefrierpunktes konstant; die Schwankungen betragen von da ab nur noch $\pm 0.002^\circ$.

¹⁶⁾ E. Peiser, Ztschr. physiol. Chem. **161**, 211 [1926]; H. Pringsheim und P. Meyersohn, ebenda **173**, 211 [1928].

¹⁷⁾ P. Brigl und R. Schinle, B. **62**, 1999 [1929].

¹⁸⁾ H. Friese und F. A. Smith, B. **61**, 1975 [1928].

¹⁹⁾ Ling und Nanji, Journ. chem. Soc. London **123**, 2666 [1923].

²⁰⁾ H. Pringsheim und K. Wolfsohn, B. **57**, 887 [1924].

²¹⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. **452**, 141 [1927].

Abbau der Triacetyl-amylose durch Erhitzen in Naphthalin.

2 g Acetat wurden mit 20 g Naphthalin im Bombenrohr im Ölbade auf 260–270° erhitzt und 1/2 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Es trat völlige Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde im Mörser zerrieben und zur Entfernung des Naphthalins mehrere Male mit siedendem Petroläther ausgezogen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Äther. Ausbeute 1.5 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.58^{\circ} \times 5/0.0328 \times 0.5 = +176.8^{\circ}.$$

Die Verseifung dieses Produktes wurde mit alkohol. Kalilauge in üblicher Weise vorgenommen. Das dabei erhaltene Kaliumsalz ging in Wasser von Zimmer-Temperatur bei gleichzeitiger Neutralisation mit Essigsäure in Lösung; die nicht zu konzentrierte Lösung lieferte beim Fällen mit Alkohol einen weißen Niederschlag, der sich über Nacht absetzte. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig abgegossen und durch absol. Alkohol ersetzt. Die zur vollständigen Trocknung erforderliche häufigere Erneuerung des Alkohols wurde ebenfalls durch vorsichtiges Abgießen des verbrauchten Trocknungsmittels vorgenommen; es empfiehlt sich nicht, in diesem Stadium die Trennung von Trocknungsmitteln und Niederschlag durch Abnutschen

Tabelle II.

Kryoskopie verschiedener Amylosane.

Zahl der Ablesungen	Naphthalin-Abbau		Benzol-sulfonsäure-Abbau			
	0.1274 g Sbst. in 12 ccm Wasser		0.2158 g Sbst. in 15 ccm Wasser		0.2100 g Sbst. in 15 ccm m/1000-NaCNS-Lsg.	
	Δ	M	Δ	M	Δ	M
1	0.034	580	0.044	608	0.050	533
2	0.030	658	0.037	723	0.044	592
3	0.028	705	0.035	764	0.037	704
4			0.032	836	0.037	704
5			0.028	956		
6			0.025	1348		
usw.	Nach 12-stdg. Stehen bei Raum-Temperatur Substanz teilweise ausgefallen.		Innerhalb von 5 Min. auf 70° erwärmt.		Eine Nacht bei Raum-Temperatur stehen gelassen.	
			1) 0.043	608	1) 0.035	704
			2) 0.026	956	2) 0.036	704
			3) 0.027	956	3) 0.026	968
					4) 0.027	
					5) 0.027	
					6) 0.021	
					2 1/2 Stdn. ausfrieren gelassen. Sbst. teilweise ausgefallen.	

zu bewerkstelligen, da die Substanz leicht verhornt. Der Alkohol wurde schließlich durch Äther verdrängt, das nur noch äther-feuchte Pulver abgesaugt und im Vakuum-Exsiccator von der größten Menge Äthers befreit. Ausbeute 40–50% des angewandten Acetats. Die Trocknung dauerte 4 bis

5 Tage. Das Präparat ging in Wasser von Zimmer-Temperatur klar und quantitativ in Lösung und verlor diese Eigenschaft auch nicht nach 1-stdg. Erhitzen in der Trockenpistole auf 80° unter 14 mm Druck.

$$[\alpha]_D = +1.88^\circ \times 5/0.0500 \times 1 = +188^\circ.$$

Kryoskopie vergl. Tabelle II.

Ebullioskopie 0.2096 g Subst. in 20 ccm Wasser: Statt Siedepunkts-Erhöhung etwa 0.04° Depression.

Abbau der Triacetyl-amylose mittels Benzol-sulfonsäure.

Eine Lösung von 2 g Triacetyl-amylose in 50 ccm Chloroform wird mit 0.1 g getrockneter Benzol-sulfonsäure versetzt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 24 Stdn. zum Sieden erhitzt; Zutritt von Feuchtigkeit ist durch Aufsatz eines Chlorcalcium-Rohres zu verhindern. Die Lösung bleibt klar und wird nach Beendigung der Reaktion durch absol. Alkohol gefällt. Den ausgefallenen weißen Niederschlag verreibt man mit Alkohol und Äther zu einem Pulver, das im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 1 g.

0.2630 g Subst.: 4.5 ccm *n*-NaOH; CH₃.CO = 36.8 %.

Die Verseifung erfolgt wieder durch alkalisches Kali. Das durch vorsichtige Trocknung mit Alkohol und Äther gewonnene Verseifungsprodukt ist in Wasser klar löslich, besitzt kein Reduktionsvermögen und färbt sich mit Jod blau.

0.2201 g Subst.: 0.3574 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.2234 g Subst.: 0.0010 g Asche.

C₆H₁₀O₃ (162). Ber. C 44.44, H 6.11. Gef. C 44.29, H 6.02, Asche 0.45.

$$[\alpha]_D = +1.40^\circ \times 15/0.2158 \times 0.5 = +189.9^\circ.$$

Kryoskopie vergl. Tabelle II.

Ebullioskopie 0.2420 g Subst. in 20 ccm Wasser: statt Siedepunkts-Erhöhung 0.025° Depression.

Amylopektin-triacetat.

Ein 5-proz. Stärkekleister wird bei -12° ausgefroren, die nach dem Auftauen erhaltene watte-artige Masse mit Wasser von 60° erschöpfend ausgezogen und die zurückbleibende, stark gequollene Substanz mit Alkohol und Äther vorsichtig entwässert. Die getrocknete Substanz liefert mit warmem Wasser erst nach feiner Pulverisierung einen homogenen Kleister, aus dem auf Jodzusatz ein blau-schwarzer Niederschlag ausfällt. Beim Erhitzen mit Wasser unter einem Druck von 2¹/₂ Atm. werden trübe Lösungen erhalten, die sich jedoch gut polarisieren lassen und mit Jod eine rein blaue Färbung ohne Niederschlags-Bildung liefern.

$$[\alpha]_D = +0.60^\circ \times 100/0.5470 \times 0.5 = +220^\circ.$$

Zur Acetylierung verwendet man das äther-feuchte Produkt, das durch kurzes Absaugen im Vakuum-Exsiccator von der Hauptmenge des anhaftenden Äthers befreit wird. Beim Schütteln des Ansatzes 1 Gew.-Tl. Amylopektin + 10 Vol.-Tle. Essigsäure-anhydrid + 16 Vol.-Tle. Pyridin im Brutraum beobachtet man nach 1—2 Tagen das Eintreten einer Quellung die in 4—5 Tagen zur Bildung einer hochviscosen, trüben, gelblichen Lösung führt. Sie wird mit Eisessig verdünnt und unter Umrühren portionsweise auf viel zerstoßenes Eis gegeben. Man läßt absitzen, hebert die überstehende Lösung vom Bodensatz ab und verreibt diesen mit neuen Mengen

Wassers im Mörser, bis er zu einem feinen, leicht filtrierbaren Pulver zerfällt. Dieses wird zur Trocknung mehrere Male mit absol. Alkohol verrieben.

Das alkohol-feuchte Produkt erhitzt man mit Essigester am Rückflußkühler bis zum beginnenden Sieden, läßt erkalten und zentrifugiert die stark gequollene Masse, worauf man eine trübe Lösung von einem gequollenen Rückstand abgießen kann. Letzterer wird erneut mit Essigester behandelt und erfährt, sobald der Ester keine löslichen Produkte mehr aufnimmt, eine deutlich sichtbare Entquellung. Das aus den vereinigten Essigester-Auszügen mittels Äthers gefällte Produkt zeigt die Eigenschaften des Amylose-acetats.

0.2354 g Sbst.: 4.78 ccm n_{D}^{20} -NaOH; CH_3CO gef. 43.7%.

$$[\alpha]_D = +1.02^\circ \times 5/0.0584 \times 0.5 = +174.8^\circ.$$

Der in Essigester unlösliche Rückstand wird wiederholt mit Chloroform kalt ausgezogen, bis der geringe verbleibende Rückstand zu entquellen beginnt. Die Trennung geschieht durch Zentrifugieren. Die trüben Chloroform-Auszüge werden mit Äther gefällt und liefern ein weißes Pulver von den im Text beschriebenen Eigenschaften.

0.3822 g Sbst.: 7.66 n_{D}^{20} -NaOH.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3(\text{CH}_3\text{CO})_3$ (288). — CH_3CO . Ber. 44.7, gef. 43.1.

Aus 15 g Amylopektin wurden durch Acetylierung und Fraktionierung in einem Falle 4 g essigester-lösliches und 12 g chloroform-lösliches Produkt gewonnen, neben etwa 1.5 g chloroform-unlöslichem Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Benzol-sulfonsäure-Kochung des Amylopektin-acetats bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid.

Eine Lösung von 2 g Amylopektin-acetat in 100 ccm Chloroform, gewonnen durch 2-tägiges Stehenlassen der Substanz mit dem Lösungsmittel bei Zimmer-Temperatur, wurde nach Zusatz von 0.2 g Benzol-sulfonsäure und 20 ccm Essigsäure-anhydrid 3 Tage am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung blieb klar. Durch Fällern mit Alkohol wurde in fast quantitativer Ausbeute ein Produkt von den Löslichkeits-Eigenschaften des Amylose-acetats gewonnen.

0.5076 g Sbst.: 10.56 ccm n_{D}^{20} -NaOH; CH_3CO gef. 44.7%.

$$[\alpha]_D = +1.00^\circ \times 5/0.0585 \times 0.5 = +172.4^\circ.$$

Die Verseifung dieses Acetats lieferte einen in kaltem Wasser nur teilweise löslichen Körper; ein Abbau war also nicht eingetreten.

Stärke-triacetat.

Ein 5-proz. Stärkekleister wurde mit Alkohol gefällt und der Niederschlag mit Alkohol und Äther zu einem feinen Pulver zerrieben. Die Acetylierung verlief alsdann genau in der beim Amylopektin beschriebenen Weise. Eine Fraktionierung des erhaltenen Produktes wurde nicht vorgenommen.

0.3344 g Sbst.: 6.88 ccm n_{D}^{20} -NaOH. — CH_3CO . Ber. 44.7, gef. 44.0.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich auch an dieser Stelle für ein mir gewährtes Forschungs-Stipendium meinen Dank aus.