

253. Kurt Hess und Franklin Artell Smith: Zur Kenntnis der Kartoffel-Stärke (II. Mitteilung über Stärke¹⁾).

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

(Eingegangen am 24. April 1929.)

I. Zur Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid.

In der ersten Mitteilung von Friese und Smith¹⁾ ist gezeigt worden, daß Kartoffel-Stärke nach einer Vorbehandlung mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid bei 50—70° je C₆H₁₀O₅ drei Acetylgruppen aufnimmt. Im folgenden wird nachgewiesen, daß der Erfolg der Vorbehandlung auf einer Quellung der Stärke beruht, für die der Wasser-Gehalt der Stärke und des Pyridins maßgebend ist.

In vertikal gestellten, unten verschlossenen Röhren von 1 cm Durchmesser wurde Kartoffel-Stärke mit bestimmtem Wasser-Gehalt bis zu einer Höhe von 3 cm eingefüllt, vorsichtig mit Pyridin von bestimmtem Wasser-Gehalt durchtränkt und schließlich damit bis zu einer Höhe von 18 cm überschichtet. Die mit der Zeit langsam fortschreitende Änderung der Höhe der Stärke-Schicht ist ein Maß für die Quellung (Volumen-Zunahme) der Stärke^{1a)}.

Kurve 1 der Fig. 1 (S. 1620) entspricht dem Verhalten wasser-freier Stärke (entwässert bei 100° und 16 mm über P₂O₅) in wasser-freiem Pyridin bei 20°. Nach 22 Tagen ist noch keine Zunahme der Höhe der Stärke-Schicht, also keine Quellung, zu beobachten. Kurve 2 entspricht der Quellung luft-trockener Stärke (16.6% Feuchtigkeit) in trockenem Pyridin, Kurve 3 der Quellung luft-trockener Stärke in 80-proz. Pyridin (20 g H₂O in 100 g Lösung) und Kurve 4 der Quellung von wasser-freier Stärke in 80-proz. Pyridin. Jede Quellungskurve war durch einen Parallelversuch kontrolliert und in annähernder Übereinstimmung mit den in Figur 1 verzeichneten Kurven gefunden. Danach hängt die Quellung der Stärke sowohl vom Wasser-Gehalt des Pyridins als auch von ihrem eigenen Wasser-Gehalt ab. Trockene Stärke quillt in 80-proz. Pyridin stärker, als luft-trockene Stärke¹⁾. Die Versuche 2, 3 und 4 wurden nach 43 Tagen abgebrochen, da diese Beobachtungsdauer für den vorliegenden Zweck genügte.

Wie bereits in der ersten Mitteilung bemerkt wurde, läßt sich trockene Stärke bei Ausschluß von Feuchtigkeit nicht acetylieren. Kurve 1 zeigt, daß die Stärke unter diesen Umständen auch nicht quillt.

Der Quellungszustand, der nach 24-stdg. Einwirkung des Quellungsmittels entsprechend der Vorschrift der ersten Mitteilung für eine erfolgreiche Acetylierung luft-trockener Stärke mit 80-proz. Pyridin bei 50—70° maßgebend ist, entspricht dem durch © markierten Punkt der Quellungskurve 3.

Aus Quellungsversuch 1 und 2 ist daher bereits zu folgern, daß die Acetylierung mit dem Quellungsgrad der Stärke unmittelbar

¹⁾ I. Mitteilung: H. Friese und F. A. Smith, B. 61, 1975 [1928].

^{1a)} man vergl. J. R. Katz in Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. III, S. 347 [1924].

²⁾ Die aus den Kurven 3 und 4 gegenüber Kurven 1 und 2 hervorgehende Umkehrung der Abhängigkeit der Quellung vom Gesamtwassergehalt ist auffallend und wahrscheinlich zwanglos dadurch zu erklären, daß die Quellung der Stärke in Pyridin-Wasser ein Maximum durchläuft. In diesem Sinne wird die Quellung der Stärke weiter geprüft.

zusammenhängt. Die Acetylierbarkeit der Stärke nimmt mit zunehmendem Quellungsgrad weiter zu. Die Acetylierung vollzieht sich glatt bei Raum-Temperatur, wenn die Stärke z. B. in dem nach 14 Tagen erreichten Quellungsgrad (vgl. Kurve 2, 3 und 4) mit Pyridin und Essigsäureanhydrid übergossen wird. Innerhalb 24 Stdn. gelatiniert³⁾ bei 19° der Acety-

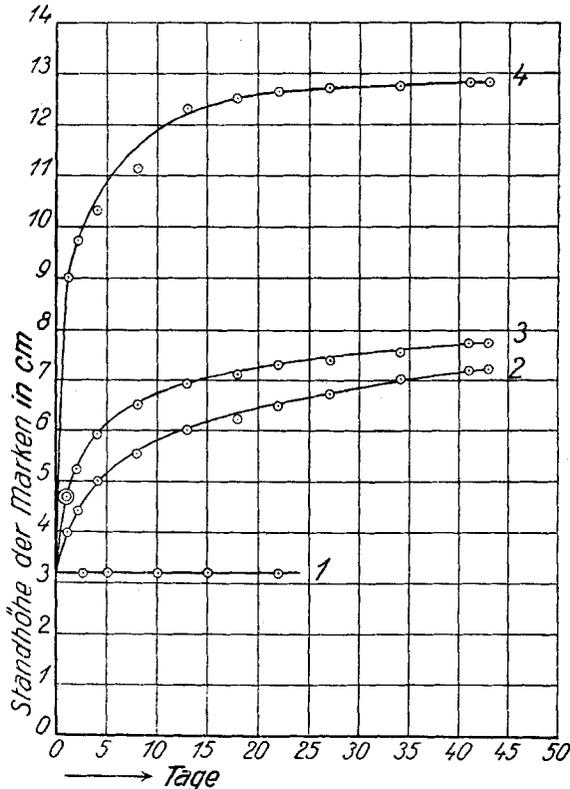


Fig. 1.

lierungs-Ansatz bereits vollständig, was nach unseren Erfahrungen schon auf einen hohen Acetylgehalt der Stärke hindeutet. Zur Sicherheit haben wir die Ansätze vor der Aufarbeitung noch einige Tage mit dem Acetylierungsmittel bei Raum-Temperatur stehen lassen.

Da festgestellt wurde, daß Geschwindigkeit und Größe der Quellung der Stärke in Pyridin-Wasser mit abnehmender Temperatur sehr stark zunimmt, ist zu erwarten, daß durch die Vorquellung der Stärke bei tiefer Temperatur die Acetylierung noch wesentlich abgekürzt werden kann.

Nach der Behandlung mit 80-proz. Pyridin erscheinen die Stärkekörner unter dem Mikroskop stark gequollen; sie sind schließlich vollkommen anisotrop geworden.

³⁾ Die Quellung nimmt nach unserer Feststellung im Verlauf der Acetylierung nach Maßgabe der Acetyl-Aufnahme bis zur völligen Gelatinierung der gesamten Flüssigkeit zu.

2. Über die Löslichkeit von Triacetyl-stärke.

P. Brigl und R. Schinle⁴⁾ haben inzwischen auch die Acetylierbarkeit bei Wasserbad-Temperatur verkleisterter Reis-Stärke mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei 80° festgestellt. Die Autoren wiederholten außerdem die Acetylierung genau nach der in der I. Mitteilung gegebenen Vorschrift und erhielten ein Stärke-acetat, das von Chloroform „rasch“ zu einer „homogenen, viscosen Lösung“ aufgenommen werden soll und darin mit den Eigenschaften des aus verkleisterter Stärke erhaltenen Acetates übereinstimmt. Demgegenüber hatten Friese und Smith beobachtet, daß das aus natürlicher Stärke nach der Vorquellung gewonnene Acetat mit Chloroform „zwar sehr stark aufquillt“, ohne indessen wesentliche Anteile an das Chloroform abzugeben (begrenzte Quellung).

Da möglicherweise das Verhalten der nach unserem Verfahren aus natürlicher Stärke gewonnenen Präparate gegen Lösungsmittel sich verschiebt, je nachdem ob man mit Überschuß von Pyridin, oder mit soviel Essigsäure-anhydrid arbeitet, daß das Reaktionsgemisch nach der Reaktion neutral ist, oder ob man schließlich nur soviel Pyridin zugibt, daß das Reaktionsgemisch im Verlauf der Acetylierung essigsauer wird, haben wir das Verhalten von drei entsprechend dargestellten Präparaten gegen Chloroform verglichen.

Versuch Nr. 1 ist pyridin-alkalisch, Nr. 2 neutral und Nr. 3 nach der Reaktion essigsauer. Vergleichsweise sind die Versuchs-Bedingungen für Amylose (Frakt. I, B. 61, 1981 [1928]; pyridin-alkalisch) als Nr. 4 angefügt. Die Acetylierung dauerte jeweils 6 Tage, die Acetylierungs-Temperatur war bei Versuch 1—3 60—70°, bei Versuch 4 40—50°. Die Ausbeute an Triacetat ist in allen Fällen praktisch quantitativ.

Nr.	g Stärke (luft-trocken)	Vorbehandlung	dazu ccm Pyridin (trocken)	ccm Essig- säure- anhydrid	% Essig- säure
1	2.0	20 ccm Pyridin (80%) 24 h 20°	29	30	62.60
2	3.0	15 ccm Pyridin (80%) 24 h 20°	22.6	30	62.50
3	3.0	20 ccm Pyridin (80%) 24 h 20°	10	30	62.52
4	g Amylose (luft-trocken) 20.0	190 ccm Pyridin (trocken) 24 h 20°	—	150	62.33

Zur Prüfung der Löslichkeit in Chloroform wurde 1.03 g von Präparat 1 mit 100 ccm bei 20° 24 Stdn. geschüttelt⁵⁾, worauf eine verhältnismäßig gleichmäßige Suspension entstanden war, die aus starkgequollenen gallertigen Klümpchen bestand. Beim Versuch, die Suspension durch ein Jenaer Glasfilter Nr. 7 bei 1—1.5 Atm. Überdruck zu filtrieren, blieb auf der Nutsche ein gallertiger Rückstand, während das Filtrat 0.688 g/100 ccm Lösungsmittel enthielt. Das Filtrat war indessen keineswegs homogen. Man konnte wieder gallertige Teilchen darin erkennen. Beim Stehen setzten sich überdies größere gallertige Klumpen an der Gefäßwand ab. Ebenso

⁴⁾ B. 62, 99 [1929]; Anmerkung bei der Korrektur: man vergl. auch A. Steingrover und H. Pringsheim, B. 62, 1356 [1929].

⁵⁾ Beim heißen Extrahieren am Rückflußkühler oder kaltem Verreiben mit Chloroform wurden diese Präparate fast überhaupt nicht vom Lösungsmittel aufgenommen; das Amylose-acetat geht dabei sofort vollständig in Lösung.

wurde Präparat 2 geprüft. Die nach 24-stdg. Schütteln mit Chloroform erhaltene Suspension war ähnlich wie die von Präparat 1. Beim Filtrieren (1—1.5 Atm.) durch Glasfilter Nr. 7 verblieb wiederum eine gallertige Masse auf dem Filter, während ein klares Filtrat erhalten wurde, das aber nur 0.208 g Substanz in 100 ccm Lösung enthielt. Präparat 3 gab unter den gleichen Bedingungen ebenfalls eine trübe, vielleicht etwas gleichmäßigere Suspension der Acetyl-stärke, bei der aber auch hier wieder mit bloßem Auge gallertige Klümpchen beobachtet wurden. Beim Filtrieren durch Glasfilter Nr. 7 hatte sich das Aussehen des Filtrates in keiner Weise gegenüber dem Zustand vor der Filtration geändert.

Im Gegensatz zum Verhalten dieser Präparate ließ sich Präparat 4 von Chloroform spielend zu klarer, homogener, 10-proz. Lösung aufnehmen, wobei die Lösung noch nicht gesättigt war.

Während also Präparat 1—3 dem Übergang begrenzter Quellung zu unbegrenzter Quellung (kolloide Lösung) einen auffallenden Widerstand entgegenzusetzen, jedenfalls durchaus nicht „rasch“ zu „homogener Lösung“ aufgenommen werden, wird Präparat 4, das nach Angabe von Brigl und Schinle in Löslichkeit und Drehung ihrem Acetat aus verkleisterter Stärke entspricht, von Chloroform spielend leicht zu konzentrierten homogenen Lösungen aufgenommen.

Wenn bekanntlich auch der Übergang von begrenzter Quellung zu kolloider Dispergierung schlecht zu definieren ist, so glauben wir uns nach diesen Versuchen doch durchaus nicht der Angabe anschließen zu können, daß sich das nach unserem Verfahren gewonnene Stärke-acetat in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel nicht von Stärke-acetaten aus verkleisterter Stärke bzw. aus durch Wasser-Extraktion gewonnener „Amylose“ unterscheidet.

Außer der Abhandlung von Brigl und Schinle haben inzwischen auch noch W. N. Haworth, E. L. Hirst und J. I. Webb⁶⁾, sowie Y. Tsuzuki⁷⁾ Vorschriften zur Acetylierung von Stärke gegeben. Ähnlich wie Brigl und Schinle, gehen Haworth und Mitarbeiter von verkleisterter Stärke aus und behandeln diese nach einem von Barnett⁸⁾ für die Acetylierung der Cellulose angegebenen Verfahren mit Essigsäure-anhydrid, schwefliger Säure und Chlor. Tsuzuki acetyliert „lösliche Stärke Merck“ mit Chlorzink bzw. Natriumrhodanid und Essigsäure-anhydrid. Bezüglich des Ausgangsmaterials bei Tsuzuki, sowie der Verwendung von Chlorzink gelten die in der ersten Mitteilung bereits geäußerten Bedenken. Aber auch die von Haworth bevorzugte Methode scheint keine völlige Sicherheit für den Ausschluß eines weiteren chemischen Angriffes auf die Stärke zu bieten. Nach unseren Erfahrungen auf dem Cellulose-Gebiet entstehen bei der Barnettschen Methode besonders leicht acetylytische Abbauprodukte⁹⁾.

Wir glauben in dem Hinweis nicht fehlzugehen, daß die Acetylierung der natürlichen Stärke mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid ohne vorangehende Heißverkleisterung zumal in der neuen Form bei Raum-Temperatur das bisher mildeste Verfahren zur Darstellung von Acetyl-stärke darstellt, wel-

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2681.

⁷⁾ Bull. chem. Soc. Japan 4, 21 [1929]; vergl. dazu auch 3, 276 [1928].

⁸⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 40, 8 [1929].

⁹⁾ K. Hess, Chemie d. Cellulose, Leipzig 1928, S. 390.

ches dafür Gewähr bieten dürfte, daß dabei die Stärke ohne chemischen Abbau acetyliert wird.

Es ist für die Art der chemischen Umsetzung derartig organisierter Naturprodukte bezeichnend, daß auch für die glatte Acetylierung der Stärke der Quellungs Zustand maßgebend ist. Ähnlich wie die Cellulose-Faser kein homogenes Gebilde ist, sondern eine weitgehende Unterteilung durch ein von Cellulose physikalisch und offenbar auch chemisch verschiedenes Hautsystem deutlich erkennen¹⁰⁾ läßt, das für Lösungs- und Quellungs-Erscheinungen, sowie für den Ablauf chemischer Umsetzungen im Faserverband von grundlegender Bedeutung zu sein scheint¹¹⁾, muß auch für das Verhalten natürlicher Stärkekörner gegen Lösungs- und Quellungsmittel, sowie gegen chemische Reagenzien der morphologische Bau weitgehend berücksichtigt werden¹²⁾. Bekanntlich ist auch das Stärkekorn lamellen-förmig gebaut. Es besteht nach den Erfahrungen an Cellulose-Fasern die Möglichkeit, daß die einzelnen Lamellen durch dünnste Fremdhautschichten voneinander getrennt sind, und daß durch die Quellung des Stärkekornes mit dem Pyridin-Wassergemisch die Stärkesubstanz dem Acetylierungsmittel durch mechanische Wirkungen zugänglich gemacht wird, die sich dann ebenso leicht wie jedes niedermolekulare, in Wasser leicht lösliche Kohlenhydrat acetylieren läßt. Die bisher für schwierig gehaltene Acetylierung der Stärke erscheint danach viel weniger durch die chemische Eigenart des Kohlehydrates, als durch die morphologischen Verhältnisse im Bau des Stärkekornes bedingt zu sein.

3. Über das Verhalten von Stärke gegen warmes Wasser.

In der I. Mitteilung war gezeigt worden, daß man der natürlichen Stärke durch Behandeln mit Wasser unterhalb der Quell-Temperatur wesentliche Mengen an Kohlenhydrat entziehen kann. Dabei nehmen die Stärkekörner im Durchmesser ab, ohne aber sonst in ihrem Aussehen unter dem Polarisations-Mikroskop eine Änderung aufzuweisen. Die Stärkesubstanz wird scheinbar schichtenweise von außen her vom Wasser aufgenommen. Die Beobachtung steht im Gegensatz zu der alten Auffassung, nach der es der Sprengung einer der Menge nach sehr bedeutenden Hüllschicht des Stärkekornes bedarf, um eine im Innern des Stärkekornes liegende, wasser-lösliche Amylose in Wasser abzuführen. Ein Teil des abgelösten Kohlenhydrates wird bei der Operation hydrolytisch gespalten¹³⁾. Durch fraktionierte Fällung der Wasser-Auszüge mit Alkohol lassen sich die reduzierenden Anteile abtrennen. Die nicht-reduzierenden Fraktionen entsprechen Präparaten mit den für Stärke-Amylose angegebenen Eigenschaften. Wenn die Untersuchung auch noch keineswegs abgeschlossen ist, seien einige, die frühere Mitteilung ergänzende Versuche jetzt schon mitgeteilt, da wir die vorliegende Arbeit nicht mehr gemeinsam fortführen können.

¹⁰⁾ M. Lüdtke, A. **466**, 27 [1928]; vergl. auch P. P. v. Weimarn, Kolloid-Ztschr. **44**, 163 [1928].

¹¹⁾ K. Hess, Ztschr. Biol. **203**, 419 [1928]; C. Trogus, Papierfabrikant **27**, 55 [1929].

¹²⁾ Dieser Grundsatz hat auch in der inzwischen erschienenen Arbeit von T. C. Taylor und C. O. Beckmann (Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 294 [1929]) zu einem beachtenswerten Erfolg geführt.

¹³⁾ Bei der Reaktion könnten enzymatische Vorgänge eine Rolle spielen.

Fraktion 5 (vgl. Tabelle 1 in der I. Mitteilung) mit einem Reduktionsvermögen von 11.8% der Glucose wurde in 1-proz. wäßriger Lösung in einem Jenaer Schliffkolben 23 Tage zum Sieden erhitzt, wobei das Reduktionsvermögen auf 25.6% stieg, der Drehwert von +141.9⁰ auf +120.0⁰ (Wasser) sank. Die Lösung des Kohlenhydrates zeigte vor dem Kochen $p_H = 6.12$ (Chinhydron-Elektrode), nach dem Kochen $p_H = 4.52^{14}$. Da der p_H -Wert von Wasser beim Kochen im gleichen Kolben etwas ansteigt (vor dem Kochen $p_H = 6.48$, nach dem Kochen $p_H = 6.54^{15}$), kann kein Zweifel sein, daß bei der Hydrolyse der Amylose durch heißes Wasser zu reduzierenden Substanzen eine recht erhebliche Säuerung eintritt, so daß diese Reaktion den Charakter einer „Autokatalyse“ besitzen dürfte.

Beim Behandeln natürlicher Stärke mit warmem Wasser tritt zwar auch eine Änderung des p_H -Wertes der wäßrigen Lösung gegenüber dem des verwendeten Wassers ein, sie ist aber unregelmäßig und steht in keiner Beziehung zu der in der entsprechenden Zeit an das Wasser abgegebenen Kohlenhydrat-Menge. In Figur 2 entsprechen die Zahlen auf den Abszissen der Reihenfolge der Extraktionen, die an 75 g Stärke (14.2% Luft-Feuchtigkeit) nacheinander mit je 900 ccm destill. Wasser je 5 Stdn. lang bei den in Figur 2 angegebenen Temperaturen durchgeführt worden war. Auf der oberen Ordinate ist die Menge an extrahiertem Kohlenhydrat, auf der unteren das jeder Extraktion entsprechende p_H des Wassers vor der Extraktion (1)

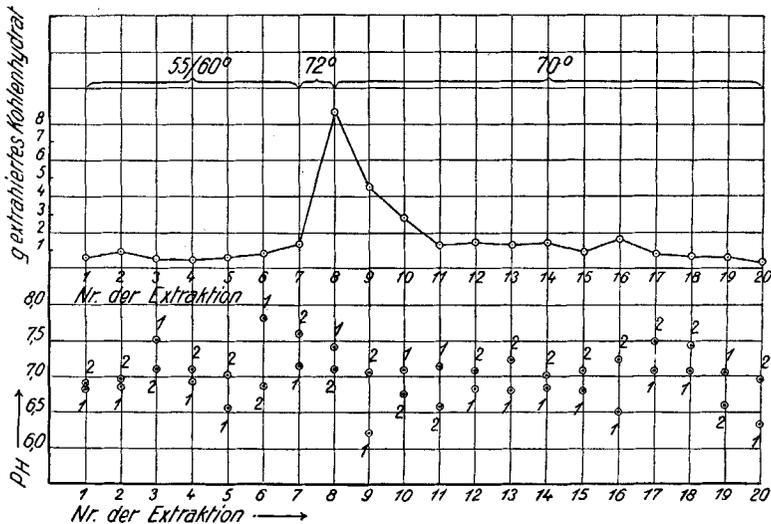


Fig. 2.

und das der Lösung nach der Extraktion (2) wiedergegeben. Auf Konstanz des p_H des verwendeten Wassers bei den einzelnen Extraktionen war zunächst nicht geachtet worden. Aus den Messungen geht aber trotzdem bereits hervor, daß eine Beziehung der in gleichen Zeiten an das Wasser abgegebenen Kohlenhydrat-Menge zu dem p_H der Lösung nicht zu bestehen scheint.

¹⁴) Alle p_H -Werte bei 19⁰ gemessen.

¹⁵) Alkaligehalt des Glases, sowie Entweichen von Kohlensäure während des Kochens.

Diese abgelöste Kohlenhydrat-Menge hängt nur von der Temperatur ab, sie zeigt ein Maximum bei der Quell-Temperatur der Stärkekörner (72°).

Infolge der Aschen-Bestandteile und anderen Verunreinigungen der Stärke ist naturgemäß eine Änderung des p_H -Wertes des Wassers nach der Extraktion zu erwarten. Es fällt aber auf, daß das p_H der Kohlenhydrat-Lösungen nach den Extraktionen in scheinbar regelloser Folge zu und abnimmt. Die Ursache hierfür ist nicht zu erkennen; man könnte daran denken daß die nach jeder Extraktion abgetrennten Stärke-Schichten einen verschiedenen Gehalt an Fremdstoffen besitzen, die das p_H der Lösung verschieden beeinflussen.

Beschreibung der Versuche.

Acetylierung natürlicher Stärke mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid bei Raum-Temperatur.

6.4 g luft-trockne Kartoffel-Stärke (16.58% H_2O) wurden mit trockenem reinsten Pyridin bei $18-20^{\circ}$ gemäß Kurve 2 in Fig. 1 14 Tage gequollen und darauf mit weiteren 60 ccm Pyridin und 153 ccm reinem Essigsäure-anhydrid versetzt. Entsprechend diesen Mengenverhältnissen ist das Reaktionsgemisch nach der Reaktion bei Berücksichtigung des Wassergehaltes der Stärke neutral. Bereits nach 24-stdg. Stehen bei Raum-Temperatur ist die Stärke vollständig gelatiniert, was erfahrungsgemäß schon auf eine hohe Acetylierungsstufe schließen läßt. Wir ließen noch einige Tage bei Raum-Temperatur stehen, wobei sich das Reaktionsgemisch nicht mehr änderte. Nach dem Eintragen in Wasser und gründlichem Durchwaschen hatte das schneeweiße, körnige Produkt einen Acetyl-Gehalt von 62.63% $CH_3.COOH$ (Theorie 62.50).

0.1311 g trockne Substanz verbrauchten nach der Verseifung mit 50-proz. Schwefelsäure 23.80 ccm Barytlauge ($F = 0.05747$; Acetyl-Bestimmung nach Hess-Weltzien).

Das Präparat verhält sich Lösungsmitteln gegenüber grundsätzlich ebenso, wie bereits in der I. Mitteilung festgestellt wurde. Auch das Verseifungsprodukt entspricht in allen Eigenschaften dem Präparat, das aus dem nach der früheren Vorschrift bei $50-70^{\circ}$ mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid gewonnenen Stärke-acetat erhalten wurde.

In gleicher Weise wurde Kartoffel-Stärke gemäß Kurve 3 und 4 in Figur 1 14 Tage lang vorgequollen. Die Acetylierung verlief auch bei diesen Präparaten glatt bei Raum-Temperatur.

Bereits in der I. Mitteilung wurde berichtet, daß das nach der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak aus dem Stärke-acetat regenerierte Kohlenhydrat in kalter *n*-Natronlauge im Gegensatz zu der natürlichen Stärke nur schwer in Lösung gebracht werden kann, was damals eine Identifizierung durch den Drehwert sehr erschwerte. Wir vermuteten, daß dieses Verhalten auf zu scharfes Trocknen des Kohlenhydrates zurückzuführen sei. Die Vermutung hat sich nicht bestätigt. 1.5 g eines wie früher bei $50-70^{\circ}$ mit Pyridin und Anhydrid dargestellten Stärke-acetats wurden mit 30 ccm *n*-Natronlauge mehrere Tage auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure wurde das gequollene suspendierte Kohlenhydrat mit Alkohol entquollen und auf der Zentrifuge gründlich gewaschen. Von dem feuchten Präparat wurde ein Teil zur Feuchtigkeits-Bestimmung und ein anderer Teil unmittelbar zu einer Drehwerts-Bestimmung mit so viel Natronlauge versetzt, daß eine Suspension von 0.0679 g

Substanz in 25 ccm 0.81-n. Natronlauge vorlag. Während natürliche Stärke sich unter diesen Bedingungen ohne weiteres auflöst, trat im Falle des regenerierten Kohlenhydrats bei Raum-Temperatur keine Auflösung ein.

Wir haben das Kohlenhydrat unter diesen Bedingungen erst durch Erwärmen auf etwa 60° allmählich im Verlauf von 6 Tagen in Lösung bringen können. Die nahezu klare, farblose Lösung zeigte im 1-dm-Rohr $\alpha_D^{19} = +0.41^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +150.95^\circ$. Zum Vergleich wurde natürliche Stärke zu gleicher Konzentration in 0.81-n. Natronlauge aufgenommen, wobei sie sich sofort klar löste, und diese Lösung ebenfalls 6 Tage bei 60° erwärmt. Im 1-dm-Rohr war $\alpha_D^{19} = +0.41^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +150.95^\circ$.

Diese Übereinstimmung mag gewiß für die chemische Identität zwischen natürlicher Stärke und Regenerat sprechen. Da aber natürliche Stärke in 0.81-n. Natronlauge vor dem Erwärmen einen Drehwert von $[\alpha]_D^{19} = +165.10^\circ$ zeigt, so folgt, daß während des Erwärmens die natürliche Stärke sich in noch unbekannter Weise verändert haben muß, wodurch der Vergleich mit dem regenerierten Kohlenhydrat naturgemäß erschwert wird. Immerhin scheint die Übereinstimmung des Drehwertes in beiden Fällen nach dem Erwärmen doch für die chemische Identität der gemessenen Präparate zu sprechen. Hinzu kommt, wie früher schon mitgeteilt wurde, daß das Regenerat, ebenso wie natürliche Stärke, Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Das Regenerat wird durch Jod, ebenso wie natürliche Stärke blau gefärbt.

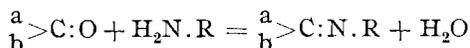
Wir fügen schließlich eine Tabelle für den Drehwert natürlicher Stärke in Natronlauge bei verschiedenem Alkaligehalt und verschiedener Kohlenhydrat-Konzentration bei.

Natronlauge	Stärke in g/25 ccm Lsg.	$[\alpha]_D^{19}$
0.81-n.	0.0516	+169.57 ⁰
0.81-n.	0.0795	+163.52 ⁰
0.81-n.	0.1005	+162.9 ⁰
0.81-n.	0.1298	+161.8 ⁰
0.81-n.	0.1594	+150.56 ⁰
0.6-n.	0.1037	+171.16 ⁰
0.8-n.	0.1048	+163.4 ⁰
1.0-n.	0.1036	+159.27 ⁰
1.2-n.	0.1036	+154.44 ⁰
1.4-n.	0.1043	+147.41 ⁰

254. Theodora P. Raikowa: Untersuchungen über die Stereoisomerie der Oxime.

(Eingegangen am 9. April 1929.)

Das Studium der Oxime und anderer ähnlicher Verbindungen, die sich durch Kondensation organischer Carbonylverbindungen mit primären Ammoniak-Derivaten nach dem Schema:



bilden, führte V. Meyer und H. Goldschmidt (1883) zur Auffindung eigentümlicher Isomerie-Verhältnisse, die sich durch die Struktur-Chemie nicht erklären ließen. Die eingehenden Untersuchungen, hauptsächlich