

328. M. Samec und N. Tomazo: Über die Löslichkeit der Stärke in Wasser unterhalb der Quellungs-Temperatur.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität in Laibach.]

(Eingegangen am 22. Juni 1929.)

Man hat bisher allgemein angenommen, daß Stärke unterhalb der Quellungs-Temperatur an Wasser keine nennenswerten Substanz-Anteile abgibt. Im Gegensatz hierzu beobachteten jüngst H. Friese und F. A. Smith¹⁾, daß Kartoffel-Stärke beim Digerieren mit Wasser von 55° zu 69% in Lösung ging und die gelösten Fraktionen zum Teil ein ganz beträchtliches Reduktionsvermögen aufwiesen. Mit Rücksicht auf die Bedeutung, welche ein solches Verhalten der Stärke sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht hätte, versuchten wir die Beobachtungen von H. Friese und F. A. Smith zu reproduzieren. Dies ist uns nicht gelungen.

Wir gingen hierbei völlig konform mit den genannten Autoren vor und ließen auf 50 g Kartoffel-Stärke superior II-mal je 600 ccm destilliertes Wasser unter Zusatz von etwas Toluol bei 55° je 5 Stunden einwirken (I bis XI). Nach dem Zentrifugieren vereinigten wir die ersten 4 und die letzten 7 wäßrigen Auszüge und dunsteten sie im Vakuum (40° und 16 mm Hg) auf ein kleines Volumen ein. Es schied sich nur eine ganz minimale Menge einer hellbraunen, körnigen Substanz aus. Die vereinigten Mutterlaugen wurden im Vakuum auf 400 ccm eingeengt und mit 300 ccm Alkohol gefällt, wobei wiederum eine ganz unbeträchtliche Substanzmenge ausfiel. Die wäßrig-alkoholische Flüssigkeit wurde nun abermals eingeengt (200 ccm) und mit 200 ccm Alkohol versetzt; jetzt wurde überhaupt keine Fällung beobachtet. Diese Flüssigkeit hinterließ nach dem Eindunsten im Vakuum bis zur Trockne einen kaum nennenswerten Rückstand. Insgesamt erhielten wir aus 50 g luft-trockner Stärke (das ist 39.8 g Trockensubstanz) 0.23 g = 0.59% in Wasser lösliche Substanz, während H. Friese und F. A. Smith, wie erwähnt, 69% der Stärke in Lösung brachten.

Einen näheren Vergleich der beschriebenen Fraktionierung (250 g Stärke) gibt folgende Zusammenstellung:

	Friese-Smith	Samec-Tomazo
Wasser-Gehalt	18.2	20.4 %
Asche	0.509	0.274 %
P ₂ O ₅	0.182	0.138 %
Aus den ersten 4 Extrakten beim Einengen ausgefallen (Fraktion I).....	27.8 g	0.26 g
Aus den letzten 7 Extrakten beim Einengen ausgefallen (Fraktion II)	30.7 g	0.29 g
Mutterlauge von I—XI mit Alkohol gefällt (Fraktion III)	5.5 g	0.06 g
Alkoholische Mutterlauge abermals eingeengt und mit Alkohol gefällt (Fraktion IV)	52.6 g	0.00 g
Rest eingedampft (Fraktion V).....	24.2 g	0.549 g
Zusammen	140.8 g	1.16 g
Zusammen in Prozenten.....	69 %	0.59 %

Unser Ausgangsmaterial enthielt 0.138% P₂O₅, und wie zu erwarten, hat sich der Phosphorgehalt bei der beschriebenen Wasser-Behandlung nicht geändert, auch das mikroskopische Bild blieb unverändert.

¹⁾ B. 62, 1975 [1929].

Die Beobachtungen von H. Friese und F. A. Smith stellen demnach einen Einzelfall dar, welcher ohne weiteres nicht eine Verallgemeinerung zuläßt. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten dürfte entweder in der Gegenwart von ungewöhnlich großen Mengen freier Säure liegen, welche einen Übergang der Stärke in lösliche Form bedingen, oder in der Wirkung den Stärkekörnern anhaftender oder anderweitig hinzugekommener diastatischer Fermente zu suchen sein. Daß solche eine sehr ausgiebige und häufig übersehene Wirkung zu entfalten vermögen, zeigten besonders deutlich die Untersuchungen über die Autolyse der Stärke bzw. über die diastatischen Kräfte der Speichel-Asche²⁾.

Bei partieller Desaggregation oder Hydrolyse der Stärke reichert sich der Phosphor im weniger angegriffenen Rückstand an. So fanden wir z. B.³⁾ im Gel-Anteil eines

Amylo-dextrins, erhalten durch Malz-Diastase	0.173 %	durch Taka-Diastase	0.191 %
Erythro-dextrins „ „ „	0.492 %	„ „	0.408 %
Achroo-dextrins „ „ „	0.639 %	„ „	1.021 %

P₂O₅, und aus Kartoffel-Stärke, welche durch ultraviolette Strahlen peptisiert wurde, isolierten wir eine Amylo-phosphorsäure mit 3.26% P₂O₅. Der von H. Friese und F. A. Smith im Extraktions-Rückstand festgestellte Phosphor-Wert (P₂O₅ = 0.209%) fügt sich demnach sehr gut in die sonst beobachteten Grenzen.

Wenn nun die Versuche von H. Friese und F. A. Smith nicht eine allgemein reproduzierbare Eigenschaft der Stärkesubstanzen wiedergeben, sondern nur einen Spezialfall beleuchten, so wäre jedwede auf Grund dieser Beobachtungen vollzogene Änderung unserer Anschauungen über den Aufbau des Stärkekornes und die Eigenschaften der Stärkesubstanzen verfrüht.

Wir behandelten nun auch das nach der Extraktion mit Wasser von 55° übrig gebliebene Stärkematerial (welches also mit dem Ausgangsprodukt so gut wie identisch ist) 5-mal mit Wasser bei 75—80°. Wie zu erwarten, löste sich jetzt eine beträchtliche Menge (39.4%) der Kornsubstanz auf. Hierin decken sich also unsere Beobachtungen mit denen der genannten Autoren, welche aus 28.2 g Extraktionsrückstand auf die gleiche Weise 8.7 g, das sind 30.8% Substanz in Lösung brachten.

Unser Extraktionsrest enthielt 0.152% P₂O₅. Da 39.4% der Kornsubstanz in Lösung gegangen sind, der Phosphor-Gehalt aber nur um etwa 10% gestiegen ist, läßt sich folgern, daß bei der etwa 24-stdg. Wirkung von heißem Wasser (80°) auch erhebliche Mengen von Phosphor aus dem Stärkekorne ausgelaugt wurden, ein Befund, welcher mit allen unseren Beobachtungen über das Verhalten der phosphor-haltigen Stärke-Komponente gut übereinstimmt.

Beschreibung der Versuche.

Für die Extraktion diene gewöhnliches destilliertes Wasser, dessen p_H, mit dem Universal-Indicator bestimmt, zwischen 7 und 7.5 schwankte.

²⁾ W. Biedermann, *Ferment-Forschung* **1**, 474 [1926], **2**, 200, 458 [1919], **3**, 70 [1920], **4**, 359 [1921]; H. Sallinger, *ibidem* **2**, 449 [1919]; F. N. Schultz, *ibidem* **3**, 72 [1920].

³⁾ M. Samec, *Kolloidchem. Beih.* **6**, 23 [1914]; *Biochem. Ztschr.* **187**, 120 [1927].

⁴⁾ M. Samec, *Kolloidchem. Beih.* **23**, 377 [1926].

Bei Berührung mit der Stärke hat sich das p_H der ersten beiden Extraktionswässer ein klein wenig gegen die alkalische Seite verschoben ($p_H = 8.0$), bei den folgenden Wässern blieb es unverändert.

Jede Fraktion wurde auf eventuelles Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung geprüft, jedoch mit negativem Erfolg.

Das optische Drehungsvermögen der Fraktion I in $1/1$ -n. NaOH, 2-dm-Rohr und 0.518% betrug $\alpha_D^{20} = 149.6^0$. Bei der Fraktion II fanden wir $\alpha_D^{20} = 148.2^0$, Fraktion III konnte wegen der geringen Substanzmenge nicht genau genug gemessen werden. Es ergab sich bei dieser $\alpha_D^{20} = 140.6^0$, und der Extraktionsrest zeigte unter den gleichen Bedingungen $\alpha_D^{20} = 149.1^0$.

Für die Extraktion mit heißem Wasser verwendeten wir 5.6400 g lufttrocknen (= 4.595 g Trockensubstanz) Extraktionsrest. Diesen behandelten wir 5-mal mit je 600 ccm Wasser bei 75–80° unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Die Extraktionsflüssigkeit ist sauer geworden ($p_H = 6.5-5$).

329. W. Dilthey und W. Alfusz: Zur Kenntnis der Methoxy-triphenylcarbeniumsalze (Heteropolare Kohlenstoffverbindungen, VIII. 1)).

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

(Eingegangen am 26. Juni 1929.)

Zu den vielfach untersuchten Farbsalzen der Triphenyl-methan-Reihe gehören die Perchlorate des Mono-(I), Di-(II) und Trimethoxy-triphenylcarbinols (III) mit *para*-ständigen Methoxygruppen. Es sind dies Salze der Carbinole, an denen Baeyer und Villiger ihr „Potenzen-Gesetz der Basizität“²⁾ 3) ermittelten, indem sie konz.-schwefelsaure Lösungen der Carbinole mit Alkohol bis zur Entfärbung titrierten in der Annahme, daß bei eingetretener Farblosigkeit kein Salz mehr in Lösung vorhanden sei.

Der absolute Wert dieser Titrationsen ist kürzlich von K. Ziegler und E. Boye⁴⁾ mit Recht bezweifelt worden; trotzdem ergaben die von den genannten Autoren angegebenen Messungen auf colorimetrischer Basis relativ dasselbe Bild, also eine lebhaftige Basizitäts-Steigerung bei Vermehrung der Methoxygruppen.

Die Genauigkeit der Hydrolysen-Titration haben wir zu erhöhen gesucht durch Verwendung der reinen Perchlorate, nachdem wir zuvor festgestellt hatten, daß diese Salze wasser- und lösungsmittel-frei krystallisieren. Salz III wurde bereits von K. A. Hofmann, H. Kirmreuter und A. Thal⁵⁾ auf C und H analysiert, wir bestätigen diese Analyse und geben auch die von I und II. Salz I bildet orange-gelbe Nadeln mit grünlichem Glanz, die bei 192° schmelzen.

3.333 mg Sbst.: 7.91 mg CO₂, 1.423 mg H₂O.

C₂₀H₁₇O₆Cl. Ber. C 64.43, H 4.61. Gef. C 64.73, H 4.78.

1) VII. Mitteilung, B. 62, 1834 [1929].

2) Der Ausdruck „Basizität“ wird mit dem bekannten Vorbehalt gebraucht.

3) B. 35, 3020 [1902].

4) A. 458, 229 [1927].

5) B. 43, 185 [1910]. Auch die in dieser Arbeit angegebenen Versuche, welche die Zunahme der Basizität mit Einführung von Methoxygruppen beweisen, beruhen auf der Annahme, daß mit der Salzbildung Farbaufreten einhergeht.