

Triphenyl-zinnchlorid.					
0.1696	8.77	0.114	0.0409	397.5	Mol.-Gew.
0.2141	9.27	0.143	0.0488	378.4	ber.
0.2372	9.58	0.158	0.523	367.2	385.28
Triphenyl-bleichlorid.					
0.1844	9.69	0.097	0.0327	459.7	Mol.-Gew.
0.2830	9.69	0.135	0.0502	506.9	ber. 473.8

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bewilligung von Mitteln unseren besten Dank aus.

296. Arthur Miekeley:

Über die fragliche Existenz der sog. α -Diamylose.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]

(Eingegangen am 10. Juli 1930.)

Die von F. Schardinger entdeckten kristallisierten Dextrine (Polyamylosen), die der *Bacillus macerans* aus Stärke bildet, nehmen als Anhydride von Polysacchariden eine Sonderstellung unter den natürlichen Kohlenhydraten ein. Ihre theoretische Bedeutung schien noch erheblich zu steigen, als H. Pringsheim an ihnen Erscheinungen der Depolymerisation und Polymerisation beschrieb¹⁾. Als besonders typisch wird angegeben, daß α -Tetraamylose $C_{24}H_{40}O_{20}$ schon durch bloße Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid ins Hexacetat der α -Diamylose $C_{12}H_{20}O_{10}$ depolymerisiert wird, während andererseits die freie α -Diamylose schon beim Befeuchten mit Wasser zu α -Hexamylose (sogen. Schlamm) polymerisiert werden soll.

Bei Untersuchungen über die Polyamylosen, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. M. Bergmann durchführte, bemühte ich mich vergeblich, α -Tetraamylose auf dem eben erwähnten Weg in α -Diamylose überzuführen. Stets erhielt ich nur das Acetat der Tetraamylose, gleichgültig ob ich in Gegenwart von Zinkchlorid oder von Pyridin acetylierte. Bei der Abspaltung der Acetyle erhielt ich unveränderte Tetraamylose vom richtigen Molekulargewicht zurück.

Ferner habe ich für reine α -Tetraamylose und ihr Acetat etwas andere Konstanten²⁾ gefunden, als sie von Pringsheim für den Vergleich mit der sogen. Diamylose angegeben sind. Insbesondere stimmen die Konstanten der Acetate beider Kohlenhydrate innerhalb der Versuchsfehler überein:

Acetat der	α -Tetraamylose	α -Diamylose
Schmp.....	153°	152° ³⁾
$[\alpha]_D$ in Eisessig ...	+103°	+100° ³⁾
	Pringsheim und Dernikos ⁴⁾ gaben	
	+115.5° an	

¹⁾ vergl. insbes. H. Pringsheim und Mitarbeiter, B. 45, 2533 [1912]; 46, 2959 [1913]; 55, 1433 [1922]; 59, 2058 [1926]. ²⁾ Einzelheiten im Versuchsteil.

³⁾ H. Pringsheim und A. Langhans, B. 45, 2543 [1912].

⁴⁾ B. 55, 1441 [1922].

Schließlich habe ich festgestellt, daß α -Tetraamylose in Krystallen der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_{20} + 4H_2O$ erhalten werden kann, die genau so zusammengesetzt sind wie die Krystalle der „Diamylose“ $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$. Die Angabe „Diamylose krystallisiert nicht wie die Tetraamylose mit Krystallalkohol, sondern mit 2 Mol. Wasser“⁵⁾ ist also in dieser Form nicht zutreffend.

Nach alledem scheint mir die Existenz der α -Diamylose recht zweifelhaft. Ihre Verschiedenheit von Tetraamylose bedarf neuer, zuverlässiger Beweise.

Beschreibung der Versuche.

α -Tetraamylose (α -Dextrin).

Das vom *Bacillus macerans* erzeugte Polyamylosen-Gemisch wurde nach der Vorschrift F. Schardingers⁶⁾ auf α -Dextrin verarbeitet, dieses wiederholt in heißem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol wieder abgeschieden. Jede Krystallisation wurde sorgfältig unter dem Mikroskop auf die Abwesenheit von β -Hexamylose (viereckige Tafeln) kontrolliert.

Ein derartig vorbereitetes Präparat ergab bei der Elementaranalyse: 0.5192 g Sbst. (lufttr.) verloren bei 100° unter 0.2 mm über P_2O_5 0.0604 g an Gewicht. 0.1368 g Sbst. (lufttr.): 0.2132 g CO_2 , 0.0858 g H_2O . Gef. C 42.50, H 7.02, Trocknungsverlust 11.63%.

Für die von Pringsheim angegebene Formel $C_{24}H_{40}O_{20} + 2C_2H_5OH$, deren Alkohol-Gehalt übrigens nicht als solcher bestimmt wurde, waren ber. C 45.38, H 7.08, Trocknungsverlust 12.44%.

Das analysierte Präparat habe ich nun 3-mal aus Wasser krystallisiert und dann folgende Zahlen erhalten:

0.3314 g Sbst. (lufttr.) verloren bei 100° und 0.1 mm über P_2O_5 0.0398 g an Gewicht.

0.1212 g Sbst. (lufttr.): 0.1783 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . Gef. C 40.12, H 6.76. Trocknungsverlust 12.01%.

Dasselbe lufttrockene Präparat habe ich unter gewöhnlichem Druck bei 110° getrocknet und die angegebenen Lösungsmittel durch Verbrennung analysiert.

1.0172 g Sbst. verloren 0.1164 g entsprechend 11.44%, und die verflüchtigten Stoffe ergaben bei der Verbrennung 0.0304 g CO_2 und 0.1192 g H_2O . Sie bestanden demnach aus 9.88% Wasser und 1.56% Alkohol (berechnet auf die lufttrockne Tetraamylose).

Die so getrocknete α -Tetraamylose ergab: 0.1397 g Sbst.: 0.2265 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$C_{24}H_{40}O_{20}$ (648.31). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. 44.21, H 6.41.

Tetraamylose krystallisiert also aus verd. Alkohol mit einem gleichzeitigen Gehalt von Wasser und Alkohol. Ich möchte dabei unentschieden lassen, ob es sich um ein Gemenge von wasserhaltigen und alkoholphaltigen Krystallen handelt oder nur um eine Art von Krystallen, die beide Lösungsmittel gleichzeitig enthalten. Der Alkohol-Gehalt der Krystalle bleibt bei wiederholter Krystallisation aus Wasser teilweise erhalten.

⁵⁾ B. 45, 2544 [1912].

⁶⁾ Zentralbl. f. Bakteriologie und Parasitenkunde II. Abt. 22, 98 [1909] und 29, 188 [1911].

Krystallisiert man getrocknete Tetraamylose aus Wasser, so erhält man sie mit je 1 Mol. Wasser pro Glucose-Rest.

0.2556 g Sbst. (lufttr.) verloren bei 100° unter 0.2 mm Druck (P_2O_5) 0.0265 g Wasser.

0.1003 g Sbst. (lufttr.): 0.1461 g CO_2 , 0.0618 g H_2O .

$C_{24}H_{40}O_{20} + 4H_2O$ (720.37). Ber. C 39.98, H 6.72, H_2O 10.00. Gef. 39.73, H 6.89, H_2O 10.37.

Zur optischen Untersuchung der lufttrocknen Tetraamylose habe ich grundsätzlich nur Krystalle verwendet, die ausschließlich Wasser (nicht aber daneben Alkohol) enthielten. 2 verschiedene derartige Präparate ergaben folgende Werte:

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.05^\circ \times 3.2663) / (1 \times 1.003 \times 0.0499) = +133.8^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Weitere Bestimmungen: +135.1°; +133.1°; +134.8°; +133.9°. Ein getrocknetes Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.20^\circ \times 3.2643) / (1 \times 1.003 \times 0.0486) = +147.3^\circ \text{ (in Wasser)}$$

Eine zweite Bestimmung ergab +148.7°.

Scharfing er fand für die getrocknete Substanz $[\alpha]_D = +144^\circ$, während Pringsheim und Langhans +138.6°—138.9° angaben.

Acetylderivat: Getrocknete Tetraamylose (die lufttrocken $[\alpha]_D = +133.1^\circ$ zeigte) wurde mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin 2 Tage bei Raumtemperatur acetyliert, in Wasser gegossen, die Fällung gründlich mit Wasser gewaschen und aus Aceton krystallisiert. Ausbeute an diesem schon recht reinen Produkt über 90% d. Th. Zur Analyse wurde noch 2-mal aus Aceton krystallisiert. Schmilzt bei 153—154° (korr.) zu einer zähflüssigen, von Bläschen durchsetzten farblosen Masse.

0.1710 g Sbst. (getr.): 0.3123 g CO_2 , 0.0860 g H_2O .

$C_{48}H_{64}O_{32}$ (1152.5). Ber. C 49.98, H 5.60. Gef. C 49.81, H 5.63.

$$[\alpha]_D^{20} = (+1.96^\circ \times 2.7351) / (1 \times 1.0557 \times 0.0489) = +103.8^\circ \text{ (in Eisessig).}$$

Eine zweite Bestimmung ergab +103.7° und nach nochmaliger Krystallisation aus Aceton war $[\alpha]_D^{20} = +104.2^\circ$. Ein weiteres Präparat, das aus einer anderen Tetraamylose (die lufttrocken $[\alpha]_D = +132.1^\circ$ zeigte) bereitet war, ergab +102.6° und nach nochmaliger Umkrystallisation 103.1°. Werte von +115.5°, wie Pringsheim und Dernikos angeben, habe ich niemals beobachtet.

Rückverwandlung in Tetraamylose: 5.5 g Acetylverbindung von $[\alpha]_D = +104.2^\circ$ wurden mit der Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm absol. Alkohol 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. geschüttelt, die ausgefallene Kaliumverbindung abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Dann wurde in Wasser gelöst, mit Essigsäure neutralisiert, filtriert, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt und schließlich das Kohlenhydrat durch Zusatz von Alkohol zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 3 g, entsprechend 87% d. Th. Nun wurde mit etwas Alkohol ausgekocht, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, wieder mit Alkohol abgeschieden, schließlich getrocknet und 2-mal aus wenig Wasser krystallisiert. Ausbeute schließlich noch 2 g, da erhebliche Mengen im Wasser verbleiben. Die lufttrockene Substanz ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.12^\circ \times 3.0553) / (1 \times 1.0032 \times 0.0484) = +133.4^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Das stimmt genau mit den zahlreichen weiter oben gegebenen Drehungswerten der α -Tetraamylose überein und ist darum eine vorzügliche Garantie für die Einheitlichkeit meiner Präparate.

Acetylierung der α -Tetraamylose mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid.

Die Acetylierung wurde in wiederholten Versuchen nach der Angabe von Pringsheim und Langhans vorgenommen, aber stets nur Acetyl-tetraamylose erhalten. Ich beschreibe nur das Ergebnis eines Versuchs.

Zur Anwendung kamen 5 g der gleichen Tetraamylose, die im vorhergehenden Abschnitt für die Acetylierung nach dem Pyridin-Verfahren benutzt war. Ausbeute 8 g oder 90% d. Th. an Acetyl-tetraamylose, die bei 153–154° (korr.) zu einer blasigen Masse zusammenschmolz.

0.1379 g Sbst. (getr.): 0.2534 g CO₂, 0.0696 g H₂O.

C₄₆H₈₄O₃₂ (1152.5). Ber. C 49.98, H 5.60. Gef. C 50.12, H 5.65.

$$[\alpha]_D^{18} = (+1.78^\circ \times 2.8490)/(1 \times 1.0580 \times 0.0467) = +102.6^\circ.$$

Ein anderes Präparat ergab +103.2° und +102.7° und nach nochmaligem Umkrystallisieren +102.6°.

Rückverwandlung in Tetraamylose: 8 g einer Acetylverbindung von $[\alpha]_D^{20} = +102.6^\circ$ wurden in der bereits beschriebenen Art mit alkohol. Kalilauge verseift. Die bei der Aufarbeitung erhaltene Tetraamylose (nahezu 5 g) wurde getrocknet und aus wenig Wasser umkrystallisiert. Schließlich betrug die Menge noch 3 g krystallwasserhaltige Tetraamylose, entsprechend 60% d. Th. Zers.-Pkt. 295° (korr.), wie bei allen in dieser Abhandlung beschriebenen Präparaten von Tetraamylose.

0.3326 g Sbst. (lufttr.) verloren bei 100° unter 0.2 mm Druck über P₂O₅ 0.0340 g Wasser.

C₂₄H₄₀O₂₀ + 4H₂O (720.37). Ber. H₂O 10.00. Gef. H₂O 10.22.

Die so getr. Subst. ergab: 0.1306 g Sbst.: 0.2123 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₂₄H₄₀O₂₀ (648.31). Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.33, H 6.37.

Die optische Untersuchung der lufttrocknen Substanz ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = (+2.03^\circ \times 3.2540)/(1 \times 1.003 \times 0.0495) = +133.1^\circ \text{ (in Wasser)}.$$

Eine zweite Bestimmung ergab +133.7°.

Kryoskopische Bestimmung: 0.0963 g Sbst. (getr.) in 10.3 g Wasser: $\Delta = 0.027^\circ$.
— 0.1625 g Sbst. (getr.) in 10.3 g Wasser: $\Delta = 0.048^\circ$.

C₂₄H₄₀O₂₀. Ber. M 648. Gef. M 644, 611.

Oktabenzoyl- α -tetraamylose C₂₄H₃₂O₁₂ (O.CO.C₆H₅)₈.

Für Untersuchungen, über die hier nicht berichtet werden soll, war der Besitz einer benzoylierten Tetraamylose erwünscht. Ich habe unschwer ein Oktabenzoat erhalten, dessen Schilderung nicht überflüssig ist, weil es zum Unterschied von den bisher beschriebenen niedriger benzoylierten Amylosen (s. u.) einwandfrei krystallisiert ist und normales Molekulargewicht zeigt.

5 g getrocknete Tetraamylose wurden unter Eiskühlung mit 13 ccm Benzoylchlorid und 9 ccm Pyridin behandelt, nach 30 Min. mit Wasser und dann mit Alkohol verrieben, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7.5 g, entsprechend 66% d. Th.

Zur Analyse wurde 2-mal aus Eisessig krystallisiert und bei 78° und 0.1 mm über P₂O₅ getrocknet.

0.1300 g Sbst.: 0.3081 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1658 g Sbst. verbrauchten bei der Verseifung mit heißem alkoholisch-wäßrigem Alkali 9.08 ccm *n*/₁₆-NaOH, anstatt 8.96 ccm (Phenol-phthalein).

C₈₀H₇₂O₂₈ (1480.6). Ber. C 64.84, H 4.90, C₆H₅.CO 56.75,
Gef. C 64.64, H 4.96, 57.53⁷⁾.

Verfilzte Nadelchen vom Schmp. 209⁰ (korr.)

Kryoskopie in der Vakuumapparatur, wobei nach Eintragung der Substanz mehrere Tage gewartet wurde.

0.1700 g Sbst. in 33 g Phenol: Δ = 0.026⁰. — Gef. M 1446.

Nach zwei weiteren Tagen wurde die Bestimmung wiederholt und derselbe Wert gefunden.

Pringsheim und Eißler haben bei der Benzoylierung von α-Tetraamylose nach Schotten-Baumann ein „Diamylose-dibenzoat“ erhalten, dessen analytische Daten aber unscharf sind, und für das von ihnen nicht angegeben wird, ob es kristallisiert ist.

Frl. E. Behge danke ich für ihre geschickte Hilfe bei der Herstellung des Amylosen-Gemisches aus Stärke. Zum Vergleich konnte ich auch ein Polyamylosen-Gemisch heranziehen, das die I.-G. Farbenindustrie A.-G. Hrn. Prof. M. Bergmann in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hat.

**297. Karl Freudenberg, Carl Chr. Andersen, Yukichi Go, Karl Friedrich und Nelson W. Richtmyer¹⁾:
Synthese der methylierten Cellobiose. Krystallisierte Methyl-cellobiose aus Cellulose. Gentiobiose aus Amygdalin. (20. Mitteilung über Aceton-Zucker und andere Verbindungen der Kohlehydrate²⁾.)**

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

(Eingegangen am 14. Juli 1930.)

Bei der Methylierung der Cellobiose oder des β-Methylcellobiosids läßt sich das Heptamethyl-β-methylcellobiosid (I) in völlig einheitlichem, krystallisierten Zustande gewinnen³⁾. Unsere Bestrebungen,

⁷⁾ Der etwas zu hohe Gehalt an Benzoyl ist dadurch vorgetäuscht, daß Tetraamylose unter den Bedingungen der Analyse etwas Alkali verbraucht.

¹⁾ Hr. Andersen hat erstmalig die Krystalle der synthetischen Oktamethylcellobiose gewonnen und die im Anhang beschriebene reduktive Abspaltung der Gentiobiose aus Amygdalin ausgeführt; Hr. Go hat die Synthese vollständig durchgearbeitet und Hr. Richtmyer das Trimethyl-methylglucosid auf abgeänderte Weise sowie die Heptamethyl-cellobiose hergestellt. Die Krystallisation der Methyl-cellobiose ist Hrn. Friedrich gelungen. K. Freudenberg.

²⁾ Unter diesem erweiterten Untertitel soll die Reihe von Arbeiten, die mit der Bezeichnung „Zur Kenntnis der Aceton-Zucker“ erschienen ist (16. Mitt.: B. 62, 373 [1929]), fortgesetzt werden. Die Nummern 17—19 werden nachträglich den Arbeiten B. 55, 929 [1922]; 58, 666 [1925]; Naturwiss. 16, 581 [1928] zugeteilt.

³⁾ P. Karrer u. Fr. Widmer, Helv. chim. Acta 4, 174 [1921].