

**404. Hans Pringsheim, Alfred Wiener und Alexander Weidinger: Über neue Polyamylosen, I. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXIV.<sup>1)</sup>).**

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

(Eingegangen am 14. August 1930.)

Kürzlich haben wir die Beobachtung gemacht, daß sich das geschmolzene Acetamid als Lösungsmittel zur Kryoskopie für komplexe Polysaccharide, wie Inulin und Glykogen, eignet<sup>2)</sup>. Als wir sie auf die  $\alpha$ -Tetraamylose übertrugen, fanden wir wider Erwarten nicht die Molekulargröße dieser Polyamylose oder die der Diamylose, sondern einen auf ein Hexose-anhydrid gut stimmenden Wert. Infolge der Bedenken, welche wir bei den labilen Polyamylosen gegen die hohe Temperatur von über 80° in geschmolzenem Acetamid hatten, gingen wir nun zur Kryoskopie in Formamid über, in dem sich die Polyamylosen bei gewöhnlicher Temperatur gut auflösen lassen. Wir bestätigten hierbei mit der  $\alpha$ -Tetraamylose den in Acetamid gefundenen Molekülumfang von 162.

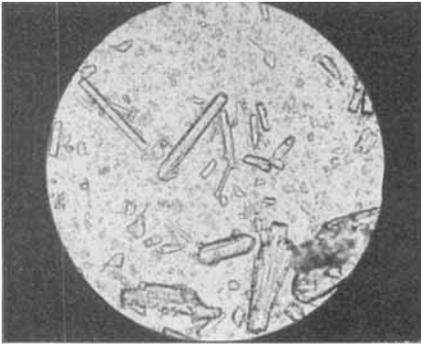
Die Wiederholung dieser Versuche in Formamid führte jedoch zuerst zu viel höheren Werten, welche niemals unter dem doppelten Molekulargewicht lagen, häufig aber darüber hinausgingen. Wir stellten dann fest, daß diese Unstimmigkeit auf den Reinheitsgrad des Formamides zurückzuführen ist. Das von Schering-Kahlbaum bezogene Formamid zeigte ursprünglich schwach saure Reaktion, entsprechend einem durch Titration gefundenen Gehalt von ca. 1% Ameisensäure, und einen Schmp. von  $-5^{\circ}$  bis  $-7^{\circ}$ . Wir machen diese Angaben so genau, weil das Verhalten der Polyamylosen in einem derartigen Formamid uns später noch beschäftigen wird. Reinstes Formamid soll einen Schmp. von  $+2.7^{\circ}$  haben<sup>3)</sup>. In Anlehnung an die Angaben der Literatur haben wir das Formamid, wie im Versuchsteil beschrieben, gereinigt und schließlich ein säure-freies Präparat mit einem Schmp. von  $+1.8^{\circ}$  bis  $+2^{\circ}$  erhalten, das für unsere Zwecke ausreichte, und in dem wir stets mit  $\alpha$ -Tetraamylose den Molekülumfang eines Glucose-anhydrides fanden.

Als Erklärung hierfür standen zwei Möglichkeiten offen: entweder die Dispergierung der  $\alpha$ -Tetraamylose über die Diamylose hinweg bis zur C<sub>6</sub>-Stufe, oder eine chemische Umwandlung der Polyamylose. Um diese Frage zu entscheiden, fällten wir die Lösung der  $\alpha$ -Tetraamylose in Formamid mit Alkohol, wobei wir in einer Ausbeute von 80% einen sogleich krystallisierten Körper gewannen, der beim Umkrystallisieren aus heißem wäßrigen Alkohol in säulenförmigen Prismen anfiel, und dessen Photographie wir in Fig. 1 abbilden. Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol Wasser, hat nach dem Trocknen die elementare Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, zeigt in Wasser bei der Kryoskopie das Molekulargewicht eines Glucose-anhydrides und gibt mit Jod-Jodkalium-Lösung die charakteristischen langen, metallglänzenden, grünen Nadeln (vergl. Fig. 2) der  $\alpha$ -Amylosen, weshalb wir sie  $\alpha$ -Amylosan nennen.

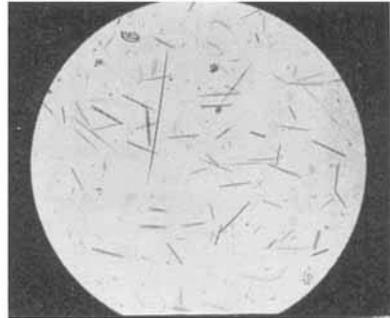
<sup>1)</sup> XXIII. Mitteilung: B. 63, 1093 [1930].

<sup>2)</sup> H. Pringsheim, J. Reilly, P. P. Donovan, B. 62, 2378 [1929], 63, 1093 [1930].

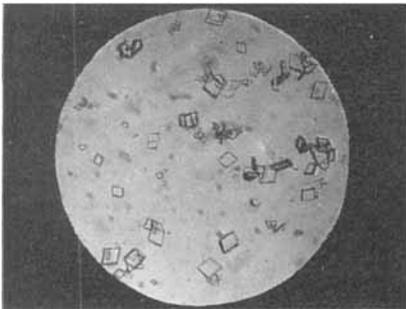
<sup>3)</sup> G. Kornfeld, Monatsh. Chem. 36, 878 [1915]; A. Brann, Amer. chem. Journ.



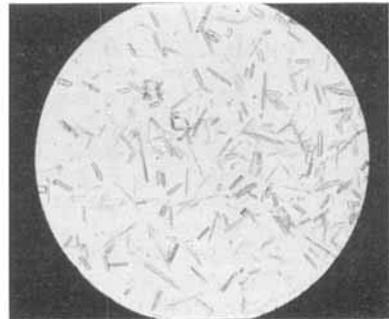
1.  $\alpha$ -Amylosan.



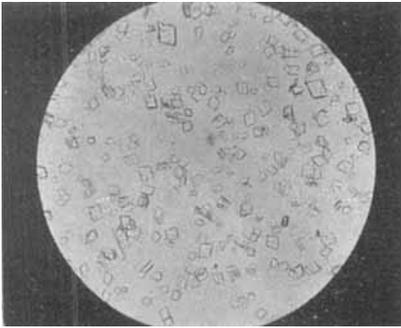
2. Jod-Produkt  $\alpha$  (metallglänzende grüne Nadeln).



3.  $\beta$ -Amylosan aus  $\alpha$ -Tetraamylose.



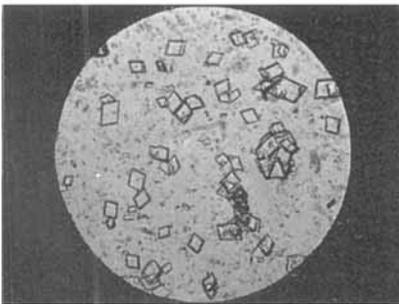
4. Jod-Produkt  $\beta$  (braunrote Prismen).



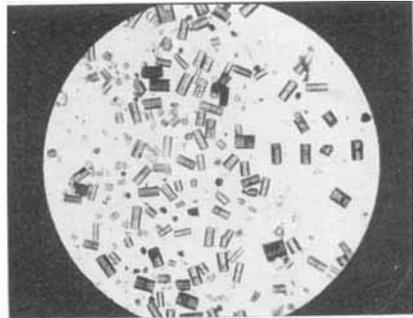
5.  $\beta$ -Amylosan aus  $\beta$ -Hexaamylose.



6.  $\alpha$ -Iso-amylosan.



7.  $\beta$ -Iso-amylosan.



8. Neues Jod-Produkt  
(schwarzgrüne Prismen).

Auf der Suche nach den fehlenden 20% der eingebrachten Tetraamylose destillierten wir zuerst den Alkohol in gewöhnlichem Vakuum, dann die Hauptmenge des Formamides im Hochvakuum ab und gewannen nun beim Fällen mit einer Alkohol-Äthermischung ein zuerst amorphes Produkt, welches aus heißem verd. Alkohol beim Erkalten rhombische, ein Molekül Wasser enthaltende Tafeln ausfallen ließ (Fig. 3), die vom  $\alpha$ -Amylosan am augenscheinlichsten durch ihr Jod-Additionsprodukt unterscheidbar sind, da dieses den braunroten prismatischen Säulen der  $\beta$ -Polyamylosen gleicht (Fig. 4). Der von uns  $\beta$ -Amylosan genannte Körper zeigte wieder bei der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$  sowohl in Wasser als auch in Formamid die Molekulargröße eines Disaccharid-anhydrides. Die wechselseitige Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Polyamylosen wurde schon früher auf verschiedene Weise erreicht<sup>4)</sup> und erscheint deshalb auch in unserem Falle nicht so überraschend.

Fällt man aber die in dem rohen Formamid gelöste  $\alpha$ -Tetraamylose mit Alkohol aus, so kommt man in Analogie zu den hierin gefundenen höheren Molekulargewichtswerten zu einem  $\alpha$ -Amylosan, welches bei der Molung in Wasser nicht entsprechend der  $C_6$ -, sondern der  $2 \times C_6$ -Stufe verteilt ist, jedoch bei gleicher spezif. Drehung des  $\alpha$ -Amylosans in Wasser von  $148^\circ$ . Das gleichzeitig gewinnbare  $\beta$ -Amylosan verhielt sich jedoch normal.

Bei der Ausführung analoger Versuche mit der  $\beta$ -Hexaamylose beobachteten wir sowohl in Acetamid wie in Formamid eine der  $2 \times C_6$ -Stufe entsprechende Molekülgröße. Das aus dem Formamid mit Alkohol-Äther in 90-proz. Ausbeute fällbare Präparat verhielt sich nach dem Umkrystallisieren (Fig. 5) in bezug auf Molekülgröße in Wasser, Zusammensetzung, Drehwert und Jod-Produkt ganz so wie das  $\beta$ -Amylosan aus  $\alpha$ -Tetraamylose, so daß wir diese beiden Körper für identisch halten.

Wie die früher beschriebenen Polyamylosen bilden die Amylosane mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Trichlor-äthylen, in Wasser schwer lösliche Additionsverbindungen, mit deren Hilfe man sie bequem aus wäßrigen Lösungen abscheiden kann. Zur weiteren Charakterisierung haben wir die Amylosane in ihre Acetate umgewandelt, die wir aus Benzol umkrystallisierten. Wie beim Diamylose-acetat<sup>5)</sup> erstarrte die ganze Lösung zu einem Krystallbrei von Nadeln. Das  $\beta$ -Amylosan-acetat aus  $\alpha$ -Tetraamylose und  $\beta$ -Hexaamylose zeigte die erwartete Übereinstimmung in der Drehung. Bei der Molekulargewichts-Bestimmung des  $\alpha$ -Amylosan-acetates in Eisessig fanden wir die einem Hexosan-acetat entsprechende Molekülgröße.

Gingen wir jedoch von einem Amylosan aus Formamid vom Schmp. über  $0^\circ$ , das selbst in Wasser die dimere Stufe anzeigte, aus, so fanden wir zuerst einen der Di-Stufe entsprechenden Verteilungszustand; nach und nach schritt jedoch die Dispergierung in dem Eisessig weiter fort und erreichte nach 4 Tagen den Molekülaufang eines Glucose-anhydrid-acetates, der dann weiter 2 Tage konstant blieb. Zur Kontrolle prüften wir die Molekulargewichts-Bestimmung von Diamylose-acetat in der gleichen Apparatur in Eisessig nach, blieben hier jedoch bei der Di-Stufe stehen.

Interessant war das Ergebnis der Molekulargewichts-Bestimmung des  $\beta$ -Amylosan-acetates. Das Acetat dieses Disaccharid-anhydrides ließ sich nämlich in Eisessig innerhalb 24 Stdn. annähernd bis zur  $C_6$ -Stufe dis-

<sup>4)</sup> vergl. H. Pringsheim in R. P. Walton, A Comprehensive Survey of Starch Chemistry, New York 1928, S. 39.

<sup>5)</sup> B. 45, 2533, u. zw. 2543 [1912].

pergieren. Wir werden prüfen, ob wir in verdünnterer Lösung als der von uns angewandten 0.8-proz. dem theoretischen Werte näherkommen können, von dem unsere Bestimmung noch um ca. 20% abweicht.

Besonders eigenartig sind die Beobachtungen, welche wir beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen unserer Amylosane machten. Wir beobachteten hierbei eine Drehungsänderung, welche bei dem  $\alpha$ -Präparat schwerer als beim  $\beta$ -Produkt eintrat, so daß man sie im ersteren Falle am besten durch 2-maliges langsames Eindampfen auf dem Wasserbade unter Erneuerung des Wassers erreicht, während beim  $\beta$ -Amylosan schon mehrstündiges Erhitzen in der wäßrigen Lösung genügt. Schließlich blieb der Drehwert stehen, und man gewinnt aus den so erhaltenen Produkten durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol schön krystallisierende Körper, die wir als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Iso-amylosane bezeichnen. In beiden Fällen ist der Drehungsrückgang beträchtlich: Bei  $\alpha$  von  $+150^\circ$  auf  $+128^\circ$  und bei  $\beta$  von  $+179^\circ$  auf  $+150^\circ$ . Die spezif. Drehung der rohen Produkte und der umkrystallisierten Präparate war identisch. Fig. 6 zeigt die Krystalle des  $\alpha$ -, Fig. 7 die des  $\beta$ -Iso-amylosans. Auffallenderweise kann man an ihnen trotz der stark abweichenden Drehung keinen Unterschied in der Krystallform von den Amylosanen wahrnehmen, doch kann eine endgültige Entscheidung hierüber erst eine Krystallmessung erbringen. Auch die Iso-amylosane gaben wieder die charakteristischen Jod- und Brom-Additionsprodukte der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe.

Die Iso-amylosane zeigten bei der Kryoskopie in Formamid die zu erwartenden Molekulargrößen, das  $\alpha$ -Produkt entsprechend der  $C_6$ - und das  $\beta$ -Produkt gleich der  $2 \times C_6$ -Stufe. Beim Wiederausfällen hatte das  $\beta$ -Produkt wieder den Drehungswert des Iso-Präparates, so daß also durch das Lösen in Formamid keine Rückverwandlung in  $\beta$ -Amylosan stattgefunden hat.

Bei der Molekulargewichts-Bestimmung in Wasser ergab sich nun, daß die Iso-amylosane im Gegensatz zu den Amylosanen eine ausgesprochene Neigung zur Molekular-Aggregation aufwiesen. Bei gewöhnlicher Temperatur strebt der Verteilungszustand nach und nach in mehreren Tagen dem kolloid-dispersen zu, in einer besonders interessanten Übereinstimmung zu dem Verhalten künstlich durch Hitze-Desaggregation, durch Kochen der Acetate in chloroformischer Lösung mit Benzol-sulfonsäure oder Lösen in Acetamid oder Formamid abgebauter natürlicher komplexer Polysaccharide. Der Weg, der also in den experimentellen Studien unseres Laboratoriums, ausgehend vom Lichenin<sup>6)</sup>, vom Salep-Mannan<sup>7)</sup>, von der Stärke<sup>8)</sup>, dem Glykogen<sup>9)</sup> und dem Inulin<sup>10)</sup> abwärts beschritten wurde, hat uns hier zum ersten Male, ausgehend von den krystallisierten Iso-amylosanen, aufwärts geführt. So gelang uns also scheinbar der Aufbau zweier künstlicher komplexer Polysaccharide, der Poly-isoamylosane. Dafür spricht, daß in konz. wäßriger Lösung das bisher daraufhin geprüfte  $\alpha$ -Poly-isoamylosan Gallertbildung zeigte. Dieses Phänomen werden wir viscosimetrisch messend verfolgen. Dagegen spricht, wenigstens nach der bisherigen Auffassung, daß wir die kolloidalen Produkte wieder in anscheinend denselben charakteristi-

<sup>6)</sup> B. 58, 2135 [1925]; A. 450, 255 [1926]. <sup>7)</sup> A. 460, 32 [1928].

<sup>8)</sup> B. 62, 1352 [1929]. <sup>9)</sup> B. 61, 2011 [1928], 63, 1093 [1930].

<sup>10)</sup> B. 61, 2018 [1928], 62, 2378 [1929].

schen Krystallen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylosane erhielten und aus ihnen die respektiven krystallinen Jod-Produkte gewinnen konnten. An dieser wichtigen Stelle wird unsere weitere experimentelle Prüfung einsetzen.

Zum Schluß teilen wir noch zwei weitere Beobachtungen mit, deren weitere Untersuchung wir zusagen: Wir fanden, daß  $\alpha$ -Amylosan, das in Formamid gelöst und sechs Stunden auf dem Wasserbad erhitzt wurde, sich in einen Körper umwandelte, der aus wäßrigem Alkohol in sechsseitigen Tafeln krystallisiert und ein in besonders charakteristischen, schwarzgrünen Prismen krystallisierendes Jod-Produkt gab, welches wir in Fig. 8 abbilden. Zweitens beobachteten wir, daß auffallenderweise  $\alpha$ -Tetraamylose wie  $\beta$ -Hexaamylose und beide Amylosane in wäßrig-pyridinischer Lösung (7:3) dieselbe spezif. Drehung von  $+133^\circ$  zeigten. Ob hierbei Umwandlungen durch das Pyridin stattfinden oder daraus die Polyamylosen mit unveränderter Drehung zurückgewonnen werden, werden wir prüfen.

### Beschreibung der Versuche.

Wir gingen von mehrfach umkrystallisierten und sorgfältig von einander getrennten Polyamylosen aus, wobei wir die gelungene Trennung des Dextrins  $\alpha$  vom Dextrin  $\beta$  mit Hilfe der Jod-Produkte kontrollierten. Die  $\alpha$ -Tetraamylose zeigte die Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.76^\circ) : (0.5 \times 0.0546) = +139^\circ$$

und die  $\beta$ -Hexaamylose:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.78^\circ) : (0.5 \times 0.0506) = +155^\circ.$$

Molekulargewichts-Bestimmungen in Acetamid und Formamid.

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden in geschlossenen Apparaten mit elektrischen Innenrührern ausgeführt, wobei der das Thermometer tragende Gummistopfen vorher mit Hilfe von Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Bestreichen mit Picein abgedichtet worden war. Die Dichtheit unserer Apparaturen ist vielfach gegenüber Eisessig und Formamid geprüft worden.

Das Acetamid wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte nach dem Trocknen einen Schmp. von  $80^\circ$ . Zur Reinigung des rohen Formamids titrierten wir zuerst mit  $n_{10}$ -NaOH gegen Phenol-phthalein, berechneten danach die zur Neutralisation erforderliche Menge calcinierter Soda und schüttelten mit einem kleinen Überschuß kurze Zeit durch, worauf die Reaktion schwach alkalisch war. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde bei 0.8 mm destilliert. Der Vorlauf bis zu  $80^\circ$  betrug ca. 20%, die Hauptmenge ging dann zwischen  $84^\circ$  und  $86^\circ$  ohne Nachlauf, aber unter Abscheidung von Natriumformiat im Kolben über. Zur Entfernung der schwach sauren Reaktion des Destillates schüttelten wir mit wenig kohlen-saurem Calcium und destillierten wieder. Der Vorlauf war gering, die Hauptfraktion von  $84-86^\circ$  zeigte dann einen Schmp. von  $+0.5^\circ$ . Nach noch 2-maliger Destillation erreichten wir einen Schmp. von  $+1.8^\circ$  bis  $+2^\circ$ . Wenn zum Schluß sämtliche Vorläufe wieder behandelt werden, so erhält man 70% Ausbeute.

Molekulargewichts-Bestimmungen in Acetamid und Formamid.

Bei der Kryoskopie war die Außenbad-Temperatur bei Acetamid  $75^\circ$ , die bei Formamid  $-7^\circ$ . Wir achteten auf die Anstiegszeit des Thermometers.

im reinen Lösungsmittel und in der Lösung, auf möglichst gleichartige Unterkühlung und möglichst geringe Streuung, wofür wir in je einem Fall Beispiele geben. Beim Acetamid ist es von Wichtigkeit, daß das Auftaubad eine Temperatur von  $90^{\circ}$  und nicht höher hat. Beim Formamid stellten wir das Kühlbad in einen Filterstutzen, um durch den äußeren Luftmantel eine konstante Kühlttemperatur zu erreichen.

| Substanz                      | Lösungs-<br>mittel              | g Lösungs-<br>mittel | g Substanz    | Depression        | Mol.-Gewicht                     |
|-------------------------------|---------------------------------|----------------------|---------------|-------------------|----------------------------------|
| 1. $\alpha$ -Tetraamylose . . | Acetamid                        | 19.60                | 0.2059        | $0.253^{\circ}$   | 150 ber. 162                     |
|                               |                                 | 16.53                | 0.1400        | $0.163^{\circ}$   | 147<br>187 <sup>11)</sup>        |
|                               | Formamid                        | 17.22                | 0.1321        | $0.139^{\circ}$   | 212                              |
|                               |                                 |                      |               | weitere Werte     | 207<br>168<br>179 <sup>11)</sup> |
| 2. $\beta$ -Hexaamylose . .   | Acetamid                        | 15.40                | 0.1253        | $0.082^{\circ}$   | 368 ber. 324                     |
|                               |                                 | Formamid             | 17.00         | 0.1251            | $0.084^{\circ}$                  |
|                               |                                 |                      | weitere Werte | 310<br>313<br>307 |                                  |
|                               | 3. $\alpha$ -Iso-amylosan . . . | Formamid             | 17.20         | 0.1351            | $0.168^{\circ}$                  |
| 4. $\beta$ -Iso-amylosan . .  |                                 |                      | Acetamid      | 15.00             | 0.0654                           |
|                               | Formamid                        | 17.00                | 0.1096        | $0.076^{\circ}$   | 334                              |

Nachstehend geben wir von je einer kryoskopischen Bestimmung in Acetamid und Formamid die Einzelheiten an.

#### $\beta$ -Hexaamylose in Acetamid.

| Acetamid  | Lösung von $\beta$ -Hexaamylose 0.813-proz.                 |
|---|---|
| Auftaubad $85^{\circ}$  | $85^{\circ}$  |
| Kühlbad $75^{\circ}$  | $75^{\circ}$  |
| Dauer des Anstiegs 210''  | 210''   |
| Ableseung 2.420—2.422 <sup>o</sup> (5-mal), Mittel 2.420 <sup>o</sup> | 2.338—2.340 <sup>o</sup> (5-mal), Mittel 2.338 <sup>o</sup> |
| Streuung +0.001—0.001 <sup>o</sup>                                    | +0.001—0.001 <sup>o</sup>                                   |
| Unterkühlung 1.92—1.95 <sup>o</sup>                                   | 1.86—1.92 <sup>o</sup>                                      |
| Depression  | $0.082^{\circ}$   |
| Molekulargewicht  | 368, ber. 324   |

#### $\alpha$ -Tetraamylose in Formamid.

| Formamid  | Lösung von $\alpha$ -Tetraamylose 0.776-proz.               |
|---|---|
| Badtemperatur $-7^{\circ}$  | $-7^{\circ}$  |
| Dauer des Anstiegs 90''   | 90''  |
| Ableseung 5.501—5.503 <sup>o</sup> (5-mal), Mittel 5.502 <sup>o</sup> | 5.362—5.363 <sup>o</sup> (3-mal), Mittel 5.363 <sup>o</sup> |
| Streuung +0.001—0.002 <sup>o</sup>                                    | +0.001 <sup>o</sup>   |
| Unterkühlung 5.20—5.32 <sup>o</sup>                                   | 5.10—5.20 <sup>o</sup>                                      |
| Depression  | $0.139^{\circ}$   |
| Molekulargewicht  | 212, ber. 162   |

<sup>11)</sup> ausgeführt von Hrn. Dr. W. Burmeister.

<sup>12)</sup> ausgeführt von Frl. Dr. H. Borchardt.

Gewinnung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylosan aus  $\alpha$ -Tetraamylose und  $\beta$ -Hexaamylose.

Zur Darstellung der beiden Amylosane aus  $\alpha$ -Tetraamylose werden 3 g, höchstens 4 g in 150 ccm Formamid vom Schmp.  $+1.8^\circ$  in der Kälte unter Umschütteln innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. gelöst, die Lösung dann bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen gelassen und zur Fällung des  $\alpha$ -Amylosans mit ca. 400 ccm absol. Alkohol versetzt. Hierbei fällt ein feinkristallinischer Niederschlag, den man nach 3 Stdn. am besten durch Zentrifugieren abtrennt, mit Alkohol auf eine Nutsche spült und hier zur Entfernung des Formamides gründlich mit Alkohol wäscht. Die so vorgereinigte Substanz wurde mit ca. 10 ccm Alkohol überschichtet, dieser zum Sieden gebracht und bis zur Lösung tropfenweise Wasser zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz bald krystallinisch aus. Die Krystallisation ist nach eintägigem Stehen im Eisschrank vollendet und liefert eine Ausbeute von 80% der  $\alpha$ -Tetraamylose.

$\alpha$ -Amylosan.

Das  $\alpha$ -Amylosan hält auch beim Trocknen über  $P_2O_5$  im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur ca. 1 Mol. Wasser hartnäckig fest und zeigt in diesem Zustand die nachstehende elementare Zusammensetzung.

5.370 mg Sbst.: 8.095 mg  $CO_2$ , 3.05 mg  $H_2O$ .  
( $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ ). Ber. C 40.0, H 6.67. Gef. C 41.1, H 6.35.

Bei  $78^\circ$  über  $P_2O_5$  verliert die Substanz im Hochvakuum den Rest des Wassers und gab auf  $C_6H_{10}O_5$  stimmende Werte.

4.334 mg Sbst.: 7.020 mg  $CO_2$ , 2.47 mg  $H_2O$ .  
 $C_6H_{10}O_5$ . Ber. C 44.45, H 6.22. Gef. C 44.17, H 6.38.

a) krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.56^\circ) : (0.5 \times 0.0374) = +149^\circ \text{ (in Wasser),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.77^\circ) : (0.5 \times 0.0532) = +144.8^\circ \text{ (in Wasser),}$$

b) nicht krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.74^\circ) : (0.5 \times 0.0504) = +146.8^\circ \text{ (in Wasser).}$$

$\beta$ -Amylosan aus Tetraamylose.

Um das  $\beta$ -Amylosan aus dem Rückstand zu gewinnen, destillierten wir zuerst den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum, dann die Hauptmenge des Formamides bei einer Badtemperatur von  $90^\circ$  im Hochvakuum ab, fällten wieder mit Alkohol, verstärkten die Fällung durch Äther und gewannen das  $\beta$ -Amylosan in der vorher beschriebenen Weise krystallinisch. Das Präparat fällt nach dem Trocknen im Hochvakuum über  $P_2O_5$  bei Zimmer-Temperatur mit 1 Mol. Wasser an.

4.978 mg Sbst.: 7.390 mg  $CO_2$ , 3.07 mg  $H_2O$ .  
( $C_6H_{10}O_5$ ),  $H_2O$ . Ber. C 40.0, H 6.67. Gef. C 40.5, H 6.9.

Auch dieses Präparat verliert bei  $78^\circ$  im Hochvakuum über  $P_2O_5$  das Krystallwasser.

4.410 mg Sbst.: 7.160 mg  $CO_2$ , 2.43 mg  $H_2O$ . — Gef. C 44.3, H 6.17.  
 $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.87^\circ) : (0.5 \times 0.0504) = +173^\circ \text{ (in Wasser), weitere Werte } +174^\circ, +173^\circ.$

**$\beta$ -Amylosan aus  $\beta$ -Hexaamylose.**

Zur Darstellung des  $\beta$ -Amylosans aus  $\beta$ -Hexaamylose lösten wir 3 g in 100 ccm Formamid und gewannen nach der Alkohol-Äther-Fällung ca. 2.7 g des gereinigten und umkrystallisierten Präparates. Ein anderes Umwandlungsprodukt konnten wir nicht feststellen. Auch dieses Präparat fällt nach dem Trocknen im Hochvakuum über  $P_2O_5$  bei Zimmer-Temperatur mit 1 Mol. Wasser an.

5.092 mg Subst.: 7.44 mg  $CO_2$ , 2.82 mg  $H_2O$ . — Gef. C 39.9, H 6.2.

Das Präparat verliert bei  $78^\circ$  im Hochvakuum über  $P_2O_5$  das Krystallwasser.

4.642 mg Subst.: 7.55 mg  $CO_2$ , 2.65 mg  $H_2O$ . — Gef. C 44.36, H 6.39.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.62^\circ) : (0.5 \times 0.0342) = +181^\circ$  (in Wasser), ein weiterer Wert =  $+178^\circ$ .

 **$\alpha$ - und  $\beta$ -Amylosan-acetate.**

Wir acetylierten mit der üblichen Pyridin-Essigsäure-anhydrid-Mischung und analysierten die aus Benzol umkrystallisierten Präparate.

 **$\alpha$ -Triacetyl-amylosan.**

4.461 mg Subst.: 8.110 mg  $CO_2$ , 2.28 mg  $H_2O$ .

$(C_6H_7O_6)(CO.CH_3)_3$ . Ber. C 50.0, H 5.55. Gef. C 49.58, H 5.75.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.59^\circ) : (0.5 \times 0.0491) = +120^\circ$  (in Chloroform), weitere Werte  $+122^\circ$ ,  $+124^\circ$ .

**Molekulargewichts-Bestimmungen in Eisessig.**

| g Lösungsmittel | g Substanz | Depression         | Mol.-Gewicht   |
|-----------------|------------|--------------------|--|
| 15.58           | 0.0419     | 0.041 <sup>0</sup> | 256, ber. 288  |
|                 |            | weitere Werte      | $\left\{ \begin{array}{l} 307 \\ 286 \\ 298 \end{array} \right.$ |

 **$\beta$ -Triacetyl-amylosan.**

5.010 mg Subst.: 9.130 mg  $CO_2$ , 2.55 mg  $H_2O$ . — Gef. C 49.7, H 5.7.

a) aus  $\alpha$ -Tetraamylose:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.68^\circ) : (0.5 \times 0.0521) = +130.5^\circ$  (in Chloroform), ein weiterer Wert  $+132.5^\circ$ .

b) aus  $\beta$ -Hexaamylose:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.66^\circ) : (0.5 \times 0.0511) = +129^\circ$  (in Chloroform).

**Molekulargewichts-Bestimmung in Eisessig.**

| g Lösungsmittel | g Substanz | Depression         | Mol.-Gewicht  |
|-----------------|------------|--------------------|---------------|
| 15.60           | 0.1089     | 0.082 <sup>0</sup> | 332, ber. 288 |

**Gewinnung der Iso-amylosane.**

Zur Darstellung des  $\alpha$ -Iso-amylosans wurde eine 1.363-proz. Lösung von  $\alpha$ -Amylosan auf dem Wasserbade zwei Mal unter Erneuerung des Wassers eingedampft und das Präparat aus Alkohol unter Wasser-Zusatz umkrystallisiert.

 **$\alpha$ -Iso-amylosan.**

Die Substanz hält nach dem Trocknen über  $P_2O_5$  im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Wasser fest.

4.834 mg Subst.: 7.190 mg  $CO_2$ , 2.95 mg  $H_2O$ . — Gef. C 40.85, H 6.90.

Das Präparat verliert beim Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum bei 78° sein Krystallwasser.

4.809 mg Sbst.: 7.775 mg CO<sub>2</sub>, 2.77 mg H<sub>2</sub>O.

(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>). Ber. C 44.45, H 6.22. Gef. C 44.1, H 6.45.

a) krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.62^0) : (0.5 \times 0.0467) = +133^0 \text{ (in Wasser), weitere Werte } +132^0, +132^0.$$

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.50^0) : (0.5 \times 0.0392) = +127^{011} \text{ (in Wasser),}$$

b) nicht krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.56^0) : (0.5 \times 0.0444) = +126^{11} \text{ (in Wasser), ein weiterer Wert } +127^{011}.$$

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.60^0) : (0.5 \times 0.0467) = +128.5^0 \text{ (in Wasser-Alkohol 1:1), ein weiterer Wert } +125^0.$$

### β-Iso-amylosan.

Zur Umlagerung aus dem β-Amylosan genügte, wie gesagt, das mehrstündige Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Abdampfen wurde wieder aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Das Präparat hält nach dem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Wasser fest.

4.973 mg Sbst.: 7.180 mg CO<sub>2</sub>, 3.19 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 39.4, H 7.18.

Das Präparat verliert bei 78° im Hochvakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sein Krystallwasser.

4.529 mg Sbst.: 7.415 mg CO<sub>2</sub>, 2.60 mg H<sub>2</sub>O. — Gef. C 44.65, H 6.42.

1. Aus α-Tetraamylose,

a) krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.75^0) : (0.5 \times 0.0498) = +151^0 \text{ (in Wasser), ein weiterer Wert } = +150^0.$$

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.66^0) : (0.5 \times 0.0444) = +148.5^0 \text{ (in Wasser-Alkohol 1:1), ein weiterer Wert } = +148.5^0.$$

b) nicht krystallisiert:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times -0.33^0) : (0.5 \times 0.0220) = +150^{011} \text{ (in Wasser), ein weiterer Wert } = +150.5^{011}.$$

2. Aus β-Hexaamylose:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.50^0) : (0.5 \times 0.0560) = +150^0 \text{ (in Wasser), ein weiterer Wert } = +150^0.$$

3. β-Iso-amylosan, in Formamid gelöst und wieder ausgefällt:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.70^0) : (0.5 \times 0.0462) = +152^0.$$

### Molekulargewichts-Bestimmungen der Amylosane in Wasser.

| Substanz                    | g Lösungsmittel | g Substanz   | Depression        | Mol.-Gewicht        |
|-----------------------------|-----------------|--------------|-------------------|---------------------|
| 1. α-Amylosan:              |                 |              |                   |                     |
| a) aus reinem Formamid      | 14.40           | 0.0683       | 0.052°            | 169, ber. 162       |
|                             |                 |              | weitere Werte     | 190                 |
|                             |                 |              |                   | 187                 |
| b) aus rohem Formamid       | 14.92           | 0.1004       | 0.038°            | 329, ber. 324       |
|                             |                 |              | weitere Werte     | 310                 |
|                             |                 |              |                   | 341                 |
| 2. β-Amylosan:              |                 |              |                   |                     |
| a) aus α-Tetraamylose       | 14.86           | 0.0678       | 0.024°            | 353                 |
| b) aus β-Hexaamylose        | 15.00           | 0.2566       | 0.023°            | 316 <sup>11</sup> ) |
|                             |                 |              | 0.088°            | 361                 |
|                             |                 |              | ein weiterer Wert | 340                 |
| 3. α-Iso-amylosan . . . . . |                 |              |                   |                     |
|                             | 14.92           | 0.0558       | 0.022°            | zuerst 316          |
|                             |                 | nach 3 Tagen | 0.006°            | 1150                |
| 4. β-Iso-amylosan . . . . . |                 |              |                   |                     |
|                             | 15.00           | 0.0957       | 0.010°            | zuerst 942          |
|                             |                 |              | nach 24 Stdn.     | ∞                   |
|                             |                 |              | ein weiterer Wert | zuerst 949          |
|                             |                 |              | nach 24 Stdn.     | ∞                   |

Drehungsbestimmungen der Polyamylosen in wäßrigem Pyridin (7:3).

1.  $\alpha$ -Tetraamylose:  $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.64^0) : (0.5 \times 0.0490) = +131$ .
2.  $\beta$ -Hexaamylose:  $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.69^0) : (0.5 \times 0.0525) = +131.5^0$ .
3.  $\alpha$ -Amylosan:  $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.67^0) : (0.5 \times 0.0504) = +133^0$ , ein weiterer Wert =  $+133^0$ .
4.  $\beta$ -Amylosan:  $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.63^0) : (0.5 \times 0.0479) = +131.5^0$ .
5.  $\alpha$ -Iso-amylosan:  $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.67^0) : (0.5 \times 0.0494) = +135^0$ , ein weiterer Wert =  $+132^0$ .

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bewilligung der Mittel zu dieser Arbeit unseren ehrerbietigen Dank aus.

405. **H. Pringsheim und J. Reilly:**  
**Über Inulin (X. Mitteil.<sup>1)</sup>; mitbearbeitet von W. G. Hensel und**  
**W. Burmeister, P. P. Donovan und Miß N. Hayes).**

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Cork u. Berlin.]

(Eingegangen am 27. August 1930.)

I.

Der übereinstimmenden Beobachtung, daß sich Inulin im flüssigen Ammoniak, im geschmolzenen Acetamid und in Gestalt seines Acetates in Eisessig mit dem Molekülmfang eines Difuctose-anhydrids auflöst, und daß es sich ferner durch Hitze-Desaggregation und Benzol-sulfonsäure-Kochung seines Acetates, wie durch das Lösen in Acetamid zu einem Inulan von einem Verteilungszustand gleicher Molekülgröße in Wasser abbauen läßt<sup>2)</sup>, ist E. Berner<sup>3)</sup> kürzlich entgegengetreten. Er will die von anderen und uns gemessenen Depressionen auf den Einfluß von Fremdstoffen wie Wasser und Alkohol beim Inulin und dazu noch auf ungenügend entferntes Acetamid im Inulan zurückführen, während in Wirklichkeit die Anwesenheit von Alkohol und Wasser im Inulin in der Arbeit von Berner durch ungenügendes Trocknen über Chlorcalcium und das Vorhandensein von Acetamid bis zu 1% im Inulan durch mangelhafte Waschung mit Alkohol verschuldet sind.

Wir haben uns davon überzeugt, daß das von uns früher verwandte Inulin nach der Jodoform-Reaktion frei von Alkohol ist, daß es vom lufttrocknen Zustande ausgehend, bei dem es nach zahlreichen Analysen die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5 + H_2O$  zeigt, beim Trocknen über Phosphor-pentoxyd bei 78° im Vakuum bis zu Gewichtskonstanz diese 10% Wasser meistens schon in  $\frac{1}{2}$  Stde. verliert. Unsere früheren Inulan-Präparate gaben im Destillat ihrer alkalischen Lösung mit Neßlers Reagens entweder gar keine oder nur eine minimale Braunfärbung, ungefähr so, wie unser destilliertes Wasser<sup>4)</sup>, sie waren also frei von Acetamid. Im übrigen hätte sich Hr. Berner aus den zahlreichen, von uns publizierten Elementaranalysen,

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: H. Pringsheim u. W. G. Hensel, B. 63, 1096 [1930].

<sup>2)</sup> Die Literatur in den früheren Mitteilungen.      <sup>3)</sup> B. 63, 1356 [1930].

<sup>4)</sup> Das Gleiche gilt auch für die Glykogen-Präparate von J. Reilly, H. Pringsheim u. P. P. Donovan, B. 63, 1093 [1930].