

Reihe³⁾ bereits vor etwa 2 Monaten eine eingehende Untersuchung über die Fähigkeit des Anthracens, Dien-Synthesen einzugehen, veröffentlicht haben. Wir haben damals gezeigt, daß eine Reihe von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Dibrom-maleinsäure bzw. deren Anhydride, sich glatt an Anthracen und 9.10-Dibrom-anthracen anlagern. Gleichzeitig haben wir durch das Studium der Struktur der erhaltenen Addukte den einwandfreien Nachweis erbracht, daß das Anthracen den ungesättigten Addenden in 9.10-Stellung aufnimmt, und haben die hieraus für die Konstitution des Anthracens sich ergebenden Folgerungen gezogen.

Wir sehen uns zu dieser Feststellung gezwungen durch die vom Verfasser angekündigte systematische Untersuchung über die Einwirkung von Maleinsäure-anhydrid auf Anthracen und seine Abkömmlinge. Bei dieser Gelegenheit möchten wir unsere wiederholt an die Fachgenossen gerichtete Bitte nochmals aussprechen, uns den Ausbau der grundlegenden Reaktion der „Dien-Synthesen“, insbesondere die systematische Variation der beiden Komponenten und die Feststellung der Grenzen ihres Geltungsbereichs, zur ungestörten Bearbeitung zu überlassen.

337. H. Pringsheim, A. Weidinger und H. Sallentien: Diamylose und Tetraamylose; Triamylose und Hexaamylose (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXV.¹⁾.)

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

(Eirgegangen am 21. März 1931.)

I. In unserer ersten Mitteilung²⁾ zeigten wir im Jahre 1912, daß sich die Tetraamylose durch Acetylieren mit Essigsäure-Anhydrid und Chlorzink in das Hexaacetat der Diamylose umwandeln lasse, aus dem die Diamylose leicht abzuscheiden und durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in schön krystallisierter Form zu gewinnen war. Im nächsten Jahre³⁾ machten wir die Beobachtung, daß auch die Acetylierung des Schlammes, der nachträglich als α -Hexaamylose erkannt wurde⁴⁾, auf dem gleichen Wege von dem in Wasser sehr schwer löslichen Ausgangsprodukte zu der leicht wasserlöslichen Diamylose führte.

Diese Versuche wurden in unserem Laboratorium vielseitig wiederholt. Auch Karrer⁵⁾ hat den Unterschied zwischen der Diamylose und Tetraamylose anerkannt und festgestellt, daß der Diamylose eine greifbar höhere Verbrennungswärme als der Tetraamylose zukommt. Später⁶⁾ gelang dann auch die Depolymerisation des Tetraamylose-acetats zum Diamylose-acetat durch Erhitzen des ersteren in geschmolzenem Naphthalin auf 200°; neuestens ließ sich diese Umwandlung auch durch Kochung des Tetraamylose-acetats in Chloroform-Lösung in Gegenwart geringer Mengen

¹⁾ VIII. Mittell.: Dien-Synthesen des Anthracens, Anthracen-Formel. A. 486, 191 [1931].

²⁾ XXIV. Mittell.: B. 63, 2628 [1930]. ³⁾ B. 45, 2534 [1912].

⁴⁾ B. 46, 2659 [1913].

⁵⁾ B. 55, 1428 [1922].

⁶⁾ P. Karrer u. W. Fioroni, Helv. chim. Acta 6, 395 [1923].

⁷⁾ B. 60, 1709 [1927].

⁸⁾ vergl. Dissertat. A. Wiener, Berlin 1931.

Benzol-sulfonsäure erreichen⁷⁾. In beiden Fällen führte die Verseifung des Diamylose-acetates zur Diamylose von der entsprechenden Molekulargröße.

In unseren ursprünglichen Untersuchungen erhielten wir die Tetraamylose mit Krystall-Alkohol und die Diamylose mit Krystall-Wasser, ohne jedoch auf dieses Unterscheidungs-Merkmal irgendwelchen Wert zu legen. Später haben wir auch angegeben, daß dieser Unterschied sich verwischen und die Tetraamylose auch mit Wasser auskrystallisieren kann⁸⁾.

Bei der neuerlichen Wiederholung zur Gewinnung des Acetates der Diamylose und der Diamylose selbst bestätigten wir unsere früheren Erfahrungen sowohl in bezug auf die Molekulargröße als auf den spezifischen Drehwert des freien Zuckers wie des Acetates. Wir gingen dann dazu über, entsprechend unseren früheren Versuchen⁹⁾, das Acetat der Tetraamylose ohne Depolymerisation durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin darzustellen. Hierbei zeigte sich, genau so wie das früher angegeben war, daß das Tetraamylose-acetat einen um ca. 15° höheren Drehwert als das Diamylose-acetat aufwies. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton fanden wir nämlich für Diamylose-acetat 103° und für Tetraamylose-acetat 118°. Beim Verseifen des Tetraamylose-acetats erhielten wir die Tetraamylose, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz genau so wie der direkt durch Vergärung der Stärke gewonnene Zucker bei der Kryoskopie in Wasser in verschiedenen Konzentrationen das Molekulargewicht von $4 \times C_6H_{10}O_5$ lieferte.

Zu dieser Nachprüfung unserer früheren Ergebnisse wurden wir durch eine Veröffentlichung¹⁰⁾ „Über die fragliche Existenz der sog. α -Diamylose“ veranlaßt, in der für die Verschiedenheit der Tetraamylose und der Diamylose neue zuverlässige Beweise gefordert werden. Der Verfasser gibt den Drehwert der Tetraamylose in krystallwasser-haltigem Zustande mit 1 Mol. Wasser pro Glucose-Rest zu durchschnittlich + 134° und den der getrockneten Substanz zu etwa + 148° an im Gegensatz zu unserer früheren Angabe von 138° für die Tetraamylose. Diese Korrektur der Drehung der Tetraamylose müssen wir anerkennen, während wir in den anderen Punkten Miekeley gegenüber unsere früheren Angaben aufrechterhalten können, wozu jedoch einige Bemerkungen zu machen wären. Wir fanden, daß die Tetraamylose den Krystall-Wasser-Alkohol nur nach und nach verliert; zuerst wird beim Trocknen vorübergehend ein gewichtskonstanter Zustand vorgetäuscht, welcher in den vielen Drehwerts-Bestimmungen, die von verschiedenen Mitarbeitern im Laufe der Jahre ausgeführt wurden, immer zu dem zu niedrigen Drehwerte geführt hat. Die erste Gewichtskonstanz entspricht einer Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$; wir haben jedoch nicht festgestellt, daß es sich hierbei ausschließlich um Krystall-Wasser handelte, sondern nur, daß beim endgültigen Trocknen ein weiterer Gewichtsverlust von ca. 5%, entsprechend der angegebenen Zusammensetzung, eintritt.

Dagegen läßt sich die Diamylose leichter entwässern und liefert dann die Drehung von 136°, so daß, wie zu erwarten, der bei den Acetaten beobachtete Drehungs-Unterschied im selben Sinne auch bei den freien Zuckern zu bemerken ist. Auch wenn wir die Diamylose einer gleich intensiven Trocknung wie die Tetraamylose aussetzen, z. B. $\frac{1}{2}$ Stde. im Vakuum über P_2O_5

⁷⁾ B. 59, 2058 (u. zw. 2060, letzte Zeile) (1926).

⁸⁾ B. 55, 1441 [1922].

¹⁰⁾ A. Miekeley, B. 63, 1957 [1930].

bei 78°, blieb der Drehwert bei 136° konstant; doch hängt die Dauer von der angewandten Substanzmenge ab. Wir prüften die Drehung der α -Hexaamylose nach derselben Art der Trocknung nach und fanden hier die früheren Angaben von +136° bestätigt.

Wir beschäftigten uns weiter mit der Aufklärung der Versuchs-Ergebnisse von Miekeley; er wurde besonders auf unsere Angabe aufmerksam, daß die Tetraamylose mit Alkohol und die Diamylose mit Wasser kristallisierte. Er fand dann, daß die Tetraamylose aus verd. Alkohol mit einem gleichzeitigen Gehalte von Wasser und Alkohol auskristallisieren könne. Um sich von dieser Fehlerquelle freizumachen, entschloß er sich, seine Präparate vorsichtshalber mehrfach aus Wasser umzukristallisieren. Wir fanden nun, daß sich die Diamylose bei mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser in Tetraamylose zurückverwandelt. Um das zu beweisen, führten wir folgende Versuchsreihe aus: Aus reiner Gärungs-Tetraamylose vom Drehwert 148° gewannen wir durch Acetylieren mit Chlorzink Diamylose-acetat, das wir verseiften, den erhaltenen Zucker aus verd. Alkohol umkristallisierten und bis zum konstanten Drehwert von 136° trockneten. Dies Präparat gab wie in den vielen vorangegangenen Versuchen bei der Kryoskopie in Wasser $2 \times C_6H_{10}O_5$. Es wurde nun mehrfach aus Wasser umkristallisiert, lieferte dann die Drehung der Tetraamylose von 148° und gab auf Tetraamylose kryoskopisch stimmende Zahlen. Auf diese Weise können wir den interessanten Kreislauf von der Tetraamylose zur Diamylose und von der Diamylose zurück zur Tetraamylose beschreiten.

Die Rückverwandlung der Diamylose in die Tetraamylose fand aber nicht, wie man vielleicht hätte erwarten können, durch das Erhitzen in Wasser statt. Die Diamylose kann in Wasser gelöst und darin 20 Min. rückfließend gekocht werden, ohne daß sie sich dimerisiert. Auch nach 10-tägigem Stehen in wäßriger Lösung bleibt das Molekulargewicht unverändert. Die Aufklärung der Ursache dieser Erscheinung war der schwierigste Teil unserer Untersuchung. Zuerst stieg der Verdacht in uns auf, daß der ganze Unterschied zwischen Tetra- und Diamylose darauf beruhen könnte, daß Drehung und Molekulargröße der Diamylose durch einen bei der Trocknung nicht beseitigten Alkohol-Gehalt der letzteren vorgetäuscht sei, wozu, wovon man sich rechnerisch überzeugen kann, etwa 7% Alkohol notwendig sein würden.

Zur Prüfung bestimmten wir in der aus 60-proz. Alkohol (Alkohol 2, Wasser 1) umkristallisierten Tetraamylose nach der Trocknung bis zum Drehwert von 147° den Alkohol-Gehalt nach der Methode von Nicloux¹¹⁾, nachdem wir uns durch eingehende Versuche davon überzeugt hatten, daß wir beim Abdestillieren von 20 ccm aus einer Alkohol-Lösung der in Frage kommenden Konzentrationen aus 40 ccm den gesamten Alkohol abdestillieren und auch genügend genau erfassen konnten (vergl. Versuchs-Teil). Dabei zeigte sich, daß in der Tetraamylose noch etwa 2% Alkohol vorhanden war. Zu dem gleichen Ergebnis kamen wir mit einer ebenfalls aus 60-proz. Alkohol umkristallisierten Diamylose, die bis zur spezif. Drehung von 137° getrocknet war. Trotzdem gab die so vorbereitete Diamylose in Wasser

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 35, 330 [1906]; Handb. biochem. Arbeitsmethoden Bd. II, 7 [1909].

stets auf $2 \times C_6H_{10}O_5$ stimmende, eher etwas zu hohe als zu niedrige Werte, und die Tetraamylose ein mit $4 \times C_6H_{10}O_5$ übereinstimmendes Molekulargewicht, das letztere ganz in Übereinstimmung mit der mehrfach aus Wasser umkrystallisierten, völlig alkohol-freien Tetraamylose vom gleichen Drehwert 147^0 .

Der mit den beiden Polyosen eingebrachte Alkohol, welcher im Falle der Diamylose für sich eine Depression entsprechend 35 Einheiten und im Falle der Tetraamylose eine Molekulargewichts-Herabsetzung von 135 hätte zur Folge haben müssen, trat also bei der Kryoskopie gar nicht in Erscheinung; er muß also nicht als frei bewegliches Molekül, sondern immer noch als Molekülverbindung mit den Polyamylosen in wäßriger Lösung vorhanden sein, was auch zur Begründung dafür dienen kann, daß eine aus Alkohol umkrystallisierte, im Chlorcalcium-Exsiccator getrocknete Tetraamylose auch nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser noch 2% Alkohol enthielt.

Wird dieser Alkohol ausgetrieben, so bleibt die Tetraamylose Tetraamylose, und die Diamylose geht in Tetraamylose über. Ein geringer Alkohol-Gehalt, z. B. von 2% (odervielleicht auch ein anderer, mit der Diamylose eine Molekularverbindung gebender Stoff) ist also zur Stabilisierung der Diamylose notwendig. Die Umwandlung in die Tetraamylose kann durch Austreiben des Stabilisierungsmittels erreicht werden, beim Alkohol z. B. durch sehr langes Trocknen in der Pistole, wobei die Zeit von der Menge der angewandten Diamylose abhängt (vergl. Versuchs-Teil). Oder man kann den Alkohol auch aus der wäßrigen Lösung durch Abdestillieren austreiben. Darüber stellten wir mit der Di- und Tetraamylose Versuche an, und zwar in der Art, daß wir zuerst in 15 ccm Wasser das Molekulargewicht bestimmten, dann mit 5 ccm Wasser in einen Destillier-Schliffkolben überführten, aus den 20 ccm 10 ccm abdestillierten, darin den Alkohol bestimmten, mit 5 ccm Wasser in den Molapparat zurückführten und dann in den 15 ccm wieder das Molgewicht bestimmten. In beiden Fällen fanden wir ca. 2% Alkohol, bei der Diamylose vor der Destillation ein $2 \times C_6H_{10}O_5$ entsprechendes Molekulargewicht, bei der Tetraamylose ein $4 \times C_6H_{10}O_5$ entsprechendes und in beiden Fällen nach der Destillation $4 \times C_6H_{10}O_5$.

Als Gegenprüfung nahmen wir eine solche Versuchsreihe mit Rohrzucker vor, mit dem zusammen vor der Destillation 3% Alkohol als eigenes Molekül in Erscheinung traten und dementsprechend eine Molgröße von 238 und nach der Destillation 308 gefunden wurde. Die Alkohol-Vertreibung ergab wieder den vollen Wert des zugesetzten Alkohols.

Ganz analog zur Diamylose dürfte sich das α -Amylosan¹²⁾ verhalten, das gleichfalls durch einen geringen Alkohol-Gehalt stabilisiert werden muß. Wir haben hierüber schon Versuche angestellt und teilen später Näheres mit.

Zuletzt ist noch die Frage zu beantworten, warum Miekeley beim Acetylieren der Tetraamylose zwei Acetate gleicher Drehung erhalten hat. Zufälligerweise hat sich offenbar beim Pyridin-Acetylieren die Tetraamylose zum Diamylose-acetat depolymerisiert. Einen derartigen Fall haben wir auch beobachtet. In der Mehrzahl der Fälle wird jedoch die Tetraamylose ohne Abbau acetyliert. Mit der Aufklärung der Ursache für die Ausnahme haben wir uns bisher nicht beschäftigt. Miekeley hat also nach beiden Acetylierungs-Verfahren Diamylose-acetat gewonnen, daraus durch Verseifung

¹²⁾ H. Pringsheim, A. Wiener u. A. Weidinger, B. 63, 2628 [1930].

Diamylose erhalten und diese durch Umkrystallisieren aus Wasser in Tetraamylose umgewandelt.

Nach diesen Feststellungen ist anzunehmen, daß der Abbau der Stärke durch den *Bacillus macerans* nicht direkt zur Tetra- und α -Hexaamylose führt, sondern dass zuerst Diamylose entsteht, die aus der wäßrigen Lösung zum geringen Grade in Hexaamylose und beim Auskrystallisieren der Hauptsache nach in Tetraamylose übergeht, wodurch das relative Mengenverhältnis der beiden Stoffe erklärt wird.

II. Durch diese Resultate ermutigt, haben wir uns daran gemacht, den mehrfach erörterten Unterschied¹³⁾ zwischen der Triamylose und der β -Hexaamylose noch einmal zu prüfen. Die Schwierigkeiten sind hier größer, weil wegen der Schwerlöslichkeit dieser Präparate in Wasser direkte kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen nicht ausführbar sind. Wir erinnern daran, daß eine ähnliche Drehwerts-Differenz, wie wir sie jetzt zwischen Di- und Tetraamylose festgestellt haben, früher für das Paar Triamylose-Hexaamylose ermittelt worden ist. Der erstere Zucker zeigte eine durchschnittliche Drehung von $+151^{\circ}$, der zweite von $+159^{\circ}$. Einen analogen Unterschied im Drehwert fanden wir nun auch an den Acetaten der Tri- und β -Hexaamylose, nachdem wir sie durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Toluol auf konstanten Drehwert gebracht hatten. Triamylose-acetat hatte die spezif. Drehung von $+120^{\circ}$, β -Hexaamylose-acetat von $+143^{\circ}$, auch war ein deutlicher Unterschied in der Löslichkeit der beiden Präparate in Toluol zu bemerken, worin das letztere schwerer löslich war. Wir erhielten auch hier das Acetat der nicht abgebauten Hexaamylose durch Acetylieren mit dem Pyridin-Gemisch und das der Triamylose mit Chlorzink als Katalysator.

Schon vor Jahren¹⁴⁾ wurde der Versuch gemacht, das Acetat der Hexaamylose ohne Molekül-Verkleinerung durch Pyridin-Acetylierung zu gewinnen. Bisher war es aber nicht gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, in dem der zu erwartende Verteilungszustand der beiden Acetate definitiv festgehalten werden konnte. Sicher scheint zu sein, daß das Acetat des Hexazuckers in Eisessig und Phenol zu dem des Tri-zuckers dispergiert wird¹⁵⁾. In Benzol bleibt das Hexaamylose-acetat erhalten; während aber die Bestimmungen am Acetat der Triamylose in zwei Fällen¹⁶⁾, den Tri-Wert gaben, trat in einem dritten¹⁵⁾ Dimerisation zur Molekulargröße des Acetats der Hexaamylose ein. Die Ursachen dieser Abweichung ließen sich noch nicht ermitteln.

Ebensowenig können wir feststellen, warum nach früheren Angaben¹⁷⁾ für Triamylose-acetat in geschmolzenem Campher nach Rast der Hexa-Wert, von uns jedoch jetzt bei häufigen Wiederholungen stets der Tri-Wert gefunden wurde. Da wir andererseits mit Hexaamylose-acetat die diesem entsprechende Molekulargröße auffanden, so gestattete auch dies eine Differenzierung der Zucker.

¹³⁾ H. Pringsheim, Die Polysaccharide, II. Aufl., Leipzig 1923, S. 168; B. 59, 2058 [1926].

¹⁴⁾ B. 55, 1433 [1922]. ¹⁵⁾ B. 60, 1709 (u. zw. 1714) [1927].

¹⁶⁾ B. 45, 2533 [1912], 55, 1433 [1922];

¹⁷⁾ P. Karrer u. W. Fioroni, B. 55, 2854 (u. zw. 2862) [1922]; H. Pringsheim u. J. Leibowitz, B. 59, 2058 [1926].

Vergeblich waren kryoskopische Versuche in dieser Richtung in Naphthalin und Dioxan, da in beiden Dispergierung des Acetates des Hexazum Tri-zucker eintrat; etwas günstiger lagen die Versuche beim Bromoform, in welchem Lösungsmittel die Dispergierung des Triamylose-acetates jedenfalls wesentlich intensiver als die des Hexaamylose-acetates war. In Bromoform teilte sich das Triacetat bis zur Hexa-Stufe, bei großer Verdünnung noch weiter auf, während das Hexaacetat in einem sehr viel größeren Ballungszustand verblieb. Man sieht, daß man bei den schwierigen Versuchen zur Unterscheidung derartiger polymerer Kohlenhydrate das experimentelle Material variieren und häufen muß, um zu überzeugenden Resultaten zu gelangen.

III. Des weiteren wurden die Polyamylosen von Hrn. Michael einer Geschmacks-Prüfung unterzogen, wobei sowohl auf den Süßigkeitsgrad der Stoffe, als auch auf die „Helligkeit“ des Geschmacks geachtet wurde. Bei dem Vergleich der Hexa- und Triamylose ergab sich, daß erstere fast geschmacklos ist und, soweit erkennbar, sehr „dunkel“ schmeckt, während letztere süß und „hell“ schmeckt. An einer Geschmacks-Verschiedenheit der beiden Substanzen kann kein Zweifel sein.

Der Vergleich von Tetra- und Diamylose zeigte, daß beide etwa gleich süß schmecken. In der Geschmacks-„Helligkeit“ ist ein eben noch wahrnehmbarer Unterschied vorhanden, dahingehend, daß Tetraamylose „heller“, Diamylose „dunkler“ schmeckt¹⁸⁾.

Beschreibung der Versuche.

I.

α -Diamylose-acetat: Wir acetylierten die Tetraamylose nach der bekannten Methode mit Chlorzink und Essigsäure-anhydrid und krystallisierten das resultierende Diamylose-acetat 3-mal aus Aceton um. Das Produkt wurde im Vakuum bei 78° über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.64^{\circ}) : (0.5 \times 0.0615) = +104^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

(weitere Werte 103°, 105°).

α -Tetraamylose-acetat. Die Acetylierung der Tetraamylose wurde mit der üblichen Pyridin-Essigsäure-anhydrid-Mischung bei Zimmer-Temperatur durchgeführt. Das Produkt, Tetraamylose-acetat, wurde 3 mal aus Aceton umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz wie oben getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.98^{\circ}) : (0.5 \times 0.0826) = +118^{\circ} \text{ (in Chloroform)}$$

(weiterer Wert +120°, mit zwei neu dargestellten Präparaten +116°, +116°).

α -Diamylose: Wir erhielten die Diamylose durch Verseifen des Diamylose-acetates mit alkohol. Kali und krystallisierten sie mehrfach aus wäßrigem Alkohol um. Das erhaltene Produkt wurde über P₂O₅ bei 78° und 14 mm 10 Min. getrocknet.

4.641 mg Sbst.: 7.470 mg CO₂, 2.72 mg H₂O. — 4.522 mg Sbst.: 7.255 mg CO₂, 2.61 mg H₂O, 0.030 mg Rest.

C₈H₁₀O₅. Ber. C 44.45, H 6.22. Gef. C 43.90, 44.06, H 6.55, 6.50.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.72^{\circ}) : (0.5 \times 0.0535) = +135^{\circ} \text{ (in Wasser)}$$

(weiterer Wert +136°).

¹⁸⁾ Wir danken Hrn. Dr. S. Michael, Berlin, für seine Unterstützung. Über den Begriff und die Untersuchungsmethode der „Geschmacks-Helligkeit“ wird er an anderer Stelle berichten.

0.0825 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.028^{\circ}$, Molgew. ber. 324, gef. 361 (weiterer Wert 350).

Dasselbe Präparat wurde unter den obigen Bedingungen im Hochvakuum getrocknet.

4.465 mg Sbst.: 7.235 mg CO_2 , 2.65 mg H_2O . Gef. C 44.2, H 6.64.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (5 \times +0.69^{\circ}) : (0.5 \times 0.0503) = +137^{\circ} \text{ (in Wasser)}$$

(weiterer Wert $+136^{\circ}$).

0.1979 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.070^{\circ}$. Molgew. gef. 351 (weiterer Wert 338).

Sowohl nach 20 Min. langem Kochen der Mol-Lösung, als nach 14-tägigem Stehen derselben bei Zimmer-Temperatur konnten wir keine Veränderung des Molekulargewichts der Diamylose wahrnehmen.

α -Tetraamylose: Wir erhielten die Tetraamylose durch Verseifung ihres Acetates nach der üblichen Methode. Das so gewonnene Produkt wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert und über P_2O_5 10 Min. bei 78° getrocknet.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (5 \times +1.19^{\circ}) : (0.5 \times 0.0850) = +139^{\circ} \text{ (in Wasser)}.$$

Nach Trocknung desselben Produktes bis zur Gewichtskonstanz stellten wir einen Gewichtsverlust von 4.7% fest. Wenn man diese Zahl in die Berechnung des obigen Drehwertes mit einbezieht, so erhält man ein Resultat von $+145.5^{\circ}$. Die Drehwerts-Bestimmung und Analysen des konstant getrockneten Präparates ergaben folgende Zahlen:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (5 \times +0.75^{\circ}) : (0.5 \times 0.0505) = +148^{\circ} \text{ (in Wasser)}.$$

4.417 mg Sbst.: 7.210 mg CO_2 , 2.65 mg H_2O . — 4.866 mg Sbst.: 7.895 mg CO_2 , 2.81 mg H_2O , 0.031 mg Rest.

Gef. C 44.5, 44.5, H 6.71, 6.50.

0.3580, 0.1622 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.66^{\circ}$, 0.33 $^{\circ}$. Molgew. ber. 648, gef. 634, 609.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, erhielten wir in einem Falle bei der Acetylierung der Tetraamylose mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid ein Acetat vom Drehwert $+105^{\circ}$. Es wurde verseift und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Produkt zeigte den Drehwert und das Molekulargewicht der Diamylose.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (5 \times +0.86^{\circ}) : (0.5 \times 0.0628) = +137^{\circ} \text{ (in Wasser)}$$

(weiterer Wert $+136^{\circ}$).

0.1897 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.66^{\circ}$. Molgew. gef. 357 (weiterer Wert 333).

Umwandlung der Diamylose in die Tetraamylose: Die Diamylose, die wie oben beschrieben, den Drehwert von ca. $+136^{\circ}$ und das Molekulargewicht von 350 zeigte, wurde aus Wasser umkrystallisiert und über P_2O_5 bei 78° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die dabei erfolgte Umwandlung in Tetraamylose dokumentierte sich in folgenden Zahlen:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (5 \times +0.73^{\circ}) : (0.5 \times 0.0502) = +145^{\circ} \text{ (in Wasser)}.$$

0.1631 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.032^{\circ}$. Molgew. gef. 632.

Die Temperatur-Unabhängigkeit der bei der Umkrystallisation aus Wasser erfolgenden Umwandlung der Diamylose in die Tetraamylose erwies noch folgender Versuch: Diamylose-acetat vom Drehwert 105° wurde wie üblich verseift und der Zucker unter Ausschaltung von Alkohol direkt 2-mal aus kaltem Wasser umkrystallisiert, und zwar durch Konzentration der wässrigen Lösung im Exsiccator. Das erhaltene Produkt zeigte alle Daten

der Tetraamylose. Drehwert und Molekulargewicht wurden im luft-trocknen Zustand bestimmt. Wasser-Gehalt: 10%.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.89^0) : (0.5 \times 0.0671) = +133^0 \text{ (luft-trocken),}$$

errechnet auf absol. trocken +146°.

0.2068 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.42^0$. Errechnet auf absol. trocken (10%): 672.

Alkohol-Bestimmung nach Nicloux als Kontrolle: Wir verwandten eine Bichromat-Lösung von 9.5 g je Liter. Dann entsprach nach unsern Versuchen ein bei der Titration verbrauchter ccm dieser Lösung 0.625 Vol.-%/100 Alkohol. Die Methode erwies sich als sehr genau, da man nach einiger Übung immer zu denselben Resultaten gelangte. — 5 ccm einer 8-vol.-proz. alkohol. Lösung wurden auf 500 ccm aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung verbrauchten 1.3 ccm der Bichromat-Lösung, entspr. 0.81 Vol.-%/100 statt 0.8 Vol.-%/100. — Aus 40 ccm, die 0.04 ccm Alkohol enthielten, wurden 20 ccm abdestilliert und für 5 ccm des Destillates 3.2 ccm Bichromat-Lösung verbraucht, entspr. 2 Vol.-%/100. Dieses zeigt, daß der gesamte Alkohol übergegangen war. Dieser Versuch wurde 3-mal wiederholt. In allen Fällen fand sich im Rückstand kein Alkohol.

Umwandlung der Diamylose in Tetraamylose durch Trocknen.

2.6 g Diamylose wurden im Hochvakuum bei 78° 7 Stdn. getrocknet und gaben dann folgende, auf Tetraamylose stimmende Werte:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.66^0) : (0.5 \times 0.0447) = +148^0 \text{ (Wasser).}$$

0.2110 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.038^0$. Molgew. gef. 685. Nach 3-stdg. Trocknen wie oben in den abgewogenen Sbst.-Mengen:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +1.02^0) : (0.5 \times 0.0692) = +147^0 \text{ (Wasser).}$$

0.1825 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.033^0$. Molgew. gef. 686.

Molekulargewichts-Bestimmung vor und nach der Alkohol-Destillation. Tetraamylose (aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert und 20 Min. bei 78° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet):

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.92^0) : (0.5 \times 0.0613) = +148^0 \text{ (Wasser).}$$

0.2059 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.040^0$. Molgew. gef. 638.

Dann wurde mit 5 ccm Wasser in einen Destillier-Schliffkolben gespült und in 10 ccm des Destillates der Alkohol nach Nicloux bestimmt. Verbrauch: 0.8 ccm Bichromat-Lösung, entspr. 0.5 Vol.-% oder 4 mg Alkohol = 2% der Tetraamylose.

Die restlichen 10 ccm Tetraamylose-Lösung spülten wir mit 5 ccm Wasser in den Mol.-Apparat zurück (das Thermometer war in der Zwischenzeit in Eis aufbewahrt worden): $\Delta = 0.038^0$. Molgew. gef. 671.

Diamylose (aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert und analog getrocknet):

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.78^0) : (0.5 \times 0.0571) = +137^0 \text{ (Wasser).}$$

0.1884 g Sbst. in 15.0 g Wasser: $\Delta = 0.064^0$. Molgew. gef. 365. Analog behandelt. Alkohol bestimmt. Verbrauch 1.0 ccm Bichromat-Lösung, entspr. 0.625 Vol.-% resp. 5 mg Alkohol = 2.6% der Diamylose. Nach der Destillation: $\Delta = 0.035^0$. Molgew. gef. 667.

Rohrzucker: 0.2440 g Sbst. (getrocknet) in 15 ccm Wasser, die 7.5 mg Alkohol enthielten: $\Delta = 0.127^0$. Molgew. gef. 238; ber. für Sbst. +7.5 mg Alkohol 274. Analog behandelt. Alkohol bestimmt: Verbrauch 1.6 ccm Bichromat-Lösung, entspr. 1 Vol.-%, resp. 8 mg Alkohol oder 3.25% des Rohrzuckers. Nach der Destillation: $\Delta = 0.098$. Molgew. gef. 308, ber. 324.

II.

Triamylose-acetat:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.93^0) : (0.5 \times 0.0769) = +120^0 \text{ (Chloroform)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.92^0) : (0.5 \times 0.0760) = +121^0 \text{ (Chloroform).}$$

Hexaamylose-acetat.

4.416 mg Sbst.: 7.985 mg CO₂, 2.20 mg H₂O, 0.013 mg Rest. Gef. C 49.5, H 5.59.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.82^0) : (0.5 \times 0.0571) = +143^0 \text{ (Chloroform)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.85^0) : (0.5 \times 0.0595) = +142^0 \text{ (Chloroform)}$$

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen der Acetate der Tri- und Hexaamylose.

	Lösungs- mittel g	Sbst. g	Konzentrat. %	Depress.	Molgew.	
Campher	Triamylose	0.3043	0.0324	10.6	4.5 ⁰	946
		0.2948	0.0285	9.7	4.5 ⁰	859
	Hexaamylose	0.3120	0.0292	9.0	2.2 ⁰	1850
		0.3208	0.0238	7.4	2.5 ⁰	1725
Naphthalin	Hexaamylose	27.0	0.1445	0.5	0.050 ⁰	755
		27.07	0.2139	0.8	0.072 ⁰	759
Dioxan	Hexaamylose	15.0	0.1317	0.9	0.058 ⁰	749
		15.0	0.2071	1.4	0.086 ⁰	795
Bromoform	Triamylose	42.6	0.0955	0.2	0.031 ⁰	1041
		43.4	0.1956	0.5	0.042 ⁰	1540
		42.6	0.2980	0.7	0.050 ⁰	2015
		43.4	0.3123	0.7	0.062 ⁰	1671
	Hexaamylose	43.4	0.2161	0.5	0.017 ⁰	4218
	43.4	0.2874	0.7	0.012 ⁰	7947	

Das zur Kryoskopie verwandte Dioxan wurde wie folgt gereinigt: Wir ließen das technische Dioxan 24 Stdn. über Natrium und Ätznatron stehen. Das von den Verunreinigungen dekantierte Produkt destillierten wir bei gewöhnlichem Druck und wandten zur Kryoskopie die Fraktion zwischen 97⁰ und 100⁰. Diese Fraktion zeigte den Schmp. 6.5⁰. Wir prüften, ob unser Produkt die in der Literatur mit 4.95 angegebene kryoskopische Konstante besaß, und benutzten zur Kontrolle Pentacetyl-glucose. Wir fanden, daß für unser Dioxan die Konstante 4.95 einzusetzen ist¹⁾.

Dioxan g	Glucose-pentacetat g	Depression	Molgew.
15.0	0.1254	0.11 ⁰	376
15.0	0.2411	0.20 ⁰	397

338. H. Pringsheim, A. Weidinger und P. Ohlmeyer: Über neue Polyamylosen, II. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXVI.)¹⁾.

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

(Eingegangen am 21. März 1931.)

In unserer ersten Mitteilung über die Amylosane²⁾ teilten wir anhangsweise mit, daß das α -Amyloosan, in Formamid gelöst, sich bei 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in einen Körper umwandelt, der aus wäßrigem Alkohol in 6-seitigen Tafeln kristallisiert. Diese Krystalle werden hier in Fig. 1 der Tafel (S. 2128/29) abgebildet³⁾. Denselben Körper erhielten wir auf ähnlichem Wege, direkt von der α -Tetraamylose ausgehend.

¹⁾ Ausgeführt von Hrn. P. Ohlmeyer.

²⁾ XXV. Mittell.: B. 64, 2117 [1931]. ³⁾ B. 63, 2628 [1930].

³⁾ Wir danken der Firma Karl Zeiss, Berlin, für die Herstellung der Mikro-photogramme.