

Tabelle III.

Temperatur .....	78°	63°	58°	55°
Löslichkeit in % Azo-pyridin-Gemisch.....	10	15	20	25
	50	40	30	—

Die untere kritische Lösungs-Temperatur des Gemisches liegt ungefähr in der Mitte zwischen jenen der beiden Komponenten, eine Erscheinung, die mit der beobachteten Depression der Schmp. der Mischung parallel läuft. Die höher schmelzende Form der beiden Azokörper ist die stabilere, sie bildet sich aus der niedriger schmelzenden beim anhaltenden Kochen einer wässrigen Lösung als Endprodukt der Umlagerung. Diese Umlagerung wird durch Zusatz von Tierkohle beschleunigt<sup>7)</sup>.

Durch Reduktion von 2-Nitro-pyridin erhält man den bei 87° schmelzenden Azokörper als einziges Reaktionsprodukt. 2.5 g 2-Nitro-pyridin werden mit einer Lösung von 4 g arseniger Säure und 5.3 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser zum Sieden erhitzt. Es erfolgt eine stürmische Reaktion, nach deren Verlauf noch 1/2 Stde. erhitzt wird. Der mit Chloroform extrahierte Azokörper wird aus Petroläther umkrystallisiert.

Die Absorptions-Spektren beider 2.2'-Azo-pyridine sind identisch, Absorptions-Maxima liegen bei 450 und 325  $\mu$ . Diese Identität spricht nicht gegen eine Isomerie, denn auch 3.3'-Azo-pyridin gibt ein mit ersterem völlig übereinstimmendes Spektrogramm.

### 134. Max Ulmann, Carl Trogus und Kurt Hess: Zur Kenntnis des $\alpha$ -Dextrins von F. Schardinger.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 10. März 1932.)

Röntgenographische Untersuchungen haben bei Cellulose und ihren Derivaten auf die Existenz von labilen Formen hingewiesen, die bei geeigneter Wahl von Konzentration und Temperatur ineinander umwandelbar sind, und bei ausschließlich präparativer Versuchs-Führung der Beobachtung leicht entgehen können<sup>1)</sup>. Da ähnliche Erscheinungen möglicherweise auch die zahlreichen Unklarheiten bei den anderen Polysacchariden mit verursachen, wurde zunächst die in letzter Zeit wieder in den Vordergrund getretene Frage über die Beziehung zwischen  $\alpha$ -Diamylose und  $\alpha$ -Tetraamylose<sup>2)</sup> (Schardingers  $\alpha$ -Dextrin) unter Heranziehung röntgenographischer Methoden einer erneuten präparativen Bearbeitung unterworfen. Dabei zeigte sich, daß die Röntgen-Bilder der  $\alpha$ -Amylosen in

<sup>7)</sup> Die umlagernde Wirkung der Tierkohle haben Kirpal u. Kunze, B. 62, 2102 [1929], bei den Chloriden der Tetrachlor-phthalsäure bereits festgestellt.

<sup>1)</sup> C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 1 [1929]; K. Hess, C. Trogus, W. Osswald u. K. Dziengel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 7, 1 [1930]; K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 11, 381, 15, 180f. [1931]; K. Dziengel, C. Trogus u. K. Hess, A. 491, 767 [1931]; T. Tomonari, C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) 16, 1 (1932) und weitere, dort im Druck befindliche Mitteilungen.

<sup>2)</sup> H. Pringsheim, Die Polysaccharide, S. 255 [1931]; H. Pringsheim, A. Weidinger u. H. Salentin, B. 64, 2117 [1931]; P. Karrer u. E. Bürklin, Helv. chim. Acta 4, 681 [1921]; P. Karrer u. W. Fioroni, Helv. chim. Acta 6, 396 [1923]; E. Ott, Physikal. Ztschr. 27, 174 [1926]; A. Miekeley, B. 63, 1957 [1930], 64, 69 [1932].

Fig. 1.

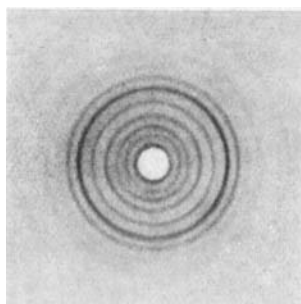


Fig. 2.

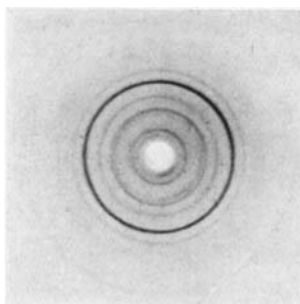


Fig. 3.

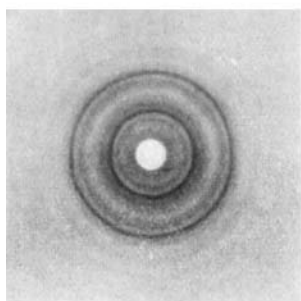


Fig. 4.

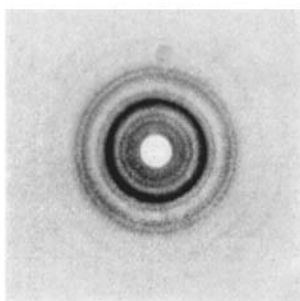


Fig. 5.

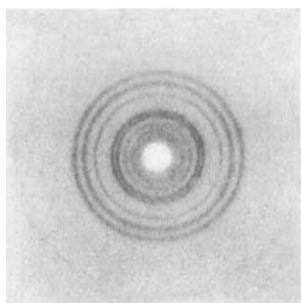


Fig. 6.

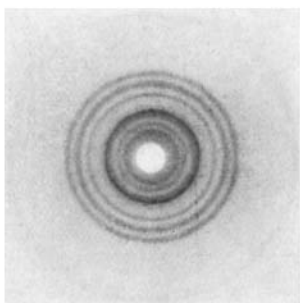


Fig. 1—6.  $\alpha$ -Amylose-Modifikationen.

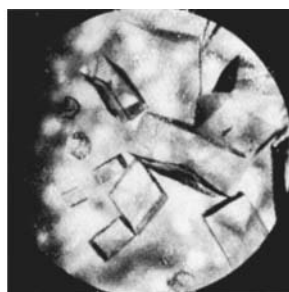
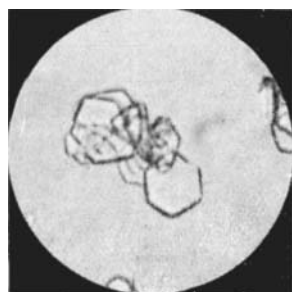


Fig. 9.  $\alpha$ -Amylose Modifikation 1.

Fig. 10.  $\alpha$ -Amylose Modifikation 3.

Max Ulmann, Carl Trogus und Kurt Hess, B. 65, 682 [1932].

Abhängigkeit von Operationen bei der Abscheidung bzw. Nachbehandlung, denen man im allgemeinen keinen großen Einfluß einzuräumen geneigt ist, stark wechseln.

Der Zusammenhang zwischen den den Röntgen-Bildern (Fig. 1–6) entsprechenden Präparaten ist dem Schema der Fig. 7 zu entnehmen, die Ergebnisse der Vermessung der Röntgen-Diagramme der Fig. 8. Die Ziffern in Fig. 7 und 8 entsprechen den Bezeichnungen der Präparate.

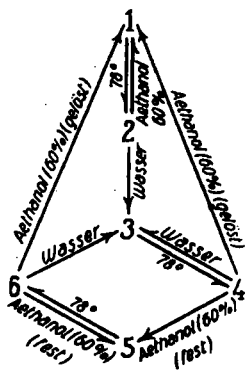


Fig. 7. Zusammenhang zwischen den  $\alpha$ -Amylose-Modifikationen 1–6.

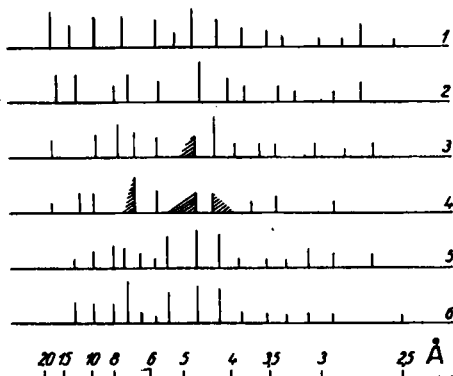


Fig. 8. Vermessungsergebnisse der Röntgen-Diagramme 1–6.

Zur Beurteilung der Beziehungen zwischen den beobachteten Formen scheint wesentlich zu sein, daß sich die Umwandlung teils über die Lösung, teils im Verlaufe heterogener Zersetzung (Bildung der lösungsmittel-freien Formen aus den lösungsmittel-haltigen, durch Trocknung bei 78° über Trockenmittel) bzw. heterogener Umsetzung (Aufbau der lösungsmittel-haltigen Form durch Dampf oder Benetzung mit Flüssigkeit) vollzieht.

So liefert Präparat 4 (entwässertes  $\alpha$ -Amylose-hydrat) beim Auflösen in Alkohol-Wasser und Abscheiden aus der Lösung das alkohol-haltige Hydrat 1, während beim Benetzen mit Alkohol im festen Zustand Präparat 5 entsteht, das sich im Röntgen-Diagramm typisch von 1 unterscheidet (Fig. 1 und 5). Der Unterschied dieser beiden Formen geht weiterhin daraus hervor, daß 1 beim Trocknen bei 78° ( $P_2O_5$ , 14 mm) in 2 übergeht, das von dem Trockenprodukt 6 (aus 5) dem Röntgen-Diagramm nach völlig verschieden ist. Erst durch Lösen von 6 in alkohol-haltigem Wasser gelangt man über 1 zu 2.

Daß die Formen mit verschiedenem Lösungsmittel-Gehalt (1, 3 und 5) voneinander abweichende Röntgen-Bilder geben, dürfte weniger auffallen, als die Tatsache, daß in Präparat 2, 4 und 6 trotz Abwesenheit von Lösungsmittel drei dem Röntgen-Bild nach sicher verschiedene, entsprechend dem Schema in Fig. 7 ineinander umwandelbare Substanzen vorliegen. Da diese Substanzen die gleiche Zusammensetzung haben ( $C_6H_{10}O_5$ ), handelt es sich in ihnen entweder um isomere oder polymere Formen. Dabei muß vorläufig unentschieden bleiben, wie weit einheitliche Formen oder Mischformen vorliegen.

Durch besonders gutes Krystallisationsvermögen sind 1 und 3 (Fig. 9 und 10) ausgezeichnet. Verbindung 1 scheint mit dem von F. Schardinger<sup>3)</sup>

<sup>3)</sup> Ztschr. Bakteriologie. (II) 29, 188 [1911].

beschriebenen krystallalkohol-haltigen  $\alpha$ -Dextrin identisch zu sein, wobei Schardinger allerdings den neben Alkohol vorliegenden Wasser-Gehalt nicht erkannt hat<sup>4)</sup>. Präparat 3 ist sehr wahrscheinlich mit dem von A. Miekeley beschriebenen Hydrat identisch.

Ähnlich wie bei der Cellulose und ihren Derivaten treten also auch bei der  $\alpha$ -Amylose verschiedene Formen auf, deren konstitutions-chemische Beziehung zwar noch unbekannt ist, die sich aber sicher durch sehr einfache Operationen ineinander umwandeln lassen. Die Leichtigkeit, mit der sich diese Umwandlung vollzieht, mahnt bei der Beurteilung von Präparaten, die aus  $\alpha$ -Amylose im Verlaufe chemischer Vorgänge erhalten werden, zur Vorsicht. Die scheinbare Verschiedenheit eines solchen Präparates vom Ausgangsmaterial könnte weniger in der chemischen Einwirkung des betr. Reagenses seine Ursache haben, als vielmehr in veränderten Abscheidungs-Bedingungen bei der Isolierung bzw. Nachbehandlung des „Reaktionsproduktes“.

Wegen der noch unklaren konstitutions-chemischen Beziehung der Formen 2, 4 und 6 zueinander<sup>5)</sup> sehen wir vorläufig von einer systematischen Bezeichnung der Substanzen ab und schlagen vor, bis zur endgültigen Klärung die Substanzen als Modifikationen 2, 4, 6 usw. zu bezeichnen.

Außer den im Schema der Fig. 7 auftretenden Formen die durch ihre gegenseitige Umwandelbarkeit ein geschlossenes Ganzes bilden, haben wir auch noch Präparate aus  $\alpha$ -Dextrin beobachtet, die ein von den beschriebenen Röntgen-Diagrammen abweichendes Diagramm zeigen, und deren Beziehung zu den Modifikationen unseres Schemas noch unklar ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### Methodisches.

Modifikation 3 und 4: Eine z. B. 50-proz. klare Auflösung eines beliebigen  $\alpha$ -Amylose-Präparates ( $[\alpha]_D^{20} = \pm 133.3^\circ$ ;  $c = 1.8$ ) in Wasser wird bei 18–20° langsam konzentriert. Auf dem Boden des Gefäßes scheidet sich Modifikation 3 in großen, derben Krystallen ab (Fig. 10). Zur Ermittlung des Krystallwasser-Gehaltes werden die Krystalle oberflächlich mit Fließpapier abgetupft (beim Liegen an trockner Luft zeigen sie Verwitterungs-Erscheinungen), schnell zerrieben, gewogen und bei 78° ( $P_2O_5$ , 14 mm) getrocknet.

0.5002, 0.6322, 0.4765, 0.4402 g Subst. verloren nach 10 Stdn. 0.0600, 0.0680, 0.0553, 0.0521 g. — 1  $C_6$  + 1  $H_2O$ . Ber. 10.0%, gef. 12.00, 10.75, 11.60, 11.84%.

In feuchter Atmosphäre (über Wasser im evakuierten Exsiccator) nimmt die Substanz kontinuierlich Feuchtigkeit auf, wobei das dem Diagramm 3 entsprechende Gitter zurückgebildet wird. Die Wasser-Aufnahme kommt aber bei 1 aq/1  $C_6$  nicht zum Stillstand. Aufnahme bis etwa 2 aq/1  $C_6$  ohne weitere Änderung des Röntgen-Bildes (Tabelle 1; ber. 2 aq/1  $C_6$  18.18%  $H_2O$ ). Wiederholt wurde eine noch weitergehende Wasser-Aufnahme beobachtet, die schließlich zum Zerfließen des Präparates führte.

<sup>4)</sup> vergl. auch A. Miekeley, B. 63, 1957 [1930], u. zw. S. 1958.

<sup>5)</sup> vergl. dazu K. Hess u. M. Ulmann, Naturwiss. 20 (im Druck).

Tabelle 1.

Einwäge	Gewicht nach Tagen						Gewichts- Zunahme in %	H <sub>2</sub> O %
	1	2	3	4	5	6		
1. 0.3218	0.4016	0.4076	—	0.4103	0.4048	0.4085	26.8	21.1
2. 0.3605	0.4552	0.4558	0.4580	0.4562	—	0.4540	26.4	20.8
3. 0.6386	0.7962	0.8770	0.9034	0.9157	0.9506	0.9582 <sup>a)</sup>	50.3	33.5
4. 0.5234	—	0.6647	—	0.6682	0.6625	0.6624	26.5	20.9
5. 0.4210	—	—	—	—	0.5348	0.5344	27.0	21.2

Der angegebene Krystallwasser-Gehalt von 10% bezieht sich also nur auf die Krystalle, die sich aus einer übersättigten, wäßrigen Lösung abscheiden. In welcher Weise das über 1 aq/1 C<sub>6</sub> aufgenommene Wasser vom Präparat gebunden wird, läßt sich vorläufig noch nicht entscheiden.

Modifikation 1 und 2: Wird ein beliebiges  $\alpha$ -Amylose-Präparat auf dem Wasserbade in Wasser gelöst und mit Äthanol bis zur beginnenden Trübung versetzt, so krystallisiert die  $\alpha$ -Amylose nach dem Erkalten der Lösung in sehr dünnen, sechsseitigen Plättchen aus<sup>7)</sup> (Fig. 9). Die Bestimmung des Lösungsmittels-Gehaltes dieser Krystalle macht besondere Schwierigkeiten, da an ihrem Aufbau sowohl Wasser als auch Alkohol beteiligt ist und beim Trocknen der Präparate die letzten Alkohol-Reste sehr schwer zu entfernen sind. Umwandlung in Modifikation 2 durch Trocknung bei 78° (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 14 mm). Der Alkohol-Gehalt von 1 wurde durch Äthoxyl-Bestimmung ermittelt, der Wasser-Gehalt durch Bestimmung des Trockenverlustes bei Berücksichtigung der vorhandenen Alkohol-Menge.

Zur analytischen Bestimmung wurden die sechseckigen Krystalle von 1 abgenutzt und im Exsiccator über CaCl<sub>2</sub> oberflächlich (1—2 Stdn., 18—20°, 760 mm) getrocknet (bei längerem Liegen an der Luft verlieren die Präparate einen Teil des Alkohols).

6.929, 5.344 mg Sbst.: 1.140, 1.004 mg AgJ. — 8 C<sub>6</sub> + 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH. Ber. 3.42 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH, gef. 3.23, 3.68 %.

0.9326, 0.8254 g Sbst. verloren bei 78° (24 Stdn., P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 14 mm) 0.1196, 0.1079 g.

8 C<sub>6</sub> + 8 H<sub>2</sub>O + 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH. Ber. 12.85 % H<sub>2</sub>O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH, gef. 12.82, 13.07 %.

Wiederholte Bestimmungen des Alkohol-Wasser-Gehalts ergaben immer wieder die gleichen Zahlen, so daß wir glauben, daß diese Daten der wirklichen Zusammensetzung nahekommen.

Wird Modifikation 2 mit 96-proz. Alkohol benetzt oder in den evakuierten Exsiccator über Alkohol gestellt, so wird Modifikation 1 regeneriert.

Modifikation 5 und 6: Wird Modifikation 4 mit Alkohol benetzt, so wandelt sie sich in 5 um. Der gleiche Vorgang vollzieht sich auch beim Einstellen von Modifikation 4 in einen evakuierten Exsiccator über absol. Alkohol. Dabei werden ca. 11—12% Lösungsmittel aufgenommen.

0.6372, 0.4078 g Sbst. waren nach 3 Tagen gewichtskonstant: 0.7186, 0.4663 g. Die Gewichts-Zunahme entspricht einem Lösungsmittel-Gehalt von 11.33 bzw. 12.5% — 6.820 mg Sbst.: 2.724 ccm n<sub>30</sub>-Thiosulfat-Lösung (Äthoxyl-Bestimmung).

2 C<sub>6</sub> + 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH. Ber. 12.42% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH, gef. 10.21%.

<sup>a)</sup> Gewichts-Bestimmung nach 8 Tagen.

<sup>7)</sup> Bei anderen Konzentrations-Verhältnissen werden auch dünne Stäbchen beobachtet; vergl. auch F. Schardinger, l. c., und A. Miekeley, l. c.

Beim Trocknen von 5 (Umwandlung in 6) werden die letzten Reste Alkohol sehr schwer abgegeben. Beispielsweise wurden nach 6-stdg. Trocknen bei 130° ( $P_2O_5$ , 14 mm) noch 1.5% Alkohol zurückgehalten.

5.328, 6.396 mg Subst.: 0.3021, 0.3927 ccm Thiosulfat-Lösung (Äthoxyl-Bestimmung) gef. 1.45, 1.57%  $C_2H_5.OH$ .

Für die Bereitstellung eines Arbeitskredits sprechen wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ehrerbietigen Dank aus.

---

#### Berichtigung.

Jahrg. 64 [1931], Heft 11, S. 2831, 19 mm v. o. lies „Phenylrest“ statt „Benzylrest“.

---