

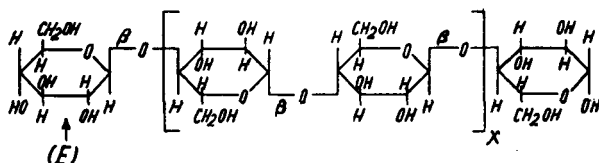
**133. Kurt Hess und Kan-Hou Lung: Die Konstitution der Stärke im Lichte der Endgruppenbestimmung<sup>1)</sup> (IX. Mittel. über Stärke<sup>2)</sup>).**

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

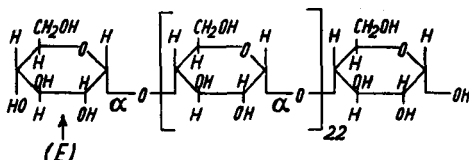
(Eingegangen am 28. Februar 1938.)

1) Einleitung.

Im Anschluß an die neueren Vorschläge für die Konstitution der Cellulose (I) wurde auch für die Konstitution der Stärke der Kette (II) gegenüber einem Ring der Vorzug gegeben.



I. Konstitutionsschema für Cellulose; E = Endgruppe.



II. Konstitutionsschema für Stärke nach Haworth.

W. N. Haworth und seine Mitarbeiter haben ähnlich wie bei Cellulose versucht, Konstitutionsformel II durch Hydrolyse der Methylstärke und Nachweis der Endgruppe (E) als Tetramethyl-glucose zu stützen und die Länge der Kette durch quantitative Bestimmung der Tetramethyl-glucose zu ermitteln. In Tafel 1 sind die Ergebnisse der Haworthschen Schule zusammengestellt, wonach sich für Kartoffelstärke eine mittlere Kettenlänge von 20 C<sub>6</sub> ergibt.

Auch J. C. Irvine bestimmte den Gehalt an Tetramethylglucose in Präparaten von Methylstärke zu 3—5%. Indessen lehnte Irvine die Berechnung eines Endgruppengehaltes ab, da es ihm gelungen sei, aus der Methylstärke eine Fraktion abzutrennen, die bei der Hydrolyse folgende Zusammensetzung zeigt:

Tetramethyl-glucose 23—26%,    Trimethyl-glucose 55—52%,  
Dimethyl-glucose 21%.

Es wird gefolgert, daß die nachgewiesene Tetramethyl-glucose nicht gleichmäßig in der Methylstärke verteilt ist, sondern nur einem kleinen, kompliziert aufgebauten Anteil der Stärke (complicated fragment of the amylose complex) entstammt.

<sup>1)</sup> Als Dissertation von K.-H. Lung am 10. Februar 1938 der math.-nat. Fakultät der Universität Berlin eingereicht (D 11).

<sup>2)</sup> VIII. Mittel.: K. Hess u. K.-H. Lung, B. 70, 1259 [1937].

Tafel 1. Endgruppenbestimmung der englischen Schule für Stärke.

Nr.	Autor	Stärkepräparat	Stärkemethylat			2.3.6-Trimethylglucose in % d. Th.	Endgruppe		Kettenlänge in C <sub>6</sub>	
			Darstellungsverfahren	% OCH <sub>3</sub>	Ausbeute % d. Th.		Verfahren	in % d. Th.	Endgruppe	$\eta_{sp}$
1	W. N. Hawthorth, E. L. Hirst u. J. I. Webb <sup>3)</sup>	„purest commercial starch“ heiß mit H <sub>2</sub> O verkleistert	aus Barnett-Acetat, 6-mal methyliert bei 56° 30-proz. NaOH	45.0	89.4	85		„definitely absent“		
2	E. L. Hirst, M. M. T. Plant u. M. D. Wilkinson <sup>4)</sup>	„pure potato starch“ 100° H <sub>2</sub> O verkleistert	Amylose <sup>5)</sup> wie 1	44.5	80—90	80	Ha-worth Ha-worth Frakt.: 90° hochviscose Frakt.: 85	5	20	
			Amylopektin <sup>6)</sup> wie 1	43.8	90—95	nieder-viscose Frakt.: 85		5.1	~20	
						5		20		
3	D. K. Baird, W. N. Hawthorth u. E. L. Hirst <sup>7)</sup>	„potato starch“ heiß C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-HCl (1-proz.), heiß H <sub>2</sub> O gel. u. gefällt (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH). Präp. in kaltem H <sub>2</sub> O lösl.	wie 1	44.6	70		Ha-worth	30	124	
4	I. C. Irvine <sup>8)</sup>	„starch amylose“					?	3—5 <sup>9)</sup>	33—20	

K. Hess und F. Neumann<sup>10)</sup> haben vor kurzem nachgewiesen, daß die von Haworth bei der Endgruppenbestimmung befolgte Arbeitsweise (Trennung von 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid und 2.3.4.6-Tetramethyl-methylglucosid durch fraktionierte Destillation) nicht zu einer quantitativen

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2681.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 2375.

<sup>5)</sup> A. R. Ling u. D. R. Nanji, Journ. chem. Soc. London 1933, 2666 [1923].

<sup>6)</sup> Getrennt durch verschiedene Löslichkeit in Chloroform.

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 1935 II, 1201.

<sup>8)</sup> Nature 129, 470 [1932], nur ein kurzer Bericht ohne Angabe von Einzelheiten.

<sup>9)</sup> Je nach Vorbehandlung und Methylierungsverfahren. <sup>10)</sup> B. 70, 710 [1937].

Erfassung des Tetramethyl-methylglucosids führt, und daß außerdem bei Cellulose der Erfolg derartiger Bestimmungen von der Vorbehandlung des Ausgangsmaterials sowie der Sorgfalt abhängt, mit der Luftsauerstoff während Faserreinigung und Methylierung ferngehalten wurde. Es ergab sich<sup>11)</sup>, daß unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen und bei Heranziehung eines an künstlichen Mischungen erprobten chemischen Trennungsverfahrens<sup>12)</sup> für Tri- und Tetramethyl-methylglucosid in dem Methylat der natürlichen Baumwolle überhaupt keine Tetramethyl-glucose vorkommt, so daß die unter I angegebene Konstitution der Cellulose nicht zutrifft.

Abgesehen davon, daß bei den in Tafel 1 zusammengestellten Versuchen an Stärke der Gehalt an Tetramethyl-glucose auch nur nach einem noch nicht vollkommenen Trennungsverfahren ermittelt wurde, sind auch sekundäre hydrolytische Einflüsse bei der Herstellung der Ausgangspräparate und der Methylierung nicht so hinreichend ausgeschlossen worden, daß man im Hinblick auf das überraschende negative Ergebnis bei Cellulose auf Grund der Versuche in Tafel 1 von der Anwesenheit Tetramethyl-glucose liefernder Gruppen in der natürlichen Stärke überzeugt sein konnte.

Die englischen Autoren verwendeten handelsübliche Präparate, die einer Bleiche mit Chlor oder schwefliger Säure ausgesetzt gewesen sein dürften, oder Präparate nach Verkleisterung mit Wasser bei 100° oder sogar wie in Vers. 3 der Tafel 1 nach Behandlung mit Salzsäure (in kaltem Wasser lösliche Präparate). Hinzu kommt, daß sämtliche Präparate vor der Methylierung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von  $\text{SO}_2\text{-Cl}_2$  (Barnett) acetyliert wurden, wodurch ebenfalls die Möglichkeit zu Spaltungen gegeben ist. Die Haworthschen Endgruppenwerte für Stärke erscheinen im Hinblick auf das Ausgangsmaterial und das verwendete Methylierungsverfahren zu hoch. Auf Grund der Erfahrungen von Hess und Neumann<sup>10)</sup> bei der Trennung der Methylzucker dürften sich diese Werte bei Anwendung eines einwandfreien Trennungsverfahrens für die benutzten Präparate noch wesentlich erhöhen.

Im folgenden wird daher über die Nachprüfung der Endgruppenfrage auch für Stärke berichtet und anschließend die sich daraus im Zusammenhang mit Viscositätsmessungen für Aufbau und Lösungszustand von Stärkepräparaten ergebenden Folgerungen besprochen.

## 2) Endgruppenbestimmung an natürlicher Kartoffelstärke nach Hess-Neumann.

**Ausgangsmaterial:** Für die Wahl der Ausgangsstärke ist angesichts der nachfolgenden Methylierung bei Gegenwart von Natronlauge die wichtige Feststellung von T. C. Taylor und G. M. Salzmänn<sup>13)</sup> ausschlaggebend, daß Stärke nur dann gegen Alkali stabil ist, wenn sie nicht irgendwelchen hydrolytischen Einflüssen (z. B. schon bei der Verkleisterung) ausgesetzt war. Nach den Versuchen von Taylor und Salzmänn, die unlängst von M. Samec<sup>14)</sup> bestätigt worden sind, erhöht sich das Reduktionsvermögen von Stärkepräparaten gegen Jodlösung durch Behandlung mit wäßrigem Alkali, und zwar in umso stärkerem Maße, als das Ausgangspräparat gegenüber der natürlichen Stärke verändert war. Für eine Entscheidung der Frage, ob in der natürlichen Stärke eine Endgruppe vorgebildet ist, kamen daher nur solche Präparate in Betracht, die ausschließlich durch mechanische Vorgänge aus der natürlichen Lagerstätte abgetrennt waren.

<sup>11)</sup> K. Hess u. F. Neumann, B. **70**, 728 [1937].

<sup>12)</sup> F. Neumann u. K. Hess, B. **70**, 721 [1937].

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 264 [1933]. <sup>14)</sup> Kolloid-Beih. **47**, 91 [1937].

Wir verwendeten Kartoffelstärke, die nach Zerkleinerung der sorgfältig geschälten Kartoffel auf einer Reibtrommel aus verzinnem Eisen ausschließlich durch Ausschlämmen und Waschen mit ausgekochtem destillierten Wasser sowie schnelles Trocknen im warmen Luftstrom gewonnen war<sup>15)</sup>.

Methylierung: Die Methylierung erfolgte ähnlich wie bei Cellulose im Wasserstoffstrom mit Dimethylsulfat und 45-gew.-proz. Natronlauge entsprechend den Angaben in Mitteil. VIII. Zum Vergleich wurden auch Versuche bei Gegenwart von Luft durchgeführt. Die nach einmaliger Behandlung gewonnenen Methylierungsprodukte der Stärke zeigen stets einen  $\text{OCH}_3$ -Gehalt von 42—43% und sind für die Bestimmung der Endgruppe geeignet, da ohne weiteres anzunehmen ist, daß an dem unvollständig methylierten Anteil die Endgruppen in erster Näherung im gleichen Verhältnis beteiligt sind wie an dem permethylierten Anteil der Präparate. Bei der Berechnung wurde angenommen, daß der mindermethylierte Anteil der Methylstärke bei einem derartigen Methylierungsgrad hauptsächlich aus Dimethylglucose-Gruppen besteht.

Um über Nachweis und quantitative Bestimmung der Endgruppen hinaus zu weiteren Einschränkungen in der Frage der Stärke-Konstitution zu kommen, wurden neben den mindermethylierten Präparaten auch hoch methylierte Stärkepräparate zur Spaltung herangezogen, die nach dem früher angegebenen Anisolverfahren<sup>2)</sup> (Natrium-Ammonium-Jodmethyl) hergestellt wurden.

Endgruppengehalt: Bei der Trennung von Tri- und Tetramethylmethylglucose wurde genau nach der Vorschrift von Neumann und Hess<sup>12)</sup> gearbeitet. In Tafel 2 (Einzelheiten vergl. Tafel 8, S. 825) sind die Ergebnisse zusammengestellt. Versuche Nr. 2, 3 und 4 beweisen, daß natürliche Kartoffelstärke den beträchtlichen Endgruppengehalt von 1.88—1.90% (bezogen auf die verwendete Trimethylstärke) besitzt, was einem Polymerisationsgrad von 52—52.4 entspricht.

Tafel 2. Scheinbare Kettenlänge der Stärke in Abhängigkeit von Ausgangsmaterial und Methylierungsbedingungen, bestimmt nach der Methode von Neumann und Hess.

Nr.	Vorbehandlung der Stärke	Methylierungsbedingungen	Methylstärke $\text{OCH}_3$ %	Pentamethylglucose in		Scheinbare Kettenlänge in $\text{C}_6$
				mg	% d. verw. Trimethylstärke	
1	Handelsübliche „reine Kartoffelstärke“	ohne Luftausschluß	43.0	988.4	2.30	49.1
2	Ausschlämmen aus zerkleinerten Kartoffeln mit dest. Wasser	mit Luftausschluß	41.56	798.0	1.90	52.4
3	wie 2	wie 2	44.5	457.6	1.89	52.2
4	wie 2	wie 2	45.2	342.9	1.88	52.0

<sup>15)</sup> Die Herstellung der Stärke wurde freundlicherweise von Hrn. Dr. Parlow in seinem Laboratorium übernommen, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken.

Berücksichtigt man, daß nach neuen Feststellungen die Empfindlichkeit der Methode von Neumann und Hess etwa 0.01% Endgruppen ist<sup>16)</sup>, dann fällt der Unterschied in den scheinbaren Kettenlängen im Falle der Methylierung bei Luftausschluß (52.4) und Luftgegenwart (49.1) weit außerhalb der Fehlergrenze, so daß auf Grund des Vergleichs von Versuch 1 mit Versuchen 2, 3 und 4 angenommen werden kann, daß Stärke ebenso wie Cellulose von Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali angegriffen wird. Infolge des an sich hohen „Endgruppengehaltes“ der Stärke fällt im übrigen der Sauerstoff-Einfluß bei Stärke nicht so sehr ins Gewicht wie im Falle der Cellulose, bei der Pentamethylglucose bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff bei der Methylierung überhaupt nicht gefaßt wird.

### 3) Viscositätsmessungen.

In Tafel 3 sind die Viscositätswerte (Chloroform) für die methylierten Präparate zusammengestellt<sup>16a)</sup>. Berücksichtigt man, daß die von H. Staudinger und E. Husemann<sup>17)</sup> unlängst hergestellten verschiedenartigen Präparate von Methylstärke  $\eta_{rel} = 1.05 - 1.33$  ( $[\eta] = 0.136 - 0.60$ ) zeigen, dann ergibt sich, daß Präparat 2 in Tafel 3 mit  $[\eta] = 2.30$  eine Methylstärke mit der bisher höchsten Viscosität ist, was damit im Zusammenhang stehen dürfte, daß diese Stärke ohne jede chemische Einwirkung hergestellt wurde und dementsprechend bei bisher geringstem Abbau von allen bisherigen Präparaten der natürlichen Stärke am nächsten steht.

Berechnet man nach H. Staudinger aus der relativen Viscosität das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad, wobei die Konstante  $K_m$  ( $\eta_{sp} = c K_m \times \text{Mol.-Gew.}$ ) durch Eichung mit Hilfe osmotischer Messungen zu  $0.5 \times 10^{-4}$  errechnet wurde, so ergeben sich die in Tafel 3, Spalte 6, angegebenen Polymerisationsgrade, die in einem völligen Gegensatz zu denen aus dem Endgruppengehalt ermittelten stehen (Spalte 7).

Die Zähigkeit liefert bei Stärke einen 30–60(!)-mal höheren Polymerisationsgrad als die Endgruppenbestimmung. Im Gegensatz dazu Cellulose, die nach der Endgruppenbestimmung Zähigkeitswerte entsprechend Polymerisationsgrad  $>10000 - 20000$ <sup>18)</sup> erwarten lassen sollte, während nach den letzten Angaben Staudingers nur Werte von höchstens Polymerisationsgrad 2000 herauskommen sollten.

Tafel 3. Endgruppenbestimmung und Viscosität (Chloroform) bei Methylstärke.

Methylstärke entspr. Vers. Nr. (vergl. Tafel 2)	$\eta_{rel}$	C <sub>Gew.</sub> %	$[\eta]$ <sup>18a)</sup>	$\eta_{sp}/c_{gm}$ <sup>18b)</sup>	Polymerisations- grad n. Stau- dinger ber. ( $K_m = 0.5 \times 10^{-4}$ )	Polymerisations- grad aus Endgruppen
1	4.45	1	1.65	22.20	2220	49.1
2	7.71	1	2.30	30.82	3090	52.4
3	3.11	1	1.19	16.14	1600	52.16

<sup>16)</sup> E. Leckzyck, B. 71, 829 [1938].

<sup>16a)</sup> Die ausführliche Untersuchung des mechanischen Verhaltens dieser Lösungen vergl. bei W. Philippoff u. K. Hess, B. 71, 841 [1938].

<sup>17)</sup> A. 527, 217 [1937].

<sup>18)</sup> vergl. folgende Mitteilung.

<sup>18a)</sup> bezgl.  $[\eta]$  vergl. K. Hess u. W. Philippoff, Ztschr. physik. Chem. (B) 31, 237 [1936]; B. 70, 639 [1937].

<sup>18b)</sup> gm = „grundmolar“, Konzentrationsangabe nach Staudinger.

Tafel 4. Scheinbarer Polymerisationsgrad bei Cellulose und Stärke aus Endgruppengehalt und Viscosität.

	Aus Endgruppengehalt	Aus $\eta_{sp}$
Natürl. Stärke (Kartoffel) . . . . .	52.4	3090
Natürl. Cellulose (Baumwolle) . . .	>10000 bis 20000	~2000

## 4) Folgerungen.

Für die Beurteilung dieser experimentellen Feststellungen im Rahmen der geläufigen Vorstellungen sind drei Möglichkeiten ins Auge zu fassen:

1) Bei derartigen komplizierten Stoffen, wie sie unzweifelhaft Cellulose und Stärke darstellen, ist es nicht möglich, aus Viscositätsbestimmungen Molekülgröße bzw. Polymerisationsgrad, Kettenlänge usw. zu ermitteln.

2) Cellulose und Stärke besitzen nicht die Konstitution, die Haworth und seine Mitarbeiter angenommen haben, als sie ihre Methode zur Ermittlung der Kettenlänge vorschlugen.

3) Es gelten weder die Beziehung zwischen Molekülgröße (bzw. Molekülform) und Zähigkeit noch die angenommenen Formeln für Stärke und Cellulose.

H. Staudinger, dem wir die ersten systematischen Viscositätsmessungen an Methylstärke verdanken, wurde bereits bei der Eichung der  $K_m$ -Konstante durch osmotische Bestimmungen darauf aufmerksam, daß Stärke sich im Vergleich zu Cellulose in bezug auf die Viscosität um eine Größenordnung anders verhält, als man erwarten sollte, wenn Cellulose und Stärke in den Lösungen in Form starrer Stäbchen von molekularen Dimensionen vorliegen und die Viscosität im wesentlichen durch die Länge der Stäbchen (Kettenlänge) bedingt ist ( $K_m$  bei Stärke 10-mal kleiner als bei Cellulose, was im Rahmen der einfachen Beziehung zwischen Kettenlänge und Molekulargewicht völlig unverständlich ist).

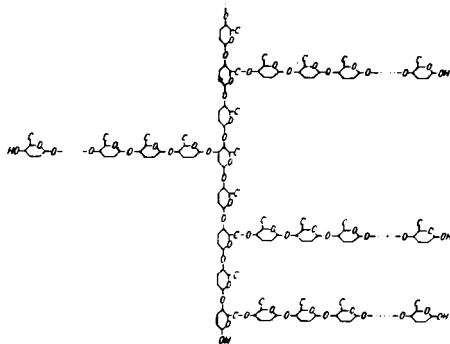
Zur Erklärung der Erscheinung zog H. Staudinger die Möglichkeit 2) heran und legte seinen Betrachtungen einerseits den von Haworth angegebenen Endgruppengehalt sowie die oben erwähnte von Irvine für eine kleine Stärkefraktion angegebene Zusammensetzung der Methylstärke zugrunde, wonach in der Methylstärke neben Trimethyl- und Tetramethylglucosegruppen gleiche Mengen von 2.3-Dimethyl- und 2.6-Dimethylglucosegruppen vorgebildet sein sollen. H. Staudinger empfahl dementsprechend als Konstitutionsformel für die Kartoffelstärke Formel III, die der früher von K. Hess<sup>19)</sup> für Cellulose diskutierten Kammformel grundsätzlich ähnlich gebaut ist, und in der für die Viscosität sowie für die Entstehung von Dimethylglucose bei der Hydrolyse durch die Länge der Hauptkette und für die Entstehung von Tetra- und Trimethylglucose durch die Seitenketten Rechnung getragen ist.

Prüfung der Kammformel durch die Bestimmung minder-methylierter Spaltzucker. Ausschlaggebend für die Richtigkeit dieser oder ähnlicher Kammformeln ist das Mengenverhältnis der verschiedenen Methylzucker bei der Hydrolyse erschöpfend methylierter Stärke. Wenn wir auch mit Hilfe der Anisol-Methode in der Lage sind, grundsätzlich permethylierte Stärke herzustellen, so haben wir doch vorläufig davon Abstand

<sup>19)</sup> Ztschr. Elektrochem. 26, 238—239 [1920].

genommen, die Methylierung mit Natrium-Ammonium-Jodmethyl-Anisol entsprechend der Vorschrift in Mittel. VIII so oft zu wiederholen, bis dieser Methylierungsgrad erreicht ist<sup>20)</sup>, weil mit der mehrmaligen Wiederholung ein starker Abfall der Viscosität der Präparate verbunden ist, und dieser Einfluß zunächst möglichst ausgeschaltet bleiben sollte. Wir haben uns dementsprechend zunächst mit Präparaten begnügt, die nur *einmal* mit dem neuen Reagens nach-methyliert waren.

Ein derartiges 45.2% OCH<sub>3</sub><sup>21)</sup> enthaltendes Stärkemethylat (vergl. Vers. Nr. 4 in Tafel 2) ergab bei sorgfältig durchgeführter Hydrolyse im Rahmen der gleichzeitig damit bestimmten Endgruppe neben 1.9% Tetramethyl-glucose und 95.2% Trimethyl-glucose 2.9% eines nicht-krystallisierten Spaltzucker-Rückstandes, der nach dem OCH<sub>3</sub>-Gehalt (41.0%) dem OCH<sub>3</sub>-Gehalt für



III. Kammformel für Kartoffelstärke nach H. Staudinger.

Dimethyl-glucose entsprach. Die Kammformel von Staudinger (ber. 45.59% OCH<sub>3</sub>) verlangt demgegenüber unter Zugrundelegung des von uns festgestellten richtigen Endgruppengehaltes von 1.9% die Bildung von 5.0% Dimethyl-glucose, ein Betrag, der auch unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste bei der Hydrolyse zu hoch ist.

Ein zweiter Versuch unter Verwendung von Methylstärke mit 44.5% OCH<sub>3</sub> ergab 8.0% Dimethyl-methylglucosid, während Formel III 10.25% erwarten läßt.

Die Verhältnisse gehen übersichtlich aus Tafel 5 hervor, in der die aus H. Staudingers Formel errechneten Werte für Dimethyl-methylglucosid den tatsächlich gefundenen gegenübergestellt sind.

Tafel 5. Dimethyl-methylglucosid aus Methylstärke.

Methylstärke für Hydrolyse		Dimethyl-methylglucosid				
		gefunden		berechnet in %		
Gew. in g	% OCH <sub>3</sub>	Gew. in g	in %	aus OCH <sub>3</sub> -Gehalt von Methylstärke	für Staudinger-Formel	Summe
21.4	44.5	2.10	8.0	8.35	1.9	10.25
15.0	45.2	0.54	2.9	3.10	1.9	5.00

Bei der Berechnung ist vorausgesetzt, daß der maximal erreichbare Gehalt von Methylstärke 45.59% beträgt, so daß, wie für Formel III auch vorsehen ist, auf eine Dimethylglucose-Gruppe jeweils eine Tetramethylglucose-Gruppe (Endgruppe) kommt. *Der gefundene Gehalt an Dimethyl-*

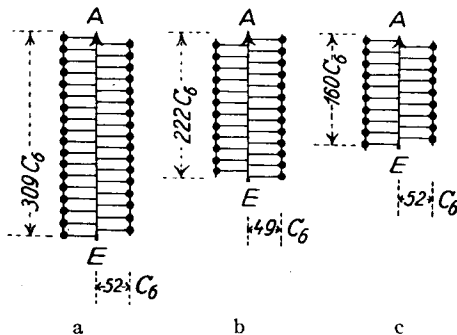
<sup>20)</sup> vergl. Versuch Nr. 2 in Tafel 3 bei K. Hess u. K.-H. Lung, B. 70, 1262 [1937].

<sup>21)</sup> Es berechnet sich für eine permethylierte Stärke mit 1.9% Endgruppen der Formel II 45.83% OCH<sub>3</sub> (vergl. K. Hess u. K.-H. Lung, B. 70, 1262 Vers. 2 in Tafel 3).

methylglucosid stimmt verhältnismäßig gut mit dem Gehalt überein, der sich unter der Voraussetzung errechnet, daß der in der Methylstärke an dem angenommenen maximalen  $\text{OCH}_3$ -Gehalt fehlende Betrag ausschließlich auf unvollständige Methylierung zurückzuführen ist, wobei vorgesehen ist, daß die unvollständig methylierten Gruppen bei dem in Frage stehenden Methylierungsgrad praktisch nur Dimethylglucose-Gruppen sind (vergl. Spalten 4 und 5 in Tafel 5).

Wenn es auch für die völlige Ausschließung einer Vorbildung von Dimethylglucose-Gruppen liefernden Glucoseresten in der Stärke wünschenswert ist, wenn permethylierte Stärkepräparate für die Untersuchung herangezogen werden, so kann doch auf Grund der vorliegenden Spaltversuche an den Stärkemethylaten mit 44.5% bzw. 45.2%  $\text{OCH}_3$  eine Kammformel für Stärke als sehr unwahrscheinlich gelten<sup>22)</sup>.

Prüfung der Kammformel durch Vergleich von Endgruppengehalt und Viscosität: In Abbild. 1 ist unter a schematisch eine Kammformel in Abmessungen wiedergegeben, die sich auf Grund des oben bestimmten Endgruppengehaltes von 1.9%, der nach Staudinger aus der Viscosität errechneten Länge der Hauptkette, eines möglichen  $\text{OCH}_3$ -Gehaltes von 45.59% unter Annahme von gleichen Mengen Dimethyl- und Tetramethyl-



Abbild. 1. Schematische Darstellung von Kamm-Molekülen bei annähernd gleichem Endgruppengehalt und Viscositäten ( $\eta_{\text{rel}}$ ) im Verhältnis 2.4:1.4:1.

Polymerisationsgrad aus $\eta_{\text{rel}}$ :	Polymerisationsgrad aus $\eta_{\text{rel}}$ :	Polymerisationsgrad aus $\eta_{\text{rel}}$ :
3090 aus Endgruppen: 52.4	2220 aus Endgruppen: 49.1	1600 aus Endgruppen: 52.2
a	b	c

● bzw. E = Endgruppen; A = Aldehydgruppen.

glucosegruppen ergeben. Die sich mit starker Abnahme der Viscosität nur schwach ändernde Endgruppenzahl kann im Rahmen eines unmittelbaren Zusammenhanges von Viscosität und Molekülgröße nur dann verstanden werden, wenn man annimmt, daß eine mit Abnahme der Viscosität erfolgende Molekülsplattung senkrecht zur Hauptkette erfolgt ist. In Abbild. 1 sind unter b und c im vergleichbaren Maßstab die den Viscositätszahlen der beiden anderen Präparate entsprechenden Spaltmoleküle wiedergegeben.

<sup>22)</sup> Bei der von H. Staudinger für Glykogen vorgesehenen Kammformel besteht die Hauptkette ausschließlich aus Glucosegruppen. Dies dürfte sich verhältnismäßig einfach durch Hydrolyse des permethylierten Glykogens nachprüfen lassen.



Wie man ohne weiteres erkennt, nähert sich unter diesen Verhältnissen die längliche Form der Teilchen sehr schnell der Kugelform, für die, wie allgemein bekannt ist, die Betrachtungsweise von H. Staudinger bezüglich des Zusammenhangs zwischen Viscosität und Molekülgröße nicht in Frage kommt. Nun ist aber durchaus nicht einzusehen, warum bei der Spaltung derartiger Kammoleküle ausschließlich die Hauptkette gespalten werden soll. Man sollte eher erwarten, daß die Seitenketten für das spaltende Reagens leichter als die Hauptkette zugänglich sind. In diesem Falle aber müßte die Endgruppenzahl mit fallender Viscosität schnell ansteigen, was den Beobachtungen völlig widerspricht.

Es fällt also auch schwer, die Kammformel auf Grund eines Vergleiches von Endgruppengehalt und Viscosität erstlich zu begründen.

Andere Möglichkeiten für die Konstitution der Stärke. Als nächstliegende Möglichkeit bleibt dann für die Konstitution des Stärkemoleküls auf Grund der Endgruppenbestimmung eine Kette entsprechend Formel II mit der Gliederzahl von etwa 52, wobei die annähernde Konstanz dieser Zahl bei sehr verschiedener Viscosität kaum anders als durch Annahme eines verschiedenen Aggregationsgrades<sup>23)</sup> der Stärkemoleküle in den verschiedenen Präparaten verständlich wird, eine Folgerung, die grundsätzlich mit einer Annahme von Baird, Haworth und Hirst<sup>24)</sup> in Übereinstimmung steht. In den Stärkemethylaten verschiedener Viscosität liegt keine „polymer-homologe“ Reihe im Sinne der Staudingerschen Vorstellung vor, sondern Präparate verschiedener Teilchengröße, die ihre Entstehung Vorgängen verdanken, bei denen eine Desaggregation die entscheidende Rolle spielt.

Eine Kettenformel der Stärke mit  $52 C_6$  gilt indessen nur unter der Voraussetzung, daß die als Tetramethylglucose gefaßten Glucosegruppen der Stärke gleichmäßig verteilt sind. Solange hierfür ein bündiger Beweis fehlt<sup>25)</sup>, ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß die in Frage stehenden als Tetramethylglucose anfallenden Glucosegruppen der Stärke einer besonderen Komponente der Stärke entsprechen, wie es etwa aus den oben angeführten Versuchen Irvines gefolgert werden könnte. Eine Entscheidung in dieser Frage ist nur durch systematische Fraktionierungsversuche im Zusammenhang mit der Anwendung der exakten Ausführungsform der Endgruppenmethode sowie durch exakte Molekulargewichtsbestimmungen herbeizuführen. Für die Aufstellung einer endgültigen Konstitutionsformel der Stärke reicht das experimentelle Material z. Zt. gewiß nicht aus.

### Beschreibung der Versuche.

**Ausgangsmaterial:** Das neben der handelsüblichen Kartoffelstärke benutzte Stärkepräparat war in folgender Weise gewonnen worden. Sorgfältig geschälte Kartoffeln wurden mit einer Reibetrommel aus verzinnem Eisen zerkleinert. Das Reibsel wurde während der Zerkleinerung mit einer größeren Menge ausgekochten dest. Wassers versetzt und durch Filtration durch Seidengaze (Nr. 14) von der freigelegten Stärke getrennt. Die Stärkemilch wurde sofort auf einem Büchner-Trichter abgesaugt und der Filter-

<sup>23)</sup> vergl. dazu auch die folgende Mitteilung.

<sup>24)</sup> vergl. auch Haworth, *Monatsh. Chem.* **69**, 314 [1936].

<sup>25)</sup> Die Angabe von Haworth, daß Amylose und Amylopektin gleichen Endgruppengehalt besitzen, bedarf jedenfalls der Nachprüfung.

rückstand mehrmals mit reinem destillierten Wasser nachgewaschen, bis alle Fruchtwasserreste aus dem Stärkekuchen entfernt waren. Der erhaltene Stärkekuchen wurde auf einer größeren Glasplatte in dünner Schicht verteilt und in einem schwach bewegten Luftstrom von etwa 35° getrocknet. Nach der Trocknung wurde die Kartoffelstärke noch durch Seidengaze (Nr. 12) gesichtet und in einer Schliffflasche aufgehoben. Die Endgruppenbestimmung erfolgte fast unmittelbar nach der Herstellung des Präparates.

Vormethylierung: Die Durchführung der Versuche erfolgte wie früher beschrieben<sup>26)</sup>. Bei den Versuchen unter Ausschluß von Luftsauerstoff wurde die Stärke in einem Rohr mehrere Tage durch einen langsamen H<sub>2</sub>-Strom entlüftet und im übrigen unter den von Neumann und Hess<sup>27)</sup> angegebenen Vorsichtsmaßregeln methyliert. Methylierungsgrad und Ausbeute werden bei Anwendung der schonendst hergestellten Stärke sowie durch die peinliche Fernhaltung von Luftsauerstoff nicht gegenüber der Verwendung von käuflicher Kartoffelstärke bei Gegenwart von Luft beeinflusst (vergl. Tafel 6 mit Tafel 2 in Mittel. VIII).

Tafel 6. Vormethylierung schonendst hergestellter Kartoffelstärke mit Dimethylsulfat-Natronlauge bei möglichstem Ausschluß von Luftsauerstoff; jeweils 20 g lufttrockne Stärke (18.72% H<sub>2</sub>O, 0.27% Asche), 200 ccm Dimethylsulfat, Badtemp. 80°.

Nr.	Ausbeute in		% Asche	% OCH <sub>3</sub> *)
	g	% d. Th.		
1	16.0	84.2	0.48	42.02
2	16.9	93.1	0.25	42.41
3	20.1	95.0	0.53	44.05
4	18.5	96.1	1.03	41.15
5	18.2	94.5	1.70	42.14
6	18.3	95.2	0.13	42.24
7	18.0	94.0	1.10	42.26

\*) Auf trockne, aschefreie Substanz bezogen.

Hochmethylierung: Die Methylierung wird zweckmäßig unter Verwendung der in der folgenden Mittel. angegebenen Vorrichtung durchgeführt; Mengenverhältnisse wie bei Hess und Lung<sup>26)</sup>. Es sei ergänzend bemerkt, daß ein größerer Überschuß von Natrium bei der Herstellung des Natriumsalzes die Ausbeute an Hochmethylat durch Bildung leichtlöslicher Produkte herabsetzt<sup>28)</sup>. Für die Reaktion wird die Anisol-Stärke-Lösung aus dem Tropftrichter (C in Abbild. 1 auf S. 828) langsam in die Natrium-Ammoniak-Lösung eintropfen gelassen, wobei zwecks besserer Durchmischung der Ammoniakstrom durch die Reaktionsmasse (Einleitungsrohr A) durchperlt. Bei der Isolierung des Hochmethylates empfiehlt es sich, nach Abdunsten des überschüssigen Jodmethyls die Anisol-Lösung zur Fällung in Petroläther eintropfen zu lassen (nicht umgekehrt), da die Masse dann in gut filtrierbarer Form ausfällt. Zur Erhöhung der Ausbeute wird gegebenenfalls die Anisol-Petroläther-Lösung stark konzentriert und erneut mit Petroläther gefällt, bzw. der Gesamtrückstand ohne weiteres mitverwertet.

<sup>26)</sup> K. Hess u. K.-H. Lung, B. 70, 1260 [1937].

<sup>27)</sup> B. 70, 724 [1937].

<sup>28)</sup> und auch entmethylierend (!) wirken kann, wie in einer späteren Mitteilung gesagt werden wird.

Die Salze werden aus dieser Masse durch Aufnahme in heißem Wasser ausgelaut, wobei zur Vermeidung von Verlusten darauf zu achten ist, daß das Wasser stets siedend heiß bleibt und auch Nutsche, Spatel usw. genügend hoch vorgewärmt sind.

In Tafel 7 sind die Ergebnisse der Hochmethylierung bei Verwendung der Vormethylate entspr. Tafel 6 zusammengestellt.

Endgruppenbestimmung: Infolge der verhältnismäßig großen Mengen anfallender Pentamethylglucose ist es bei Stärke möglich, die Ausgangsmenge an verwendeter Methylstärke wesentlich herabzusetzen. Bei der Genauigkeit der Methode kommt man für die Bestimmung nach Neumann und Hess mit 2 bis 5 g aus. Wenn in der vorliegenden Untersuchung trotzdem

Tafel 7. Hochmethylierung mindermethylierter Kartoffelstärke nach der Anisol-Methode.

Nr.	Ausgangsmaterial			Zahl der Behandlungen mit $\text{NH}_3\text{-Na}$ , $\text{JCH}_3$	Methylierungsprodukt			Ausbeute in % d. Th.	
	% Asche	% $\text{OCH}_3$ *)	g Subst. *)		% Asche	% $\text{OCH}_3$ *)	g Subst. *)	je Einzelbehandlung	Gesamtversuche
I	0.53	44.05	15.0	1-mal	0.00	45.20	12.75	97.3	97.3
II	1.05	42.5	10.0	1-mal	0.00	43.52	8.0	87.8	
	0.00	43.52	8.0	2-mal	1.18	44.60	7.0	97.3	
	1.18	44.60	7.0	3-mal	0.55	45.20	5.8	94.0	80.3
III	1.00	41.58	17.8	1-mal	1.10	44.3	14.8	87.5	71.2
	1.10	44.30	14.8	2-mal	0.00	44.95	12.5	90.4	
	0.00	44.95	12.0	3-mal	1.64	45.30	10.0	90.0	

\*) Auf trockne, aschefreie Substanz bezogen.

10-mal größere Mengen benutzt worden sind, so ist dies darauf zurückzuführen, daß man von vornherein auf einen derartig großen Gehalt an „Endgruppen“ nicht gefaßt sein konnte. Bei den Versuchen wurde Destilliergefäß 2 (vergl. B. 70, 723 [1937]) benutzt. Die Versuchszahlen ergeben sich ohne weiteres aus Tafel 8. In Tafel 9 sind außerdem die Zahlen für die Destillation des „Endgruppensirups“ über Natrium zusammengestellt, die gemäß der Vorschrift solange zu wiederholen ist, bis der Verlust zwischen zwei Destillationen praktisch konstant bleibt.

Tafel 8. Pentamethylglucose aus Methylstärke in Abhängigkeit von Ausgangsmaterial und Methylierungsbedingungen (experimentelle Einzelheiten zu Tafel 2).

Nr. entspricht Tafel 2, S. 818	II		III Spaltzucker nach Hydrolyse von II (42-proz. HCl)	IV Methylglucosid von III	V Methylglucosid IV nach Abdest. v. mindermethyl. Anteilen	VI Zucker aus V	VII Methylglucosid aus IV (nach Auskryst. v. 2.3.6-Trimethylglucose) zur Phosphorylierung	VIII Pentamethylglucose nach mehrmaliger Dest. über Na (vergl. Taf. 9)	
	% $\text{OCH}_3$	g						mg	% $\text{OCH}_3$ (ber. 62.0)
	1	43.0	49.5	51.8	49.2	40.8	—	20.8	988.4
2	41.6	49.5	54.3	54.0	44	40.2	16.2	798.0	61.66
3	44.5	21.4	19.0	19.0	18.0	—	9.7	457.6	61.20
4	45.2	15.0	15.0	15.0	14.5	—	7.5	342.9	61.30

Tafel 9. Destillation von Pentamethylglucose.

(„Endgruppensirup“, entspr. Vers. in Tafel 8, Spalte VIII, Destillationsgefäß Fig. 2, B. 70, 723 [1937]).

	Nr. der Destillation	Destillat in g	Verlust in g	OCH <sub>3</sub> -Gehalt in %	Pentamethylglucose, berechnet für Endgruppen
Reine Pentamethylglucose zum Vergleich Druck: $1 \times 10^{-2}$ mm Badtemp.: 50—80° Destillationsdauer: 70 Min.	Vor der Dest.	1.0506			
	nach 1. Dest.	1.0124	0.0382		
	„ 2. „	0.9693	0.0431	—	—
	„ 3. „	0.9337	0.0356		
	„ 4. „	0.8975	0.0362		
			~0.0382		
Pentamethylglucose aus Vers. 1 (vergl. Tafel 2 und 8) Druck: $8 \times 10^{-3}$ mm Badtemperatur: 50—80° Destillationsdauer: 70 Min.	Vor der Dest.	—			0.7884
	nach 1. Dest.	1.1242			+ 5 × 0.04 =
	„ 2. „	0.9077	0.2165	62.44	0.7884 + 0.2000
	„ 3. „	0.8687	0.0390	62.30	= 0.9884 g
	„ 4. „	0.8304	0.0383	62.41	
	„ 5. „	0.7884	0.0420	61.88	
			~0.0400		
Pentamethylglucose aus Vers. 2 (vergl. Tafel 2 und 8) Druck: $2 \times 10^{-4}$ mm Badtemperatur: 40—60° Destillationsdauer: 60 Min.	Vor der Dest.	1.3000			
	nach 1. Dest.	0.8080	0.4920		0.7060
	„ 2. „	0.7517	0.0563		+ 4 × 0.030
	„ 3. „	0.7257	0.0242	61.70	= 0.7180 g
	„ 4. „	0.7060	0.0216		
			0.0230		
Pentamethylglucose aus Vers. 3 (vergl. Tafel 2 und 8) Druck: $2 \times 10^{-4}$ mm Badtemperatur: 40—60° Destillationsdauer: 55 Min.	Vor der Dest.	—			
	nach 1. Dest.	0.6045			0.3456
	„ 2. „	0.4027	0.2018		+ 4 × 0.0280
	„ 3. „	0.3777	0.0250	61.20	= 0.4576 g
	„ 4. „	0.3456	0.0321		
			0.0280		
Pentamethylglucose aus Vers. 4 (vergl. Tafel 2 und 8) Druck: $2 \times 10^{-4}$ mm Badtemperatur: 40—60° Destillationsdauer: 60 Min.	Vor der Dest.	0.4659			
	nach 1. Dest.	0.3099	0.1560		0.2149
	„ 2. „	0.2749	0.0350		+ 4 × 0.0320
	„ 3. „	0.2429	0.0320	61.30	= 0.3429 g
	„ 4. „	0.2149	0.0280		
			0.0320		

Bei der Ermittlung des Endgruppengehaltes ist, wie auch früher bei Cellulose, jeweils der konstante Verlust je Destillation berücksichtigt und die so erhaltene Menge an Tetramethylglucose unter Berücksichtigung des OCH<sub>3</sub>-Gehaltes der Stärke umgerechnet worden.

Unter der Voraussetzung, daß die hydrolysierte Methylstärke ausschließlich aus Tri- und Dimethylstärke besteht, errechnet sich der Prozentgehalt x an Trimethylstärke in der bei der Hydrolyse verwendeten Methylstärke zu

$$x = 7.71 m - 251.5,$$

wobei m = % OCH<sub>3</sub> der verwendeten Methylstärke.

Die Kettenlänge ergibt sich aus der Beziehung:

$K = \text{Mol.-Gew. Pentamethylgl.} \times g \text{ Methylst.} \times F / \text{Mol.-Gew. Trimethylst.} \times g \text{ Endgruppensirup} = 250 \times g \text{ Methylst.} \times F / 204 \times g \text{ Endgruppensirup}$ ,  
wobei F = x/100.

Z. B. m = 44.5 %, g Methylstärke = 21.4, F = 0.915:

Kettenlänge =  $250 \times 21.4 \times 0.915 / 204 \times 0.4576 = 52.4$ .