

### 346. Hans Vogel: Über die Phosphorylierung von Stärke-Abbauprodukten.

(Aus Leitmeritz eingegangen am 21. Oktober 1939.)

Pictet und Vogel<sup>1)</sup> haben vor einigen Jahren durch Behandlung von Stärke mit Glycerin in der Wärme Produkte erhalten, die sich in manchen Eigenschaften von dem Ausgangskörper unterschieden. Der von den Autoren als Isotrihexosan bezeichnete Körper wird von Jodlösung blauviolett angefärbt und zeichnet sich durch seine große Wasserlöslichkeit und seine Repolymerisierbarkeit zu einer der Amylose ähnlichen Substanz aus.

Bekanntlich besteht die native Stärke aus mindestens zwei verschiedenen Substanzen, der aschefreien Amylose und dem phosphorsäurehaltigen Amylopektin. Während die Amylose sich nur aus  $C_6H_{10}O_5$ -Gruppen zusammensetzt, enthält Amylopektin außerdem etwa 0.17—0.18%  $P_2O_5$ .

Das Amylopektin läßt sich nach Samec<sup>2)</sup> entphosphorylieren. In dieses dann aschefreie Produkt können Phosphorsäure-Reste synthetisch wieder eingeführt werden und man erhält Amylopektin-ähnliche Substanzen, deren  $P_2O_5$ -Gehalt jedoch viel größer ist als der des ursprünglichen Amylopektins.

Die Phosphorylierung von Stärke-Abbauprodukten wurde zuerst von Pringsheim und Goldstein<sup>3)</sup> an den durch Einwirkung des *Bac. macerans* auf Stärke erhaltenen Polyamylosen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Körper waren amorph und lösten sich nicht in kaltem Wasser. In heißem Wasser quollen sie zu einem zähen Kleister auf. Die Körper enthielten auf je einen Glucose-Rest ein Mol. Phosphorsäure.

Die Phosphorylierung des Isotrihexosans nach der Methode von Pringsheim<sup>3)</sup> bot keine Schwierigkeiten. Es zeigte sich jedoch dabei, daß Isotrihexosan in heißem Pyridin viel weniger löslich ist, als in kaltem Pyridin. Man kann beobachten, daß sich das in kaltem Pyridin gelöste Isotrihexosan beim Erwärmen der Lösung abscheidet, beim Abkühlen aber wieder löst. Dies läßt sich beliebig oft wiederholen.

Eine ähnliche Beobachtung haben bereits Pringsheim und Dernikos<sup>4)</sup> an der Triamylose gemacht, die sich nach Angaben der Autoren in heißem Wasser nicht in echter, sondern in kolloider Form löst. Diese kolloidale Lösung gab keine Siedepunkterhöhung.

Da von verschiedenen Autoren die Existenz eines echten Isotrihexosans angezweifelt wurde und die Tatsache der Wasserlöslichkeit und des niedrigen, einem Trihexosan entsprechenden Mol.-Gewichtes auf eine feste Bindung von Glycerin an die Stärke oder gewisse Bestandteile derselben zurückgeführt wird, erschien es angebracht, das Verhalten des Isotrihexosans gegen kaltes und heißes Pyridin näher zu betrachten. Es ergab sich, daß das heiß filtrierte und mit heißem Pyridin ausgewaschene und im Vakuum von Pyridin befreite Isotrihexosan zwar keinerlei Reste oder Spuren von Glycerin mehr enthält, jedoch noch genau so leicht in Wasser löslich ist wie das ursprüngliche Isotrihexosan. Auch von kaltem Pyridin wird es leicht gelöst.

1) *Helv. chim. Acta* **12**, 700 [1929].

2) *Kolloidchemie der Stärke*, Dresden **1927**.

3) *B.* **56**, 1520 [1923].

4) *B.* **55**, 1433 [1922].

Der Phosphorsäuregehalt des phosphorylierten Isotrihexosans beträgt 12.75%. Es kommen also auf das Molekül des Isotrihexosans drei Moleküle Phosphorsäure, was einem Mol. Phosphorsäure auf einen  $C_6H_{10}O_5$ -Rest entspricht.

Der Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich und quillt mit heißem Wasser zu einer zähen Gallerte, ohne sich jedoch zu lösen. Durch Erhitzen mit der 8-fachen Menge Glycerin bei  $210^{\circ}$  läßt sich die Phosphorsäure vollständig entfernen, und es resultiert ein in kaltem Wasser löslicher Körper, der durch Jod nicht mehr gefärbt wird. Durch verd. Schwefelsäure wird das phosphorylierte Isotrihexosan hydrolysiert, und das Produkt reduziert stark Fehlingsche Lösung, gibt aber kein Osazon.

Einen ähnlichen Körper wie Isotrihexosan gibt auch das Trihexosan. Versuche, Tetralaevoglucosan, Dilaevoglucosan, Laevoglucosan, Maltosan, Lactosan, Tetraglucosan und höhere Polymerisationsstufen des Glucosans zu phosphorylieren, führten zu keinen greifbaren Produkten.

### Beschreibung der Versuche.

3 g Isotrihexosan, in 60 ccm trockenem Pyridin gelöst und auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt, werden mit einer ebenfalls auf  $-10^{\circ}$  gekühlten Mischung von 3 g Phosphoroxchlorid und 20 ccm Pyridin unter heftigem Rühren vermischt. Die sofort gallertig ausfallende Masse wird 5 Min. bei  $-10^{\circ}$  gehalten, dann mit 100 ccm Eiswasser versetzt und unter häufigem Umrühren  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen gelassen. Hierauf wird mehrere Male mit kaltem Wasser dekantiert, später mit verd. Alkohol und zum Schluß einige Male mit absol. Alkohol verrieben. Das nun leicht filtrierbare Produkt wird auf der Nutsche mit absol. Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vak.-Exsicc. getrocknet.

Das Produkt bildet ein lockeres, schneeweißes Pulver. Es ist amorph, nicht hygroskopisch und schmeckt schwach säuerlich. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme nicht reduziert. Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich, wenn es auf etwa  $150^{\circ}$  erhitzt wird. Mit heißem Wasser quillt es zu gelatinösen Massen. In kaltem Wasser suspendiert, wird es von Jodlösung wie Isotrihexosan blauviolett angefärbt.

Analyse: Die Substanz wurde bei  $105^{\circ}$  2 Stdn. im Vak. getrocknet. Zur Phosphorsäurebestimmung wurde 12 Stdn. bei  $240^{\circ}$  mit rauchender Salpetersäure aufgeschlossen. 0.2074 g Sbst.: 0.2271 g  $CO_2$ , 0.0820 g  $H_2O$ . — 0.1891 g Sbst.: 0.0865 g  $Mg_2P_2O_7$ .  $C_6H_{11}O_8P$ . Ber. C 29.74, H 4.47, P 12.82. Gef. C 29.86, H 4.39, P 12.75.

Mol.-Gew.-Bestimmungen konnten wegen der Unlöslichkeit des Produktes nicht ausgeführt werden.

Zur Hydrolyse wurde mit verd. Schwefelsäure 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Suspension ging allmählich in Lösung und reduzierte dann stark heiße Fehlingsche Lösung. Nach dem Versetzen mit dem 2-fachen Vol. absol. Alkohol und viel Äther schied sich beim Stehenlassen über Nacht im Eisschrank aus der milchigen Flüssigkeit ein zäher, schwach gelblicher Sirup aus. Er war in Wasser und in Alkohol gut löslich, unlöslich in Äther. Fehlingsche Lösung wurde stark reduziert. Durch Kochen mit essigsäurem Phenylhydrazin in wäßr. Lsg. bildete sich kein Osazon.