

### 136. Beitrag zur Kenntnis der Bromstärke

von Robert Haller.

(24. VI. 46.)

Über das Verhalten von Stärke zu Halogenen ist in der Literatur, besonders was das Jod anbetrifft, allerhand zu finden. Auch über das Verhalten von Stärke zu Hypochloriten ist schon viel gearbeitet worden<sup>1)</sup>, wobei diese Untersuchungen auch Veranlassung zur technischen Verwendung der Reaktionsprodukte gegeben haben.

Was das Jod anbelangt, so ist ja die blaue Färbung, welche Stärke mit dem Halogen annimmt, schon lange als diagnostische Reaktion auf Stärke bekannt. Die Jodstärke ist vielfach studiert worden: *Lottermoser*<sup>2)</sup> hat festgestellt, dass es sich bei der Jodstärke um die Bildung einer Adsorptionsverbindung handle; Befunde, welche ich seinerzeit auf Grund eigener mikroskopischer Untersuchungen machen konnte, konnten die Ergebnisse *Lottermoser's* bestätigen, wobei sich aber weiter ergab, dass die blaue Färbung sich auf die äussere Schicht des Stärkekorns beschränkt<sup>3)</sup>. Dass Jod unter gewissen Bedingungen Stärke nicht blau, sondern violett, oft sogar rot färbt, ist verschiedentlich beobachtet worden. Man hat auf Grund dieser Farbenvariationen gewisse Abbauprodukte der nativen Stärke voneinander abgrenzen wollen. *Burgstaller*<sup>4)</sup> bewies aber, dass die roten und violetten Färbnuancen, welche die Stärke und besonders die Produkte der Stärkehydrolyse mit Jod annehmen, diagnostisch eine viel geringere Bedeutung besitzen, als früher angenommen wurde, da sie sich schwer gegeneinander abgrenzen lassen. Immerhin deuten violette und rote Farbtöne bei Jodzusatz doch auf gewisse Abbaustadien. Wir wissen weiter, dass die Jodstärke beim Erhitzen bis zur Verkleisterung entfärbt wird, dass aber die indigoblaue Nuance der ursprünglichen Jodstärke beim Erkalten wiedereintritt; längeres Erhitzen des Jodstärkekleisters verhindert, wohl wegen der Verflüchtigung des Jods, das Wiederauftreten der blauen Farbe. Ein Abbau von Stärke beim Verkleistern der Jodstärke wurde bisher nicht beobachtet.

Kaum untersucht ist das Analogon der Jodstärke, die Bromstärke. Versetzt man eine wässrige Dispersion von beispielsweise Kartoffelstärke (diese Sorte liegt den vorliegenden Untersuchungen zugrunde) mit einer gesättigten Lösung von Brom in Wasser, so wird das Brom rasch aufgenommen und die Stärke färbt sich in einem ausgesprochenen Rotorange-Ton. Die mikroskopische Untersuchung der so gebildeten Bromstärke ergibt keine Veränderung der morphologischen Verhältnisse des Korns.

Es gelingt, durch wiederholtes Auswaschen der Bromstärke mit Wasser das Brom vollständig zu entfernen, so dass die weissen Stärkekörner zurückbleiben, die sich nach wie vor mit Kaliumtrijodid blau färben; die Verbindung Brom und Stärke ist also, im Gegensatz zu der von Jod und Stärke, recht labilen Charakters.

1) *Lobenstein*, Über die Herstellung einer löslichen Stärke durch Einwirkung von Natriumhypochloritlösung auf Stärke, Diss. Leipzig 1930.

2) *Z. angew. Ch.* **34**, 427 (1921); **36**, 508 (1923); **37**, 84 (1924).

3) *Koll. Z.* **12**, 89 (1927); *Helv.* **22**, 596 (1940); **28**, 450 (1945).

4) *Ch. Z.* **1912**, 589.

Auch chemisch bleibt das Stärkekorn nach der Adsorption von Brom, denn um eine solche handelt es sich, scheinbar völlig intakt. Es ist von vorneherein wahrscheinlich, dass durch das Brom ein gewisser Abbau der Stärke provoziert wird; um das festzustellen, habe ich mich einer sehr empfindlichen Reaktion bedient, von der ich in der Folge noch öfters Gebrauch machen werde.

Versetzt man nämlich eine Stärkesuspension in Wasser mit einem Tropfen eines Teiges von Cibanongelb GN (Ciba), einem anthrachinoiden Küpenfarbstoff, dann mit einigen Tropfen Natronlauge und erhitzt die Mischung auf dem Wasserbad unter stetem Durchrühren auf 80—90° C, so tritt erst nach geraumer Zeit eine schwache, grünliche Färbung auf, welche aber beim Durchrühren oder Durchschütteln der viskosen Masse rasch wieder verschwindet und der gelben Farbe des Cibanongelb GN Platz macht.

Im Gegensatz dazu verhält sich eine abgebaute Stärke vollkommen anders. Unter denselben Bedingungen färbt sich die auf 80—90° C erwärmte Mischung sehr rasch zunächst grün, dann rein blau, und diese Färbung ist ausserordentlich stabil.

Untersucht man nun das Verhalten der wässrigen Suspension von Bromstärke beim Erhitzen auf dem Wasserbad bis auf 80—90° C, so wird man zunächst den normalen Vorgang der Verkleisterung beobachten; die Farbe des Kleisters verändert sich von Orange nach Gelb. Diese gelbe Färbung bleibt aber im Gegensatz zur Jodstärke bestehen. Gleichzeitig stellt sich eine deutliche Verflüssigung des Kleisters ein. Hat das Erhitzen auf dem Wasserbad nicht zu lange angehalten, so nimmt die Lösung beim Erkalten wieder an Viskosität zu und färbt sich wieder, unter starker Trübung, orangerot. Hat das Erhitzen aber lange gedauert, so regeneriert sich diese orange Färbung kaum mehr.

Untersucht man diese gelb gefärbte, nur sehr schwach viskose Flüssigkeit, indem man zur Entfernung des Broms dialysiert bis zur Entfärbung, so ergibt eine, wie oben beschrieben, vorgenommene Probe mit Cibanongelb GN einen kräftigen Abbau der Stärke, die auf dem Wasserbad mit dem Farbstoff und wenig Ätzkali erwärmte dialysierte Lösung färbt sich rasch rein blau und behält diese Färbung auch beim Umrühren. Versetzt man etwas von der dialysierten Lösung mit einem Tropfen Kaliumtrijodid, so beobachtet man im ersten Moment die Bildung einer rotviolettten Färbung, die dann in eine blauviolette übergeht. Eine Reduktion von *Fehling'scher* Lösung findet nicht statt.

Um den Ort der Ablagerung des Broms im Stärkekorn festzustellen, wurde eine Suspension von Bromstärke mit Silbernitratlösung versetzt. Die Stärke wird entfärbt und nimmt beim Belichten eine grauschwarze Farbe von metallischem Silber an, das sich dort bildet, wo das Brom ein- bzw. aufgelagert war. Lässt man solche schwarzbraun gefärbte Körner quellen, wozu sich eine konzentrierte Lösung von Calciumnitrat vorzüglich eignet, so wird man unter dem Mikroskop deutlich die Bildung eines schwarzen Gürtels (um das gequollene Korn beobachten, während das Innere des Kornes nahezu ungefärbt erscheint. Das Halogen hat sich also, analog der Jodstärke (l. c.), lediglich in der Aussenhülle eingelagert.

Statt das Brom als solches auf die Stärke einwirken zu lassen, wurde eine Suspension von Stärke der Wirkung von Brom „in statu nascendi“ unterworfen, in der Meinung, dass auf diese Weise eine energiereichere Wirkung des Halogens statthaben könnte. Zu diesem Zwecke wurde eine Mischung von Natriumbromid und Natriumbromat verwendet, eine Salzmischung, welche vor langen Jahren von den *Farbwerken Meister, Julius und Brüning* in Höchst zum Zwecke der Ätzung von Indigofärbungen unter dem Namen „Bromsalz“ in den Handel gebracht wurde<sup>1)</sup>. Man erhält eine solche Mischung leicht, wenn man Brom in konz. Natronlauge bei Zimmertemperatur so lange einlaufen lässt, bis das Halogen nicht mehr aufgenommen wird. Die Lösung erwärmt sich während des Zusatzes von Brom stark und beim Eindampfen erhält man eine Mischung von Natriumbromid und Natriumbromat als weisse Krystallmasse.

<sup>1)</sup> Färber-Z. 1905, 337.

Dieses Salzgemisch spaltet in wässriger Lösung mit Säuren, auch organischen, Brom ab. Versetzt man eine Suspension von Kartoffelstärke in einer Lösung des Bromid-Bromat-Gemisches mit Säure, beispielsweise mit Eisessig, so wird schon in der Kälte, rascher in der Wärme, Brom frei. Die Stärke färbt sich nach und nach gelb, dann intensiv orangerot.

Eine in dieser Weise hergestellte Bromstärke zeigt nun ein von der mit freiem Brom besonders beim Erwärmen der Suspension dargestellten abweichendes Verhalten. Im Wasserbad bei 80—90° C erfolgt nach der Verkleisterung nur eine recht langsame Abnahme der Viskosität des Kleisters; die orangerote Farbe weicht nur langsam einer gelben, und man kann bei der mikroskopischen Untersuchung noch recht lange die Stärkekörnerhüllen feststellen, der Abbau erfolgt also viel langsamer als bei der mit freiem Brom angesetzten Probe. Nach längerem Erwärmen verschwindet aber auch hier die orange Farbe und macht einer rein gelben Platz. Beim Erkalten der nicht allzu lange erhitzten Probe beginnt eine kräftige Viskositätszunahme, begleitet von einer raschen und vollständigen Regeneration der orangen Färbung, wobei die Masse eine recht konsistente Beschaffenheit annimmt und sich dabei vollkommen trübt.

Unterwirft man diese gallertige Masse der Dialyse, um das Brom und die Salze zu entfernen, so resultiert zuletzt eine farblose, viskose, opake Flüssigkeit, welche sich mit Kaliumtrijodid sofort rein blau färbt, mit Cibanongelb GN in alkalischer Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbad rasch rein und klar blau wird und *Fehling'sche* Lösung nicht reduziert.

Die Stärke wurde also auch hier durch das naszierende Brom abgebaut, aber eigentümlicherweise nicht so weitgehend wie mit freiem Brom, was aus der Bildung der rein blauen Färbung mit Kaliumtrijodid geschlossen werden kann. Die entstehenden Abbauprodukte gehören also zu der Kategorie der „löslichen Stärken“, den noch wenig definierten Zwischenstadien zwischen Dextrinen und Stärke.

Bemerkenswert ist die grosse Stabilität der Orangefärbung des Bromstärkekleisters; beim Eintrocknen einer dünnen Schicht desselben auf einer Glasplatte bleibt die Orangefärbung noch recht lange völlig ungeschwächt bestehen, während merkwürdigerweise Körner von Bromstärke auf einer Glasplatte zum Trocknen ausgebreitet sehr rasch jede Färbung verlieren und weisse, morphologisch völlig unveränderte Stärkekörner zurücklassen.

Wenn wir nun diese Resultate überblicken, so stellen wir eine gewisse Analogie fest zwischen den Produkten, welche man einerseits mit Jod, andererseits mit Brom erhält. Während allerdings im Gegensatz zu der Bromstärke die Jodstärke auch durch sehr lange anhaltendes Waschen mit kaltem Wasser in keiner Weise verändert wird, finden wir bei der Bromstärke eine viel geringere Stabilität.

Beim Erhitzen von wässrigen Suspensionen der Jodstärke über den Verkleisterungspunkt wird die blaue Jodstärke vollkommen entfärbt; die blaue Färbung regeneriert sich aber, wenn nicht zu lange erhitzt wurde.

Vollkommen analog verhält sich die Bromstärke; das Erhitzen der wässrigen Suspensionen derselben bei 80—90° C lässt die Farbe von Orangerot, dem eigentlichen Farbton der Bromstärke, nach Hellgelb ablassen. Wenn wiederum nicht allzu lange, nur bis zur vollkommenen Verflüssigung des Kleisters erhitzt wird, regeneriert sich auch hier die lebhaft orangerote Farbe der Bromstärke unter Erhöhung der Viskosität der Lösung.

Ein Unterschied im Verhalten von Jod- bzw. Bromstärke ist aber unter den geschilderten Bedingungen doch festzustellen. Während Jodstärke sich zwar entfärbt, aber keine Einbusse an der Viskosi-

tät des Kleisters erleidet, auch keinerlei nachweisbaren Abbau der Stärkesubstanz zeigt, geht bei der Bromstärke vor allem eine Verflüssigung des Kleisters mit einem erheblichen Abbau der Stärke Hand in Hand.

Wir wissen nun, dass das Stärkekorn aus zwei sich chemisch verschieden verhaltenden Substanzen, der Stärke-amylose, der Inhaltssubstanz des Kornes und dem Amylopektin, der Substanz der Stärkekornhülle besteht. Wir wissen weiter, dass der Sitz der verschiedenen Färbungen, auch der Jod- und Bromfärbung, wie wir oben gesehen haben, das Amylopektin ist. Bei der Verkleisterung, an welchem Vorgang das Amylopektin, welches wahrscheinlich Cellulose als Gerüstsubstanz enthält<sup>1)</sup>, vorzugsweise beteiligt ist, erfolgt bei der Behandlung mit Brom auf 80–90° C zunächst ein Abbau der Amylose und erst bei längerem Erhitzen wird auch das Amylopektin vom Abbau erfasst. Solange von letzterem intakte Anteile im Kleister vorhanden sind, erfolgt beim Erkalten die Regeneration der orangefarbenen Bromstärke mehr oder weniger vollständig, während die Abbauprodukte, in die Kategorie der löslichen Stärken gehörend, nur hellgelb gefärbt sind. Ist das Amylopektin ebenfalls vollkommen abgebaut, so bleibt die viskose Masse gelb und regeneriert die orangefarbene Bromstärkefärbung nicht mehr. Bei Jodstärke wird die blaue Farbe der durch Erhitzen des Kleisters entfärbten Masse deshalb wieder regeneriert, weil ein Abbau der Stärkesubstanz nicht stattgefunden hat.

Der Vollständigkeit halber soll noch darauf hingewiesen sein, dass aus den dialysierten Lösungen des Bromstärkekleisters und des Bromatstärkekleisters die Abbauprodukte durch Fällen mit Alkohol als weisse, amorphe Massen gewonnen werden können.

Riehen bei Basel, Juni 1946.

### 137. *o,o'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan

von K. Gätzi.

(24. VI. 46.)

Von den 6 isomeren  $\alpha, \alpha'$ -Dichlordiphenyl-trichlor-äthanen sind bis jetzt erst drei bekannt, nämlich die *p,p'*-, die *m,p'*- und die *o,p'*-Verbindung<sup>2)</sup>. Ein weiteres Isomeres, das *o,o'*-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan, konnte vor einiger Zeit auf indirektem Wege als Bestandteil des technischen DDT's nachgewiesen werden<sup>3)</sup>. Da aber

<sup>1)</sup> Helv. **28**, 453–454 (1945).

<sup>2)</sup> H. L. Haller und Mitarbeiter, Am. Soc. **67**, 1591 (1945).

<sup>3)</sup> K. Gätzi, W. Stambach, Helv. **29**, 563 (1946).