

Über die Acetylierung von löslicher Stärke

von

Dr. Fritz Pregl,

Privatdocenten für Physiologie an der Universität Graz.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Seit Franchimont¹ zum erstenmale gezeigt hat, dass die Acetylierung von Cellulose mit Hilfe von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure sehr leicht vor sich geht, und dass dabei Spaltung des Molecüls eintritt, ist diese Reaction im hiesigen Laboratorium schon viele Jahre als Acetylierungsmethode vielfach in Anwendung. Wegen der bei diesem Verfahren auftretenden hydrolytischen Spaltung war es von Interesse, es auch auf die Stärke in Anwendung zu bringen, da die Möglichkeit von vornherein nicht ausgeschlossen war, auf diesem eigenthümlichen Wege zu Abbauprodukten zu gelangen, die in anderer Weise vielleicht nicht zu erhalten wären, oder aber zum mindesten darüber Aufklärung zu bringen, ob Stärke und Cellulose dabei identische Abbauprodukte liefern.

Über Anregung von Herrn Hofrath Prof. Zd. H. Skraup habe ich es unternommen, die Einwirkung dieses Acetylierungsgemisches auf lösliche Stärke zu untersuchen, weil nur diese, nicht aber unveränderte Stärke, bei Anwesenheit relativ geringer Mengen von concentrirter Schwefelsäure mit Essigsäureanhydrid reagiert; bei relativ größeren Mengen von Schwefel-

¹ Franchimont, Ber. der d. chem. Ges., 12, 1879, S. 1938; Comptes rendues, 89, 711.

säure reagiert wohl auch natürliche Stärke, aber unter Bildung von Substanz viel kleineren Moleculargewichtes. Es hat sich dabei ergeben, dass bei relativ schonender Einwirkung ein in Alkohol so gut wie unlösliches Acetat entsteht, das der Hauptmenge nach als einheitlich angesehen werden kann, weil seine qualitativen Eigenschaften und seine quantitative Zusammensetzung nach mehrfacher Umfällung ungeändert bleiben, und welches bei der Verseifung mit wässriger Kalilauge ein Verseifungsproduct liefert, das mit Rücksicht auf die qualitativen Eigenschaften, Zusammensetzung und Drehungsvermögen mit löslicher Stärke identisch ist. Unter diesen Umständen dürfte also die Acetylierung mit einer Zerspaltung des Molecüls der Stärke nicht oder nur in untergeordnetem Maße verbunden sein.

Bezüglich der elementaren Zusammensetzung von löslicher Stärke, sowie des Verseifungsproductes ihres Triacetylproductes hat es sich ergeben, dass die gefundenen Zahlen sehr scharf auf die Formel $C_6H_{10}O_5$ stimmen, dass also nach Zulkowsky dargestellte lösliche Stärke eine andere Zusammensetzung hat, als die nach Syniewski¹ dargestellte.

Bei energischerer Acetylierung entsteht ein alkohollösliches Reactionsproduct, aus dem sich ein amorphes Triacetat isolieren lässt, das als einheitlich angesehen werden kann, weil sein Verhalten beim Erhitzen, insbesondere sein Drehungsvermögen selbst nach oftmaligem und verschiedenartigem Reinigen ungeändert bleiben, so wie alle übrigen qualitativen und quantitativen Eigenschaften. Bei der Verseifung liefert es ein mit Jod sich roth färbendes Dextrin, welches mit keinem der in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., sicher identificiert werden konnte. Dieses Acetat sowohl, wie das daraus abgeschiedene Dextrin reducieren Fehling'sche Lösung.

Bemerkt sei noch, dass dieses alkohollösliche Reactionsproduct entsteht, wenn man unter Einhaltung genau derselben Bedingungen arbeitet, welche Hamburger bei der Cellulose zu einem krystallisierten Acetate der Cellobiose geführt haben.

¹ Syniewski, Ber. der d. chem. Ges., 30, 1897, S. 2415.

1. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure.

Die lösliche Stärke habe ich nach dem Verfahren von Zulkowsky¹ aus Kartoffelstärke dargestellt. Während Zulkowsky auf 1 kg Glycerin nur 60 g Kartoffelstärke zu nehmen vorschreibt, habe ich bei den späteren Darstellungen 100 g genommen, ohne dass dadurch die Ausbeute oder die Reinheit des Präparates darunter gelitten hätte. Im übrigen wurde streng nach der Angabe Zulkowsky's verfahren und die so gewonnene lösliche Stärke durch Wiederauflösen in Wasser und Hineinfltrieren in Alkohol gereinigt. Ausbeute circa 60 %.

5 g feingepulverte, vacuumtrockene lösliche Stärke wurden in einem Erlenmayer-Kölbchen zu 100 cm^3 mit 50 g Essigsäureanhydrid übergossen und durch Umschütteln in Suspension gebracht; dazu kam ein abgekühltes Gemenge von 2.5 cm^3 concentrirter Schwefelsäure und 7.5 cm^3 Essigsäureanhydrid. Dieses Gemisch blieb in der Kälte unter öfterem Umschütteln stehen. Nach 40 Stunden war die lösliche Stärke bis auf einen geringen Bodensatz in Lösung gegangen; diese wurde in dünnem Strahle in Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei das Reactionsproduct ausfällt, welches dann mit erneuten Wasserportionen in der Reibschale durchgeknetet und zerrieben wurde. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wog die Masse circa 9 g. Sie war löslich in Eisessig, Aceton, noch leichter in Essigester, fast ganz unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Zwecks Reinigung wurde dieses Product zuerst mit absolutem Alkohol ausgekocht, dann in Eisessig heiß gelöst und in absoluten Alkohol hineinfltriert, nach einigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Präparat war aschen- und schwefelfrei, amorph, und reducierte weder Cupri- noch Wismuthsalze in alkalischer Lösung beim Kochen, und färbte sich nicht mit Jodtinctur.

¹ Zulkowsky, Verhalten der Stärke gegen Glycerin. Ber. der d. chem. Ges., 13, 1880, S. 1395.

I. 0·2628 g lieferten bei der Verbrennung 0·1371 g H₂O und 0·4825 g CO₂,
 II. 0·2481 g lieferten 0·1257 g H₂O und 0·4498 g CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₆ H ₇ O ₅ (C ₂ H ₃ O) ₃
C	50·08	49·46	49·98
H	5·84	5·67	5·60

Die Acetylbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass circa 0·2 bis 0·3 g Substanz im Kölbchen mit wenig Alkohol befeuchtet und nach Zusatz eines Überschusses von $\frac{1}{10}$ normal KOH auf dem Wasserbade digeriert wurden, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann wurde mit $\frac{1}{10}$ normal H₂SO₄ unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator stark angesäuert und zum Zwecke der Vertreibung von Kohlensäure gekocht und zurücktitriert. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle übersichtlich zusammengestellt:

Substanzmenge	Menge der verbrauchten		Acetyl berechnet für C ₆ H ₇ O ₅ (C ₂ H ₃ O) ₃
	KOH in Kubikcentimetern	Acetyl in Procenten	
0·2583	28·5	47·44	
0·2311	25·1	46·70	44·80
0·2330	25·4	46·88	
0·2679	29·2	46·87	

Außerdem wurden aber auch nach dem von Wenzel¹ angegebenen Verfahren Bestimmungen der Acetylgruppen ausgeführt. Die Verseifung von circa 0·2 g Substanz gelang glatt mit 16 cm³ einer Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt war, ohne dass es zur Bildung von schwefeliger Säure gekommen wäre.

0·2179 g verbrauchten 23·7 cm³ $\frac{1}{10}$ normal KOH = 46·77% Acetyl.

0·2552 g verbrauchten 27·3 cm³ $\frac{1}{10}$ normal KOH = 47·00% Acetyl.

Danach wurde dieses Präparat einer dreimaligen Reinigung durch Auflösen in Eisessig und Ausfällen mit Alkohol unterzogen, wobei seine Menge beträchtlich herabgemindert wurde, ohne dass sich seine qualitativen Eigenschaften oder seine

¹ F. Wenzel, Monatshefte für Chemie, 1897, S. 659.

quantitative Zusammensetzung geändert hätten, wie die nachfolgenden Bestimmungen es darthun:

0·2272 g lieferten 0·1161 g H₂O und 0·4118 g CO₂, entsprechend 49·44% C und 5·72% H.

0·1636 g verbrauchten bei der Verseifung 17·3 cm³ $\frac{1}{10}$ normal KOH, entsprechend 45·47% Acetyl.

Dieses im ganzen viermal umgefällte Acetylproduct beginnt sich, im Capillarröhrchen erhitzt, nach vorhergehendem Sintern bei 260° zu bräunen und zersetzt sich unter Aufschäumen und Schwarzfärbung bei 275°.

Aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich nur schließen, dass dieses Reactionsproduct der Hauptmenge nach wohl als einheitlich anzusehen ist, und dass der einfachste Ausdruck für seine Zusammensetzung durch die Formel C₆H₇O₅(C₂H₃O)₃ gegeben ist. Die Entscheidung jedoch, ob der vorliegende Körper ein Triacetylproduct der löslichen Stärke selbst oder eines Abbauproductes derselben ist, konnte erst durch die Verseifung desselben gebracht werden.

Bei den Versuchen, die zur Verseifung nothwendige größere Menge dieses Triacetylproductes darzustellen, hat es sich öfter ergeben, dass neben diesem auch etwas von dem alkohollöslichen, Cuprisalze reducirenden Körper entstanden ist, und dass eine Trennung dieses Gemenges nicht leicht durchzuführen ist. Deshalb wurde die Menge der an der Reaction mitwirkenden Schwefelsäure herabgemindert und späterhin nach folgender Acetylierungsvorschrift gearbeitet:

5 g löslicher Stärke wurden mit 45 cm³ Essigsäureanhydrid übergossen, umgeschüttelt und mit 5 cm³ eines abgekühlten Gemenges versetzt, welches aus 22·5 cm³ Anhydrid und 2·5 cm³ concentrirter Schwefelsäure bereitet war. Unter öfterem Umschütteln gieng die Stärke allmählich in Lösung; diese wurde nach 48 Stunden in viel Wasser gegossen und wie das vorige Präparat weiterbehandelt und gereinigt. Fünf solcher Darstellungen, entsprechend 25 g löslicher Stärke, lieferten 33 g Acetylproduct. Obwohl es in qualitativer Hinsicht mit dem schon beschriebenen vollkommen übereinstimmte, so wurde doch der Sicherheit halber auch noch seine quantitative Zusammensetzung bestimmt.

0·2880 g lieferten bei der Verbrennung 0·5234 g CO₂ und 0·1430 g H₂O, entsprechend 49·57% C und 5·56% H.

0·2603 g verbrauchten 27·2 cm³ $\frac{1}{10}$ normal KOH, entsprechend 44·93% Acetyl.

0·1985 g verbrauchten 20·4 cm³ $\frac{1}{10}$ normal KOH, entsprechend 44·19% Acetyl.

20 g dieses Triacetylderivates wurden in einem Kolben mit Alkohol befeuchtet und auf dem Wasserbade mit 15 g reinsten Kalis, gelöst in 300 cm³ Wasser, unter öfterem Umschütteln verseift. Nach erfolgter vollständiger Lösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und noch heiß in Alkohol hineinfltriert, dann abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Da die so isolierte Substanz (circa 7 g) noch etwas aschehaltig war, wurde sie in der 20fachen Menge Wasser gelöst, schwach mit Essigsäure angesäuert und wieder in Alkohol hineinfltriert.

Gleichzeitig damit wurden, um ein Vergleichsobject zu gewinnen, 10 g schon gereinigter löslicher Stärke in 200 cm³ Wasser unter Zugabe einer Spur Essigsäure kalt gelöst und in Alkohol hineinfltriert.

Beide so gewonnenen Substanzen, das Verseifungsproduct, sowie die reine lösliche Stärke, wurden an der Pumpe nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet.

Beide lösten sich leicht in Wasser und bildeten ungefärbte Lösungen, die sich mit verdünnter Jodtinctur rein blau färbten. Es muss hervorgehoben werden, dass schon die geringsten Mengen verdünnter Jodtinctur sofort Blaufärbung und keine Rothfärbung wie in Stärkekleister infolge Vorhandenseins von sogenannter Erythrogranulose erzeugen.

Die Feststellung der elementaren Zusammensetzung dieser beiden Körper stieß anfänglich insoferne auf Schwierigkeiten, als im gewöhnlichen kalten Vacuum über Schwefelsäure selbst nach Tagen Gewichtsconstanz nicht zu erreichen war. Erst die Trocknung im Vacuum bei 100 bis 110° in einem besonderen Apparate, dessen Beschreibung und Handhabung demnächst andernorts mitgetheilt werden soll, ließ oft schon in drei bis vier Stunden die gewünschte Gewichtsconstanz erreichen. Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, dass die so

getrockneten Präparate dabei weder ihre Löslichkeit in Wasser, noch die Eigenschaft, sich mit Jod blau zu färben, einbüßen, und dass ihre Eigenschaft, Metallsalze nicht zu reducieren, ungeändert bleibt.

Sie verbrannten unter Hinterlassung einer kaum sichtbaren Spur von Asche; es lieferten dabei:

0·2339 g lösliche Stärke 0·3812 g CO₂ und 0·1314 g H₂O,
 0·2778 g lösliche Stärke 0·4529 g CO₂ und 0·1585 g H₂O,
 0·2422 g Verseifungsproduct 0·3950 g CO₂ und 0·1388 g H₂O,
 0·2687 g Verseifungsproduct 0·4360 g CO₂ und 0·1544 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Lösliche Stärke		Verseifungsproduct		Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₅
C	44·46	44·47	44·49	44·26	44·43
H	6·29	6·38	6·41	6·43	6·22

Diese Zahlen ergeben zweierlei: erstens die vollständige Übereinstimmung der quantitativen Zusammensetzung der löslichen Stärke mit der des Verseifungsproductes, und zweitens, dass die elementare Zusammensetzung der nach Zulkowsky dargestellten löslichen Stärke in der einfachen Formel C₆H₁₀O₅ ihren Ausdruck findet. Dies wird deshalb noch besonders hervorgehoben, weil vor einiger Zeit Syniewski¹ bei der Verbrennung von löslicher Stärke, die nach einem anderen Verfahren dargestellt war, Zahlen erhalten hat, die der Formel 3C₆H₁₀O₅ + H₂O sehr nahe kommen.

Die Identität des Verseifungsproductes mit löslicher Stärke erhält ihre bedeutsamste Stütze in der Übereinstimmung des optischen Drehungsvermögens ihrer wässrigen Lösungen, die so bereitet wurden, dass die Substanzen in lufttrockenem Zustande abgewogen und ihr Wassergehalt in anderen Portionen durch Trocknen bei 110° im Vacuum bestimmt wurde. Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt, α , das Mittel aus elf gut übereinstimmenden Ablesungen, wurde an einem Lippich'schen Polarisationsapparate bestimmt.

¹ W. Syniewski, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 30, 1897, S. 2415.

Lösliche Stärke	Verseifungsproduct
$p = 2 \cdot 8331$	$p = 2 \cdot 8533$
$d = 1 \cdot 0093$	$d = 1 \cdot 0095$
$p \cdot d = c = 2 \cdot 8593$	$p \cdot d = 2 \cdot 8803$
$l = 100 \text{ mm}$	$l = 100 \text{ mm}$
$t = 20^\circ \text{ C.}$	$t = 20^\circ \text{ C.}$
$\alpha = +5 \cdot 469^\circ$	$\alpha = +5 \cdot 523^\circ$
$[\alpha]_D = +191 \cdot 27^\circ$	$[\alpha]_D = +191 \cdot 73^\circ$

Die Übereinstimmung der Werte für das optische Drehungsvermögen der Lösungen der löslichen Stärke und des Verseifungsproductes ist so auffallend genau, dass mit Berücksichtigung der sonstigen Gleichartigkeit dieser Körper, sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht, mit Sicherheit geschlossen werden darf: 1. dass die Verseifung des vorbesprochenen Triacetylproductes mit wässriger Kalilauge vollständig ist, also nicht bei der Bildung niedrigerer Acetylproducte stehen bleibt; 2. dass das Verseifungsproduct mit der ursprünglichen löslichen Stärke identisch ist, und 3. dass das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Anwesenheit von wenig concentrirter Schwefelsäure in der vorbeschriebenen Art entstehende Triacetylproduct ein Triacetylsubstitutionsproduct der löslichen Stärke ist.

Überdies wurde auch das optische Drehungsvermögen dieses Triacetylproductes der löslichen Stärke bestimmt. Eine Lösung desselben in Essigäther von der Concentration $c = 3 \cdot 1064$ lenkte in 200 mm dicker Schichte die Polarisationsebene im Mittel um $\alpha = +10 \cdot 1132^\circ$ ab.

$$[\alpha]_D = 163 \cdot 6^\circ.$$

Da einem Gramm Acetylderivate nach der Berechnung 0.5625 g löslicher Stärke entsprechen, so lässt sich unter diesen Voraussetzungen aus dem Drehungsvermögen des Acetates für die darin enthaltene Stärke ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +289 \cdot 4^\circ$ berechnen, welcher Wert sich zu dem direct bestimmten verhält wie 3 : 2.

Endlich sei noch über einige Moleculargewichtsbestimmungen berichtet, die mit dem Acetylderivat der löslichen Stärke ausgeführt worden sind. Leider ist die Übereinstimmung

derselben untereinander, wenigstens bei den ebullioskopisch ausgeführten, wohl wegen nicht vollständiger Dissociation zu gering, als dass man mehr sagen könnte, als dass dem in Rede stehenden Acetylproducte mindestens das acht- bis neunfache Moleculargewicht der empirischen Formel zukommt.

20·25 g Eisessig.

Substanzmenge	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
0·8737	0·075	2243
1·7876	0·146	2343

20·286 g Eisessig.

Substanzmenge	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
0·2596	0·045	3217
0·7820	0·060	2413

8·22 g Aceton.

Substanzmenge	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht
0·3132	0·017	3607
0·8190	0·042	3606

9·175 g Essigäther.

Substanzmenge	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht
0·2675	0·016	4756
1·1272	0·069	4647
2·2501	0·186	3441

2. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Gegenwart von mehr Schwefelsäure.

Für die Darstellung des bei dieser Einwirkung entstehenden alkohollöslichen Körpers hat sich auf Grund einiger Versuche folgende Acetylierungsvorschrift ergeben:

5 g feingepulverte, vacuumtrockene, lösliche Stärke werden in einem 50 cm^3 fassenden Erlenmayr-Kölbchen mit 25 cm^3 Essigsäureanhydrid übergossen, durch Umschütteln in gleichmäßige Suspension gebracht und ein frisch bereitetes, etwas abgekühltes Gemisch von 3 cm^3 Anhydrid und 2 cm^3 concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln zugefügt. Binnen

einer Minute steigt die Temperatur langsam bis auf etwa 75° und von da ab rasch bis auf 100 bis 111° , unter plötzlicher Lösung der suspendierten Stärke. Nachdem die Temperatur des flüssigen, rothbraunen Reactionsproductes allmählich bis auf 70 bis 80° gesunken ist, gießt man es in dünnem Strahle unter Umrühren in ein großes Volumen Wasser ein.

Fünf solcher Darstellungen, entsprechend 25 g löslicher Stärke, wurden nach dem Eingießen in dasselbe Gefäß mit Wasser gemeinsam in der Weise weiter verarbeitet, dass das ausgeschiedene Reactionsproduct anfänglich durch mehrmalige Decantation mit Wasser gewaschen, dann abgesaugt und mit destilliertem Wasser vollständig ausgewaschen wurde. Das lufttrockene Rohproduct wog $35\text{ g} = 140\%$ der in Arbeit genommenen löslichen Stärke.

Diese 35 g wurden zum Zwecke der Reinigung in etwa 40 cm^3 Alkohol am Wasserbade gelöst, abgekühlt und die Mutterlaugen von den abgeschiedenen Krusten abgegossen. Dieser Vorgang des »Umkrystallisierens«, etwa fünfmal wiederholt, ergab nach dem Trocknen im Vacuum 16 g eines amorphen weißen Körpers, der, im Capillarrohre erhitzt, nach vorhergehendem Sintern bei 150 bis 155° unter Aufschäumen und Zersetzung schmilzt (Fraction 1).

Durch weitere, etwa viermalige Wiederholung dieser Umfällung aus viel Alkohol wurden 6 g (Fraction 1 *a*) erhalten, die beim Erhitzen im Capillarrohre dasselbe Verhalten zeigten.

Die bei dieser zweiten Reinigung abgegossenen Mutterlaugen ließen nach dem Abdestillieren bis auf ein kleines Volum 4 g ausfallen (Fraction 1 *b*).

Von diesen beiden Fractionen wurde das optische Drehungsvermögen derart bestimmt, dass die im Vacuum bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Körper im Messkölbchen in Essigäther gelöst und die erhaltenen Lösungen zur Bestimmung des Drehungswinkels verwendet wurden.

Fraction 1 <i>a</i>	Fraction 1 <i>b</i>
$c = 5.1064$	$c = 1.6384$
$l = 100\text{ mm}$	$l = 200\text{ mm}$
$\alpha = +7.600^{\circ}$	$\alpha = +4.883^{\circ}$
$[\alpha]_D = +148.83^{\circ}$	$[\alpha]_D = +149.03^{\circ}$

Die überaus befriedigende Übereinstimmung sowohl des optischen Drehungsvermögens, als auch der übrigen Eigenschaften dieser beiden Fractionen berechtigen zu dem Schlusse, dass sie beide der Hauptmenge nach einheitlich und identisch sind. Sie konnten daher vereinigt werden, um noch eine andere Reinigungsmethode versuchen zu können. Die vereinigten 10 g wurden noch viermal aus Alkohol umgefällt und dann in sehr wenig Essigäther gelöst. Diese concentrirte Lösung wurde aus einem Trichter, in dessen Halse sich sehr fest gestopfte Baumwolle befand, langsam (alle 2 Secunden 1 Tropfen) in Äther hineinfltriert, der in eine weite Röhre von 90 *cm* Länge gefüllt war. Da der in Rede stehende Körper in Äther weit schwerer löslich ist als jener, welcher aus den alkoholischen Mutterlaugen von Fraction 1 und 1 *b* abzuscheiden war, worüber später noch einiges kurz mitgetheilt werden soll, so war von dieser Art der Reinigung ein guter Erfolg zu erwarten, insbesondere aber auch deshalb, weil sich dabei das Präparat, jedem hineinfallenden Tropfen entsprechend, feinflockig ausscheidet und als lockere Masse den Boden der Röhre bis zu beträchtlicher Höhe bedeckt. Nach dem Absaugen wurde wieder in wenig Essigäther gelöst und nochmals in der geschilderten Weise in Äther hineinfltriert. Die abgesaugte und im Vacuum getrocknete Substanz wog 6 g; sie schmolz nach vorhergehendem Sintern bei 150 bis 155° unter Aufschäumen.

Die in derselben Weise wie früher ausgeführte Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgende Werte:

$$\begin{aligned} c &= 2 \cdot 4992 \\ l &= 200 \text{ mm} \\ \alpha &= +7 \cdot 448^\circ \\ [\alpha]_D &= +149 \cdot 01^\circ \end{aligned}$$

In der Übereinstimmung dieses mit den früheren Werten ist nur eine weitere Stütze für die schon gezogene Schlussfolgerung, die Einheitlichkeit des so erhaltenen Körpers betreffend, zu erblicken.

Die sämtlichen vereinigten alkoholischen Mutterlaugen, also die von Fraction 1 und 1 *b* übrig gebliebenen, gaben nach dem Abdestillieren beim Erkalten wieder eine Ausscheidung, die vacuumtrocken 6 g wog (Fraction 2). Das optische Drehungs-

vermögen wurde wie bei Fraction 1 bestimmt und ergab dafür den Wert von $[\alpha]_D = +142 \cdot 2^\circ$.

Die allerletzte Mutterlauge schied nach dem Abdestillieren nichts mehr aus, sondern erst nach dem Eingießen in Wasser (Fraction 3) $[\alpha]_D = +117 \cdot 5^\circ$.

Mit diesen Fractionen wurden weitere Reinigungsversuche nicht vorgenommen. Erwähnt sei nur, dass die letzte Fraction nach Behandlung mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge in der Kälte, Verdünnen mit Wasser, Ansäuern mit Essigsäure, beim längeren Erwärmen mit Phenylhydrazin ein krystallisiertes Osazon lieferte, doch zu wenig, um sicher zu entscheiden, ob es das der Maltose oder das der Glucose sei.

Fraction 1. Der Körper, den wir als einheitlich erkannt haben, ist löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Essigäther, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther. In wässrigen Alkalien, insbesondere nach vorhergehendem Befeuchten mit Alkohol, löst er sich nach einiger Zeit, rascher beim Kochen, dann jedoch unter intensiver Gelbfärbung, und bei Gegenwart von Cuprisalzen fällt dabei rothes Kupferoxydul aus. Es ist asche- und schwefelfrei.

Die im Vacuum bei 75° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde verbrannt. Es lieferten:

- I. $0 \cdot 2453 \text{ g}$ derselben $0 \cdot 4490 \text{ g CO}_2$ und $0 \cdot 1247 \text{ g H}_2\text{O}$.
 II. $0 \cdot 2166 \text{ g}$ derselben $0 \cdot 3959 \text{ g CO}_2$ und $0 \cdot 1091 \text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$
	I	II	
C	49·93	49·86	49·98
H	5·69	5·66	5·60

Zum Zwecke der Acetylbestimmung wurden gewogene Mengen dieses Körpers warm in Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit überschüssiger, kalter, circa $\frac{5}{10}$ normaler Kalilauge versetzt und Tags darauf zurücktitriert.

$0 \cdot 2284 \text{ g}$ verbrauchten $23 \cdot 7 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normal KOH = $44 \cdot 64\%$ Acetyl.

Außerdem wurden Acetylbestimmungen auch in der Weise gemacht, dass circa $0 \cdot 2$ bis $0 \cdot 3 \text{ g}$ nach vorhergehendem

Befeuchten mit einigen Tropfen Alkohol mit 10 cm^3 $\frac{2}{10}$ normaler Schwefelsäure in eine Bombe eingeschmolzen und 2 Stunden auf 120° erhitzt wurden. Danach war vollständige Lösung zu einer wasserklaren Flüssigkeit eingetreten. Aus der beim Zurücktitrieren sich ergebenden Menge $\frac{1}{10}$ normaler KOH berechnet sich die bei der Reaction entstandene Menge von Essigsäure, die in Cubikmeter ihrer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung angegeben werden soll.

Substanzmenge	Entstandene $\frac{1}{10}$ normale Essigsäure	Acetyl in Procenten
$0\cdot2912\text{ g}$	$31\cdot0\text{ cm}^3$	45·81
$0\cdot2300\text{ g}$	$23\cdot3\text{ cm}^3$	43·59

Aus den bei der Verbrennung und Acetylbestimmung sich ergebenden Werten folgt, dass die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers ihren einfachsten Ausdruck wieder durch die Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) findet, also dass er als ein Triacetylsubstitutionsproduct eines Körpers von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ aufzufassen ist, und dass er demnach dem schon besprochenen Triacetyl-derivate der löslichen Stärke isomer ist.

Bei fünf weiteren Darstellungen dieses Körpers, die, wie zuvor, gemeinsam weiter verarbeitet wurden, untersuchte ich, ob eine minder umständliche Reinigung auch ausreicht, um zu demselben Körper zu gelangen. Die dabei aus 25 g löslicher Stärke erhaltenen 35 g Rohproduct wurden nur viermal aus Alkohol umgefällt und die Essigätherlösung der letzten Ausscheidung nur einmal in der beschriebenen Weise in Äther hineinfltriert. Dadurch wurden 15 g gereinigten Acetates erhalten, das, im Capillarrohre erhitzt, nach vorausgehendem Sintern bei 150 bis 155° unter Aufschäumen schmolz.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergab folgende Werte:

$$\begin{aligned}c &= 2\cdot6028 \\l &= 200\text{ mm} \\ \alpha &= +7\cdot7466^\circ \\ [\alpha]_D &= +148\cdot82^\circ\end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der physikalischen Constanten des so erhaltenen Körpers mit den an Fraction 1 bestimmten berechtigt zu dem Schlusse, dass die zuletzt geübte Reinigung

ausreicht, um zu dem der Hauptmenge nach schon als einheitlich erkannten Acetate zu gelangen.

Bei einer dritten, ebenso wie die eben mitgetheilte, durchgeführten Darstellung lieferten 25 g lösliche Stärke 10 g gereinigtes Acetat, das mit den früher dargestellten identisch war, was namentlich aus seinem Drehungsvermögen hervorgeht:

$$\begin{aligned}c &= 2\cdot0160 \\l &= 200 \text{ mm} \\ \alpha &= +5\cdot99^\circ \\ [\alpha]_D &= +148\cdot6^\circ\end{aligned}$$

Ein weiterer Unterschied dieses Acetates gegenüber dem der löslichen Stärke ist in seinem Moleculargewichte gelegen. Die Bestimmungen desselben erfolgten sowohl nach der kryoskopischen Methode in Eisessiglösung, als auch ebullioskopisch in Essigäther.

10·61 g Eisessig.

Substanzmenge	Erniedrigung	Moleculargewicht
0·2162	0·110°	723
0·4915	0·214°	844
0·7140	0·299°	877

10·82 g Essigäther.

Substanzmenge	Erhöhung	Moleculargewicht
0·3438	0·076°	1092
0·7195	0·126°	1379
1·0454	0·185°	1390

Aus dieser Versuchsreihe lässt sich durch graphische Extrapolation für unendliche Verdünnung der Wert von 840 ableiten.

Somit ließe sich aus diesen Versuchen mit einiger Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass diesem Acetylproducte das dreifache Moleculargewicht der dafür festgestellten einfachsten Formel zukommt, da die gefundenen Werte dem aus der Formel berechneten von 864 innerhalb der möglichen Versuchsfehler nahekommen.

Um des Körpers habhaft zu werden, dessen Triacetylsubstitutionsproduct hier vorliegt, wurde letzteres mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte verseift. Es sei aber gleich

hier bemerkt, dass diese Verseifung nicht so glatt gelingt, wie beim Acetate der löslichen Stärke, weil der hier entstehende Körper, wie schon aus der früher erwähnten Gelbfärbung beim Kochen mit Alkalien zu ersehen ist, diesen gegenüber sehr empfindlich ist.

4 g Acetat wurden in soviel Alkohol heiß gelöst, dass beim Erkalten nur eine milchige Trübung entstand, und etwas mehr als die berechnete Menge einer circa halbnormalen alkoholischen Kalilauge zugefügt. Schon binnen wenigen Minuten kommt es zur Abscheidung eines flockigen Niederschlages, wobei die Temperatur etwas steigt. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt, mit essigsäurehaltigem Alkohol gewaschen, dann in wenig Wasser gelöst, mit Essigsäure schwach sauer gemacht und in eine große Menge absoluten Alkohol hineinfltriert, wobei es zur Abscheidung eines feinflockigen Niederschlages kommt, der nach einigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Wasser; seine Lösung färbt sich mit Jod weinroth, während sich das Acetat, sowie jenes der löslichen Stärke mit Jod nicht färbt. Es gelang nicht, mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung irgendeine schwerlösliche Verbindung abzuscheiden.

0·1997 g des im Vacuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verseifungsproductes lieferten bei der Verbrennung 0·0032 g Asche = 1·68% und 0·3037 g CO₂ und 0·1084 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden (auf aschefreie Substanz berechnet)	Berechnet für C ₆ H ₁₀ O ₅
C	44·41	44·43
H	6·505	6·22

Bei der Bestimmung des optischen Drehungsvermögens ergaben sich für den bei 100° im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körper folgende Werte, bezogen auf aschefreie Substanz:

$$\begin{aligned}
 c &= 2 \cdot 1486 \\
 l &= 200 \text{ mm} \\
 \alpha &= +8 \cdot 0356^\circ \\
 [\alpha]_D &= +187 \cdot 0^\circ
 \end{aligned}$$

Nach den mitgetheilten Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dass es sich hier um ein Dextrin, und zwar um ein Erythrodextrin handelt, dass sonach das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf lösliche Stärke bei Gegenwart von mehr Schwefelsäure entstehende und durch entsprechende Reinigung isolierte Acetat ein Triacetylsubstitutionsproduct eines Dextrins ist.

In einem anderen Verseifungsversuche, bei welchem bei sonst gleichartigen Bedingungen die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge nur etwa anderthalb Stunden gewährt hat, gab das Reactionsproduct folgende Werte bei der Bestimmung der specifischen Drehung:

$$\begin{aligned} c &= 1.9693 \\ l &= 200 \text{ mm} \\ \alpha &= +7.09^\circ \\ [\alpha]_D &= +180.01^\circ \end{aligned}$$

Mehrere andere Verseifungsversuche hingegen, die von den angegebenen nicht weit abwichen, ergaben niedrigere Werte für die specifische Drehung, die ich hier nur in ihren Endwerten angeben will. Die wässerigen Lösungen sämtlicher Verseifungsproducte färbten sich mit Jod weinroth.

$$\begin{aligned} [\alpha]_D &= +175.7^\circ \\ [\alpha]_D &= +173.3^\circ \\ [\alpha]_D &= +168.0^\circ \end{aligned}$$

Diese geringe Übereinstimmung hat wohl nur in der Empfindlichkeit dieses Dextrins Alkalien gegenüber seinen Grund, was in einem besonderen Versuche noch dadurch erhärtet werden konnte, dass in einer wässerigen, freie Natronlauge enthaltenden Lösung dessen Drehungsvermögen nach Ablauf mehrerer Stunden bestimmt wurde. Diese Lösung zeigte nach Ablauf von:

$$\begin{aligned} 4 \text{ Stunden} &\dots\dots[\alpha]_D = +150.7^\circ \\ 20 \text{ Stunden} &\dots\dots[\alpha]_D = +141.8^\circ \\ 28 \text{ Stunden} &\dots\dots[\alpha]_D = +136.7^\circ \end{aligned}$$

An dieser Stelle mag auch die Bemerkung Platz finden, dass alle hier beschriebenen Körper sonst keine Änderung ihres specifischen Drehungsvermögens zeigen, die von der Zeit, die nach Bereitung der Lösungen verstrichen ist, abhängig wäre.

Ich bin daher geneigt, die bei der Verseifung des Acetates erhaltenen Dextrine mit dem höheren Drehungsvermögen ($+187.0^\circ$ und $+180.01^\circ$) für die reineren, durch die Einwirkung von alkoholischem Kali weniger veränderten anzusehen. Dafür sprechen auch die bei der Verbrennung erhaltenen, mit den berechneten Werten gut übereinstimmenden Zahlen und der Umstand, dass diese beiden höheren Werte für das Drehungsvermögen der Verseifungsproducte sich zu dem Drehungsvermögen, welches sich aus dem des Acetates berechnen lässt (265°), in einem dem Verhältnisse von 2 : 3 sehr nahekommenen Verhältnisse stehen, ähnlich wie wir es bei der löslichen Stärke schon gesehen haben, worin ich nicht nur einen bloßen Zufall, sondern viel eher die Andeutung einer noch aufzuklärenden Gesetzmäßigkeit zu erblicken geneigt bin.

Eine weitere Eigenthümlichkeit dieses Dextrins ist sein Reductionsvermögen. Für die Bestimmungen desselben wurde nicht das isolierte Verseifungsproduct, sondern das reine Acetat verwendet. Da 1 g Dextrin 1.7777 g Acetat entsprechen, so wurde, um für die Bestimmung eine annähernd einprocentige Dextrinlösung zu erhalten, ungefähr 1.7 g Acetat in einen Messkolben zu 100 cm^3 eingewogen, mit Alkohol befeuchtet und mit überschüssiger 20procentiger Natronlauge unter Umschütteln in der Kälte verseift, nach erfolgter Lösung bis zur Marke verdünnt und der Wirkungswert dieser Lösung gegenüber Fehling'schem Gemische geprüft. Schon bei den ersten Versuchen stellte es sich heraus, dass dieser sehr gering ist; zu diesen Bestimmungen kamen daher stets höchstens 5 cm^3 Fehling'scher Lösung in Anwendung; ich möchte daher trotz der guten Übereinstimmung der gefundenen Werte ihnen aus diesem Grunde doch nicht etwa jenes Gewicht beilegen, wie etwa jenen für das optische Drehungsvermögen.

	Acetat in 100 cm^3 Lösung	5 cm^3 Fehling'sche Lösung brauchten zur Reduction	Reductionsvermögen in Procenten desjenigen der Glucose
Nr. 1. . . .	1.8004 g	19.1 cm^3	12.30
Nr. 2. . . .	1.7550 g	19.5 cm^3	12.34
Nr. 3. . . .	1.5650 g	26.0 cm^3	12.77

Die Bestimmungen Nr. 1 und Nr. 2 sind mit einem Acetate derselben Darstellung ausgeführt, Nr. 3 hingegen mit einer anderen Darstellung. Während in den beiden ersten Fällen die Bestimmung sofort nach erfolgter Lösung ausgeführt wurde, blieb Nr. 3 drei Tage noch stehen, und doch hat sich das Reductionsvermögen unter der Einwirkung überschüssiger Natronlauge so gut wie gar nicht geändert, während das optische Drehungsvermögen derselben Lösung, wie schon mitgetheilt, schon nach Ablauf weniger Stunden eine wesentliche Abnahme zeigte.

Weiters sei noch über einen Versuch berichtet, in welchem zur Bestimmung des Reductionsvermögens ein Acetat in Verwendung kam, welches durch nur zweimaliges Umfällen des Rohproductes aus Alkohol gereinigt worden war. Die beiden Bestimmungen ergaben: 26·9% und 26·42% des Reductionsvermögens der Glucose, woraus zu folgern ist, dass nur zweimaliges Umfällen aus Alkohol zur Reinigung dieses Körpers nicht hinreicht, und dass das Reductionsvermögen, ähnlich wie das Drehungsvermögen zur Beurtheilung der Reinheit dieses Triacetyldextrins herangezogen werden könnte.

Auf Grund der beobachteten Eigenschaften dieses Dextrins fällt es schwer, es mit einem derjenigen zu identificieren, welche in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie angeführt sind, hauptsächlich wohl deshalb, weil nicht bei allen schon beschriebenen Körpern dieser Art Drehungs- und Reductionsvermögen gleichzeitig bestimmt und angegeben wurden. Am nächsten dürfte es jedoch jenem stehen, welches Syniewski¹ vor zwei Jahren aus Stärkekleister durch Einwirkung von Malzauszug gewonnen und isoliert hat. Er selbst gibt zwar an, dass es noch unrein gewesen sei; es kommen jedoch das optische Drehungsvermögen und das Reductionsvermögen dieses Präparates meinem Verseifungsproducte doch so nahe, dass an dieser Stelle davon Erwähnung gethan werden soll. Syniewski bestimmte: $\alpha_D^{20} = +179\cdot6^\circ$, und das Reductionsvermögen zu 17·65% jenes der Maltose.

¹ Syniewski, Liebig's Annalen, 1899, Bd. 309, S. 301.