

# Sulfurylierung der Stärke

Von

Max Samec

Aus dem Chemischen Institut der Alexander-Universität Laibach

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1929)

Mit der Erkenntnis, daß in der Kartoffelstärke ein Großteil des Phosphors esterartig gebunden ist, wurde ein Weg gefunden, welcher einerseits eine Reihe von Eigenschaften der Stärkekleister und der Stärkesole ungezwungen zu erklären erlaubt, andererseits durch planmäßige Variation des Phosphorgehaltes und des Dispersitätsgrades praktisch wichtige Merkmale der Stärke in recht breiten Grenzen abzustufen ermöglicht. Es ergab sich die allgemeine Regelmäßigkeit, daß für das Zustandekommen guter ausgiebiger Kleister eine gewisse Menge esterartig gebundener Phosphorsäure notwendig ist, wobei jedoch die mittlere Molatgröße nicht unter eine gewisse Grenze fallen darf.

Die Absättigung der Amylophosphorsäure mit K, Na und  $\text{NH}_4$ -Ionen bedingt klare Kleister mit geringer Neigung zur Synärese, die Bindung der Phosphorsäure an Ca, Mg oder gar an Protein führt zu trüben, leicht flockenden Gebilden. Nach allen bisherigen Erfahrungen hat man die nativen Amylophosphorsäuren aus Knollenstärke und die synthetischen Amylophosphorsäuren als zweibasische Säuren anzusprechen, deren Lösung bei einem atomaren Verhältnis von P : Kation = 1 : 1,6 elektrometrisch neutral erscheint.

Es liegt im Plane unserer Arbeit, den nunmehr ziemlich genau untersuchten Amylophosphorsäuren Kombinationen der Stärke mit anderen mehrbasischen Säuren an die Seite zu stellen. Es ist ja z. B. die große Hydrophilie des Agars auf der Existenz eines Gelose-Schwefelsäure-Esters begründet<sup>1</sup>.

Hier soll über unsere Versuche, in die Stärkemolate Schwefelsäure einzuführen, berichtet werden. Die Reaktion der Stärke mit freier Schwefelsäure wurde von Blondeau de Carolles<sup>2</sup>, Fehling<sup>3</sup> sowie von Hönig und Schubert<sup>4</sup> studiert. Es resultieren hiebei mehr oder weniger reduzierende Produkte, deren spezifische Drehung um so kleiner ist, je intensiver die Säurewirkung war. Die Jodfarbe bleibt bei kurzer Säure-

<sup>1</sup> C. Neuberger und H. Ohle, Biochem. Ztschr. 125, 1921, S. 311; M. Samec und V. Isajevič, Compt. rend. 173, 1921, S. 1474.

<sup>2</sup> Ann. Physik 54, 1844, S. 416.

<sup>3</sup> Ann. Physik 55, 1845, S. 13.

<sup>4</sup> Monatsh. Chem. 6, 1835, S. 703; 7, 1836, S. 429, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 94, 1835, S. 703; 95, 1836, S. 429.

wirkung erhalten. Jedenfalls ist bei Gegenwart freier Säure die Grundlage für eine weitgehende Desaggregation und partielle Hydrolyse gegeben, welche wir jedoch nach Möglichkeit ausschließen wollen. R. Tamba<sup>5</sup> ließ Stärke in Pyridinlösung mit Chlorsulfonsäure reagieren und kam zu einem Produkt, welches etwa der Formel  $C_6H_8O_5(SO_3)_2K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  mit einem Schwefelgehalt von 14.44% entspricht. Auch diese weitgehende Sulfurylierung, bei welcher z. B. die Jodfarbe verlorengegangen ist, kam für unsere Zwecke vorläufig nicht in Frage, da eine so starke Besetzung der OH-Gruppen durch Säurereste die Stärke zu weit vom ursprünglichen kolloiden Zustand entfernt.

Wir verfahren daher ähnlich wie bei der Phosphorylierung und ließen in alkalischen Stärkekleister eine Lösung von  $SO_2Cl_2$  in Chloroform eintropfen, hielten die Temperatur nieder (5–7°) und sorgten für ausgiebige Turbinierung. Im Gegensatz zum Gange der Phosphorylierung nahm die Beweglichkeit des Reaktionsgemisches bei dieser Sulfurylierung stetig ab, trotzdem die Reaktion stets alkalisch geblieben war. Nach 12–16stündigem Stehen in der Kälte schieden sich schneeweiße Flocken aus der Mischung ab. Das Reaktionsgemisch wurde durch Dialyse und darauffolgende Elektrodialyse von Kristalloiden und von Begleitelektrolyten befreit. Die extrem elektrodialysierte Lösung war farblos und trennte sich in zwei Phasen (dünnflüssig und dickflüssig), welche separat untersucht wurden.

Einige charakteristische Merkmale derselben geben wir hier wieder:

	Obere dünnflüssige Schichte	Untere dünnflüssige Schichte
Gehalt an Trockensubstanz	0.19 %	1.62 %
Innere Reibung in 1%iger Lösung	1.007	2.45
Spezifische Leitfähigkeit rec. Ohm	9.6 . 10 <sup>-5</sup>	8.6 . 10 <sup>-5</sup>
Mittlere Molatgröße des koll. Anteiles	2300	47705
Jodfarbe	violett	weinrot
Schwefelgehalt $SO_3$ <sup>6</sup>	2.44 %	0.63 %

Der Sulfurylierungsversuch hatte also positiven Erfolg. Es wurde tatsächlich Schwefel in einer elektrodialytisch nicht abtrennbaren Form gebunden, allerdings die Stärke auch ziemlich stark peptisiert. Die elektrodialytisch nicht fällbare Fraktion zeigte nach dem osmotischen Verhalten eine Molatgröße von rund 2300, also fast genau die gleiche, wie wir sie bei der elektrodialytisch nicht fällbaren Fraktion der Agarlösung gefunden haben. Die Gelphase erschien noch hochmolekular, und dementsprechend war der S-Gehalt geringer. Mit den synthetischen Amylophosphorsäuren haben die hier erhaltenen Produkte die Fähigkeit gemeinsam, bei nicht zu starker Peptisation elektro-

<sup>5</sup> Biochem. Ztschr. 111, 1923, S. 274.

<sup>6</sup>  $SO_3$  = Gehalt der Ausgangsstärke = 0.009%.

dialytisch abgeschieden zu werden. In ihrer Zähigkeit bleiben sie stark hinter der synthetischen Amylophosphorsäure zurück. Eine ausführliche Untersuchung dieser Produkte ist im Gange.

### Experimentelle Belege.

11 g Kartoffelstärke wurden in 250 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser in der Kälte suspendiert und durch Zusatz von 250 cm<sup>3</sup>  $\frac{8}{10}$  n. KOH verkleistert; unter Turbinieren und Kühlung mit schmelzendem Eisen wurde tropfenweise eine Mischung von 5·5 cm<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 10 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub> aus einem gut verschlossenen Tropftrichter derart zugesetzt, daß nach etwa einer Stunde das Mischen beendet war. Das Reaktionsgemisch stand 12—16 Stunden im Eiswasser, wurde in Faltendialysatoren gegen mehrmals täglich gewechseltes destilliertes Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion dialysiert und hierauf elektrodialysiert.

Mittlere Molatgröße der leichtbeweglichen Fraktion: Steighöhe im Kollodiumosmometer 46 mm, Konzentration des Sackinhaltes 0·076 der Außenflüssigkeit nach beendetem Versuche 0·028%. Nach  $M = 231.526 \cdot 10 \cdot (c_1 - c_2) : h$  berechnet sich  $M = 2315$ .

Mittlere Molatgröße der zähen Fraktion: Steighöhe 79 mm, Konzentration des Sackinhaltes 1·69, der Außenflüssigkeit 0·05%,  $M = 47.770$ .

Schwefelgehalt, leichtbewegliche Fraktion: Einwaage 0·983 g, unter Sodazusatz und wiederholtem Waschen der kohlenhaltigen Asche in einer Platinschale im elektrischen Veraschungssofen verbrannt. BaSO<sub>4</sub> = 0·070 g SO<sub>3</sub> = 0·0243 g = 2·44%.

Viskose Fraktion:

Einwaage 5·132 g BaSO<sub>4</sub> = 0·095 g SO<sub>3</sub> = 0·0326 g = 0·63%.