

Der Bad. Anilin- und Sodafabrik spreche ich für die bereitwillige Überlassung verschiedener Ausgangsmaterialien meinen besten Dank aus.

Die Arbeit wurde im Chemisch-technischen Laboratorium (Prof. Dr. G. Schultz) der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

### 327. Hans Pringsheim und Alfred Langhans: Über krystallisierte Polysaccharide aus Stärke.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1912.)

Schon im Jahre 1903 war es Franz Schardinger<sup>1)</sup> gelungen, durch thermophile Bakterien krystallisierte Produkte aus Stärke zu erhalten. Inzwischen hat derselbe Forscher einen aus Stärke Aceton bildenden Rottebacillus entdeckt<sup>2)</sup>, der nach seinen Angaben<sup>3)</sup> zum Abbau der Stärke und zur Darstellung krystallisierter Abbauprodukte aus ihr ganz besonders geeignet ist. Schardinger gewinnt die von ihm »krystallisierte Dextrine« genannten Substanzen auf folgende Weise: Zuerst wird ein 5% Stärke enthaltender Kleister hergestellt. Dieser wird dann mit Kartoffelkeilen, auf denen sich der *Bacillus macerans* genannte Mikroorganismus während einiger Tage entwickelt hat, beimpft. Bei einer Temperatur von 48° findet eine Verflüssigung der Stärke statt, wobei anfangs Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach etwa einer Woche wird durch einen Heißwassertrichter filtriert, mit Natronlauge neutralisiert und auf ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Für die Abscheidung der krystallisierten Stärke-Abbauprodukte hat Schardinger drei Verfahren angegeben. Am besten kommt man zum Ziele, wenn man die eingedampfte Flüssigkeit mit Äther sättigt und im Eisschrank bei 5° aufbewahrt. Es fällt dann ein schwimmsandähnlicher Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Nach Verjagen des Äthers wird mit Chloroform gesättigt und wieder bei 5° aufbewahrt. Die sich hierbei bildende sandige Fällung wird ebenfalls abgesaugt und zusammen mit der Ätherfällung verarbeitet.

<sup>1)</sup> F. Schardinger, Zeitschr. f. d. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genußmittel **6**, 874 (1903).

<sup>2)</sup> F. Schardinger, Wiener klinische Wochenschrift **1904**, Nr. 8; Zentralbl. f. Bakteriologie und Parasitenkunde II. Abt., **14**, 772 [1905]; **19**, 161 [1907].

<sup>3)</sup> F. Schardinger, Zentralbl. f. Bakteriologie und Parasitenkunde II. Abt., **22**, 98 [1909]; **29**, 188 [1911].

Die vereinten Fällungen werden in kochendem Wasser gelöst und wieder durch einen Heißwassertrichter filtriert. Beim Erkalten scheidet sich neben einem feinen Schlamm eine schön krystallisierte Substanz ab, die nach dem Waschen mit Wasser und mehrfachem Umkrystallisieren daraus rein erhalten werden kann. Sie wurde als Dextrin  $\beta$  bezeichnet. Die klar filtrierte Mutterlauge dieses Dextrins wird zuerst mit wenig Alkohol versetzt. Hierbei scheiden sich etwa vorhandene gummöse Dextrine von den Resten des Dextrins  $\beta$  ab; nachdem diese durch Filtration entfernt sind, wird mit mehr Alkohol gefällt. Jetzt fällt besonders nach längerem Stehen eine zweite krystallisierte Substanz, die Dextrin  $\alpha$  genannt wurde. Schardinger hat die Krystallformen dieser Substanzen beschrieben und durch Abbildungen wiedergegeben. Er hat ferner ermittelt, daß die Dextrine bei der Analyse der Stärke entsprechend gleich  $C_6H_{10}O_5$  zusammengesetzt sind, daß sie Fehlingsche Lösung nicht reduzieren, von Hefe nicht vergoren werden und bei der Hydrolyse mit Salzsäure in Glucose aufgehen. Besonders bemerkenswert ist die Jodreaktion, die von Schardinger sehr eingehend geschildert wird. Es bilden sich hierbei krystallisierte Jod-Dextrine, und zwar ist das Jod-Dextrin  $\alpha$  in dünner Schicht feucht blau, trocken grau-grün, das Jod-Dextrin  $\beta$  ist feucht und trocken rot-bräunlich.

Die weitere Untersuchung dieser merkwürdigen Substanzen ist uns durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Schardinger ermöglicht worden, der uns nicht nur eine Kultur des *Bacillus macerans* zur Verfügung stellte, sondern uns auch durch die Überlassung von Substanzen unterstützte<sup>1)</sup>. Von ihm sind die Dextrine aus Weizen-, Reis-, Mais-, Kartoffel- und Maranta-Stärke erhalten worden. Wir haben bei unserer Nachprüfung Kartoffel- und Maranta-Stärke verwandt und daraus nach den Schardingerschen Angaben die krystallisierten Produkte gewonnen. Auch die analytischen Belege stimmten in jeder Beziehung mit denen von Schardinger überein.

Das Hauptinteresse konzentrierte sich natürlich auf die Ermittlung der Molekulargröße dieser Substanzen. Als einziges Lösungsmittel kommt Wasser in Betracht, in dem sich das Dextrin  $\alpha$  bei Zimmertemperatur zu 17.9% und das Dextrin  $\beta$  zu 1.76% löst. Bei 0° ist die Löslichkeit noch geringer. Da das Dextrin  $\beta$  mindestens eine Molekulargröße von  $(C_6H_{10}O_5)_6$  haben muß, wie aus der weiteren Untersuchung hervorgeht, so wäre die ablesbare Depression bei der

<sup>1)</sup> Hrn. Schardinger sei auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung gedankt.

kryoskopischen Bestimmung höchstens 0.02°. In der Tat ließ sich hier keine ausreichende Depression mehr bestimmen. Wir mußten also auf die Ermittlung der Molekulargröße des Dextrins  $\beta$  verzichten, da auch bei der Siedepunktbestimmung mit ihrer geringeren Konstante für Wasser keine Erhöhung des Siedepunktes abzulesen war. Dagegen konnten wir das Molekulargewicht des Dextrins  $\alpha$  in Wasser nach der kryoskopischen Methode zu  $(C_6H_{10}O_5)_4$  ermitteln.

Ein normales Tetrasaccharid, nach der Art der bisher bekannt gewordenen krystallisierten Polysaccharide, hätte ein Molekül Wasser mehr enthalten müssen; es hätte dann zu  $(C_6H_{10}O_5)_4 + H_2O$  ( $C = 43.24\%$ ) stimmende Zahlen geben müssen, während unsere Substanz einen Kohlenstoffgehalt von 44.45%, entsprechend einer Zusammensetzung von  $(C_6H_{10}O_5)_4$ , zeigte. Schon daraus ging hervor, daß es sich hier um eine neue Klasse von krystallisierten Polysacchariden handelt, eine Auffassung, die durch unsere weiteren Untersuchungen gestützt wird.

Schardinger hat angegeben, daß das Dextrin  $\alpha$  mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Alkohol krystallisiert. Wir konnten diese Beobachtung bestätigen; nach unserer Molekularbestimmung enthält also das aus Alkohol krystallisierte, lufttrockne Produkt auf ein Molekül des Tetrasaccharids zwei Moleküle Krystallalkohol. Das Dextrin  $\beta$  krystallisiert aus Wasser mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Da seine Molekulargröße  $6 C_6H_{10}O_5$  oder ein höheres Multiples von 3-mal  $C_6H_{10}O_5$  sein muß, so enthält es auf  $6 C_6H_{10}O_5$  also 9 Mol. Krystallwasser. Sowohl der Krystallalkohol wie das Krystallwasser entweichen beim Trocknen oberhalb 100°. Auch im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure werden sie allmählich abgeben.

Die getrockneten Dextrine wurden nun durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink acetyliert. Die Acetylprodukte wurden krystallisiert und analysenrein erhalten. Durch kryoskopische Bestimmung bei dem Acetylprodukt des Dextrins  $\alpha$  in Eisessig und dem des Dextrins  $\beta$  in Eisessig und Benzol ließ sich ihr Molekulargewicht ermitteln. Die Acetylbestimmung ergab, daß in beiden Produkten auf je einen  $C_6H_{10}O_5$ -Rest drei Acetylgruppen eingetreten waren. Aus der Kombination dieser Werte folgte, daß aus dem Tetrasaccharid das Hexaacetat eines Disaccharids und aus dem Dextrin  $\beta$  das Nonoacetat eines Trisaccharids erhalten worden war. Die sonstigen analytischen Belege stimmten mit diesen Ergebnissen überein. Durch die Acetylierung war also eine Aufspaltung der ursprünglichen Polysaccharide erreicht worden, bei der das Molekül des Tetrasaccharids auf die Hälfte reduziert worden war. Ob beim Acetylieren des Dextrins  $\beta$  auch nur ein Abbau auf die

Hälfte des Moleküls erfolgt war oder ob das Dextrin  $\beta$  ursprünglich ein größeres Molekül enthielt, kann natürlich auf dem geschilderten Wege nicht erschlossen werden. Jedenfalls war auch hier ein Abbau erfolgt, denn der nach Verseifung der Acetylgruppen erhaltene Zucker stimmte in seiner Drehung mit den ursprünglichen Produkten nicht überein. Eine Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_9$  ist unwahrscheinlich, da dieses Produkt mit der ungeraden Zahl von  $13\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser krystallisiert wäre. Es ist daher wahrscheinlich, daß ein Hexasaccharid vorlag, da man kaum erwarten kann, eine Substanz von der Zusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_{12} + 18 H_2O$  oder ein noch höher molekulares Produkt der Zuckergruppe in krystallisiertem Zustand zu erhalten.

Für den direkten Übergang des Tetrasaccharids in das Disaccharid und des Dextrins  $\beta$  in das Trisaccharid spricht ferner die Tatsache, daß die Acetylprodukte aus den höhermolekularen Substanzen in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden konnten. Auch bei der Verseifung ging die Umwandlung in das Trisaccharid fast quantitativ vor sich, während die in das Disaccharid nur deshalb zu keiner theoretischen Ausbeute führte, weil man hier, um zu einer aschefreien Substanz zu gelangen, mehrfach aus Alkohol umkrystallisieren mußte. Diese Beobachtung wird für den strukturellen Zusammenhang der höhermolekularen Polysaccharide mit ihren Abbauprodukten von Wichtigkeit sein.

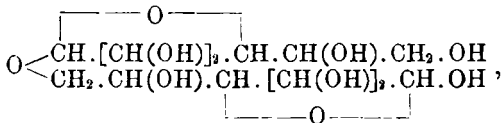
Die Verseifung der Acetylprodukte wurde in der Kälte durch absolut-alkoholisches Kali erreicht. Die Verseifungsprodukte schieden sich hierbei nach kurzem Stehen in der Kälte aus. Sie ließen sich wiederum krystallinisch gewinnen, und zwar gelang es, das aus dem Dextrin  $\alpha$  stammende Disaccharid aus verdünntem Alkohol und das Trisaccharid aus Wasser umzukrystallisieren. Die Produkte ähnelten insofern ihren Stammsubstanzen, als das Disaccharid in Wasser leicht, das Trisaccharid darin schwer löslich war. Das erstere krystallisierte aber aus Alkohol nicht mit Krystallalkohol wie das Tetrasaccharid, sondern mit zwei Molekülen Wasser. Im Gegensatz zum Tetrasaccharid konnte es aus konzentrierter Lösung auch aus Wasser krystallinisch erhalten werden.

Nach dem Trocknen gaben beide Produkte auf  $C_6H_{10}O_5$  ( $C = 44.45\%$ ) stimmende Analysenresultate, während ein normales Disaccharid  $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$  einen Kohlenstoffgehalt von  $42.12\%$  und ein normales Trisaccharid  $(C_6H_{10}O_5)_3 + H_2O$  einen Prozentgehalt an Kohlenstoff von  $42.86\%$  hätten zeigen müssen. Beide Produkte reduzierten Fehlingsche Lösung nicht. Nach der Hydrolyse mit Salzsäure gaben sie Traubenzucker. Auch sie gehören somit einer neuen

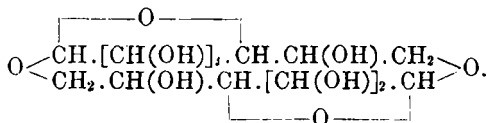
Klasse von Polysacchariden an, die wie die ursprünglichen Dextrine Polymere von  $C_6H_{10}O_5$  und somit krystallisierte Analoga der Stärke sind.

Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser konnte das Molekulargewicht des Trisaccharids nicht kontrolliert werden. Da aber durch die Molekulargewichts-Bestimmung des Disaccharids in Wasser auf kryoskopischem Wege der Beweis für die an sich wahrscheinliche Tatsache erbracht war, daß durch die Verseifung keine Änderung der Molekulargröße erfolgt war, so muß dem Trisaccharid das angenommene Molekulargewicht ebenfalls zukommen.

Als Repräsentant der möglichen, aus zwei Traubenzucker-Resten sich zusammensetzenden, nicht reduzierenden Disaccharide ist uns die Trehalose bekannt, die jedoch ein Molekül Wasser mehr als das von uns dargestellte Disaccharid enthält. Fernerhin bildet dieser Zucker ein Octoacetat, und man nimmt an, daß die beiden Aldehydgruppen der Glucose-Reste in ihm durch gemeinsame Beteiligung am Wasseraustritt verloren gegangen sind. Auch zeichnet sich die Trehalose dadurch aus, daß sie verhältnismäßig schwer durch Säuren hydrolysiert wird, während unsere Polysaccharide ebenso leicht wie Maltose in Glucose gespalten werden. Um daher den Tatsachen Rechnung zu tragen, daß unsere Polysaccharide erstens auf je einen Glucose-Rest ein Mol. Wasser weniger besitzen, und daß sie zweitens auf jeden  $C_6H_{10}O_5$ -Rest nur drei Hydroxylgruppen enthalten, wie aus der Zahl der Acetylgruppen, die sie aufnehmen können, hervorgeht, wird man zu der Annahme einer Ringstruktur gezwungen. Diese muß so zustande kommen, daß je eine Aldehydgruppe eines Glucose-Restes mit einer Hydroxylgruppe eines andern Glucose-Restes unter Wasseraustritt zusammentritt. Schreibt man, wie jetzt wohl allgemein angenommen wird, der Maltose folgende Strukturformel zu:



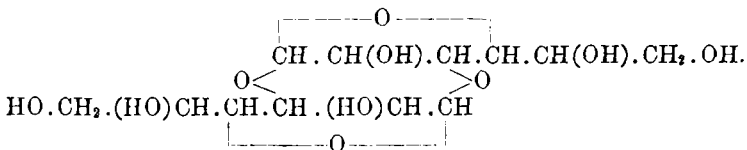
so würde unser Disaccharid wie folgt konstituiert sein:



Eine Ringstruktur müßte auch diejenige Beweglichkeit des Moleküls hindern, der wir bei den gewöhnlichen Zuckern die Mutarotation zuschreiben. In der Tat zeigten unsere vier Polysaccharide

dieses Phänomen nicht. Auch der hohe Zersetzungspunkt, im Vergleich zu den normalen Schmelzpunkten der bekannten krystallisierten Polysaccharide spricht für die Ringformulierung.

Bei Aufstellung der Strukturformel der Maltose ist noch ganz unentschieden, ob sich die primäre Alkoholgruppe in  $\beta$ - oder die in  $\delta$ -Stellung befindliche sekundäre Alkoholgruppe des Glucose-Restes mit der freien Aldehydgruppe an der Bindung mit der Aldehydgruppe des anderen Glucose-Restes beteiligt. Die in  $\alpha$ -Stellung befindliche sekundäre Hydroxylgruppe ist wegen der Osazonbildung der Maltose ausgeschlossen, und die in  $\gamma$ -Stellung vorhandene Alkoholgruppe beteiligt sich an der Brückenbildung. Aus denselben Gründen kann fürs erste nichts über die Beteiligung der verschiedenen Alkoholgruppen an der Ringbildung bei unserem Disaccharid ausgesagt werden. Man wird vielmehr geneigt sein, die Bildung eines Ringes mit 14 Gliedern auszuschließen und eher die eines Ringes mit geringerer Gliederzahl anzunehmen. Da die Beteiligung der in  $\alpha$ -Stellung stehenden sekundären Alkoholgruppe wegen der Osazonbildung der Maltose ausgeschlossen ist und sich die in  $\gamma$ -Stellung befindliche Gruppe an der Brückenbildung beteiligt, so wäre, wenn man von einem Ring mit 12 Gliedern unter Beteiligung der die  $\delta$ -Stellung besetzenden sekundären Alkoholgruppen absieht, eine Ringstruktur unter Inanspruchnahme der die  $\beta$ -Stellung einnehmenden Hydroxylgruppen noch am wahrscheinlichsten. Man käme dann für das Disaccharid zu folgender Strukturformel:



Jedoch fehlt uns, um diese Annahme noch zu bekräftigen, bisher die Beweisführung dafür, daß unser Disaccharid in der Tat in Maltose gespalten werden kann. Die Kenntnis der Tatsache, daß das gesamte Molekül der Stärke in Maltose-Reste aufgeht<sup>1)</sup>, kann hierfür nicht genügen.

Die Möglichkeit, daß gerade die Maltose-Bindung gelöst und die zwischen ihr vorhandene Bindung, welche beim Abbau der Stärke durch Diastase aufgesprengt wird, in unserem Falle erhalten blieb, wäre in Betracht zu ziehen, wenn wir nur ein Disaccharid in den Händen gehabt hätten. Will man aber nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen, daß der *Bacillus macerans* eine völlige Umgestaltung des Stärkemoleküls bei dessen Hydrolyse veranlaßt hat, so

<sup>1)</sup> Maquenne, Bl. [3] 35, I-XV [1906]; A. ch. [8] 9, 179 [1906].

muß man in den mehr als zwei  $C_6H_{10}O_5$ -Reste enthaltenden Zuckern noch Maltose-Bindungen annehmen.

Wenn wir auch vermuten, daß bei der milden Spaltung durch die Fermente des *Bacillus macerans* die Maltose-Struktur erhalten blieb, so kann doch durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink eine Wasserabspaltung mit Beteiligung anderer Hydroxylgruppen als in der Maltose eingetreten sein. Wir werden auf diese Frage zurückkommen, nachdem wir die fermentative Spaltung unserer Polysaccharide ausgeführt haben. Bis dahin wollen wir auch die Diskussion der Frage vertagen, wie man sich die höhermolekularen Zucker, das Tri-, Tetra- und Hexa-(?) Saccharid konstituiert denken soll. Dann werden wir auch weiter in Frage ziehen, ob unsere in Wasser schwer löslichen Produkte mit dem Amylopektin und die in Wasser leicht löslichen mit der Amylose von Maquenne<sup>1)</sup> in Beziehung stehen. Jedenfalls glauben wir aber, einen experimentellen Beweis für die Annahme erbracht zu haben, daß auch in der Stärke Ringstruktur vorhanden ist. Sie bleibt offenbar noch in den Fehlingsche Lösung nicht reduzierenden und von Hefe nicht vergärbaren Dextrinen erhalten und wird erst durch besondere Fermente gelöst, die zu reduzierenden und durch Maltase spaltbaren Produkten abbauen. Diese Fermente zu charakterisieren, wird unsere nächste Sorge sein.

Die neue Zuckergruppe verdient einen besonderen Namen. Wir wollen die ihr zugehörigen Zucker als Amylosen bezeichnen, wodurch die nahe Beziehung zur Stärke und die ihr entsprechende Zusammensetzung ausgedrückt wird. Die einfache Amylose  $C_6H_{10}O_5$  wäre dann eine hypothetische Substanz, scharf unterschieden von den Anhydroglucosen von Tanret<sup>2)</sup> und E. Fischer<sup>3)</sup>, bei denen die Anhydrierung innerhalb des Moleküls der Glucose vorhanden ist. Nach unserer Nomenklatur würde dem Disaccharid der Name Diamylose, dem Trisaccharid der Name Triamylose, dem Tetrasaccharid der Name Tetraamylose und dem ursprünglichen Dextrin  $\beta$  vermutlich der Name Hexaamylose zukommen.

Alle vier Polysaccharide zeigen einen ausgesprochen süßen Geschmack. — Das Trisaccharid gibt genau dieselbe Jodreaktion wie das Dextrin  $\beta$ , Ausfällung einer braunroten Substanz beim Versetzen seiner Lösung mit Jod-Jodkalium-Lösung. Dagegen haben wir bisher keine Jodreaktion des Disaccharids wahrgenommen.

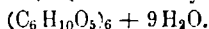
<sup>1)</sup> Vergl Fußnote 1, S. 2538.

<sup>2)</sup> Tanret, Bl. [3] 11, 949 [1894].

<sup>3)</sup> E. Fischer und K. Zach, B. 45, 456, 2068 [1912].

## Experimenteller Teil.

Die Nachprüfung der analytischen Angaben von Scharfingergab uns zuerst folgende Werte.

Dextrin  $\beta$  (Hexaamylose?).

I. 0.2546 g Sbst. verloren im luftverdünnten Raum über Phosphorpentoxyd bei 100° 0.0368 g H<sub>2</sub>O. — II. 13.8195 g Sbst. verloren im luftverdünnten Raum über Phosphorpentoxyd bei 100° nach 6 Stunden 2.0054 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O (189.10). Ber. H<sub>2</sub>O 14.29, Gef. H<sub>2</sub>O I. 14.44, II. 14.50.

0.2178 g der getrockneten Sbst.: 0.3538 g CO<sub>2</sub>, 0.1168 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (162.08). Ber. C 44.45, H 6.18.

Gef. » 44.30, » 6.00.

Zu den optischen Bestimmungen diente die Lösung in Wasser.

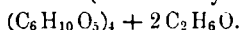
I. 0.0626 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 7.1338 g.  $d^{24} = 1.0034$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht + 1.39° ± 0.01° (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = +157.9^\circ$ .

II. 0.0534 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 4.9078 g.  $d^{24} = 1.0043$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht + 1.73° ± 0.02° (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 158.3^\circ$ .

Scharfingergab für die spezifische Drehung des Dextrins  $\beta$  + 158° an.

Unsere Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, daß feingepulverte Substanz mehrere Stunden bei 22° mit Wasser auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurde. Dann wurde filtriert und 10 ccm der klaren Lösung in einer tarierten Schale eingedampft. Nach dem Trocknen bei 103° blieb ein Rückstand von 0.176 g. Daher Löslichkeit in Wasser bei 22° = 1.76%.

Der Zersetzungspunkt der getrockneten Substanz wurde unscharf bei 268° (korr.) gefunden.

Dextrin  $\alpha$  (Tetraamylose).

10.6306 g Sbst. verloren im Trockenschrank bei 103° 1.2152 g Alkohol.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>4</sub> + 2C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Ber. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 12.43. Gef. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 11.50.

Scharfingergab als Durchschnittswert von 12 Analysen 12.54% Krystallalkohol.

0.1641 g der getrockneten Sbst.: 0.2655 g CO<sub>2</sub>, 0.0870 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (648.32). Ber. C 44.45, H 6.18.

Gef. » 44.12, » 5.93.

Die Löslichkeitsbestimmung in Wasser wurde bei 22° wie bei Dextrin  $\beta$  ausgeführt. 10 ccm der (noch etwas opaken) Lösung hinterließen einen Trockenrückstand von 1.7935 g. Daher Löslichkeit in Wasser bei 22° = 17.94%.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.



I. 0.0534 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 7.6000 g.  $d^{23} = 1.0050$ .  
Drehung bei  $23^\circ$  und Natriumlicht  $+ 0.98^\circ \pm 0.01^\circ$  (1-dm-Rohr). Mithin  
 $[\alpha]_D^{23} = + 138.8^\circ$ .

II. 0.0513 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 7.3806 g.  $d^{24} = 1.0050$ .  
Drehung bei  $24^\circ$  und Natriumlicht  $+ 0.97^\circ \pm 0.01^\circ$  (1-dm-Rohr). Mithin  
 $[\alpha]_D^{24} = + 138.9^\circ$ .

III. 0.0570 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 6.6670 g.  $d^{24} = 1.0055$ .  
Drehung bei  $24^\circ$  und Natriumlicht  $+ 1.20^\circ \pm 0.01^\circ$  (1-dm-Rohr). Mithin  
 $[\alpha]_D^{24} = + 138.6^\circ$ ,

während Schardinger für die getrocknete Substanz

$[\alpha]_D = + 144^\circ$  angab.

Im Schmelzröhrchen fing die trockne Substanz an, sich bei  $292^\circ$   
(korr.) unter Bräunung zu zersetzen.

#### Molekularbestimmung der Tetraamylose.

Die kryoskopische Bestimmung wurde in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt.

In 2.5-prozentiger Lösung wurde eine Depression von

I. $0.072^\circ$	} abgelesen. Gef. {	642. 601. Ber. ( $C_6H_{10}O_5$ ) <sub>4</sub> M = 648. 630.
II. $0.077^\circ$		
III. $0.067^\circ$		

In 3.3-prozentiger Lösung wurde ein Depression von

I. $0.100^\circ$	} abgelesen. Gef. {	610. 642. Ber. ( $C_6H_{10}O_5$ ) <sub>4</sub> M = 648. 678.
II. $0.095^\circ$		
III. $0.090^\circ$		

Triamylose-nonoacetat,  $[C_6H_7O_2(O.OC.CH_3)_3]_3$ .

4 g des gepulverten, trocknen Dextrins  $\beta$  wurden in einem Rundkölbchen mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Beim Zufügen eines kleinen Stückchens Chlorzink trat in der Kälte keine Reaktion ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgte allmählich Lösung des Dextrins, ohne daß, wie sonst bei Acetylierungen in der Zuckergruppe häufig beobachtet, eine energische Reaktion eingesetzt hätte. Die Reaktion war bei Wasserbad-Temperatur in einer knappen halben Stunde unter Schütteln ohne Verfärbung beendet. Das heiße Reaktionsgemisch wurde dann in 1 l kaltes Wasser eingegossen, wobei es zuerst ölig ausfiel. Durch dauerndes Reiben des Öls in einem Porzellanmörser unter immerwährender Erneuerung des Waschwassers wurde die Substanz nach und nach fest. In diesem Zustande wurde sie abgesaugt und noch weiter mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure wurde fein gepulvert und in der Hitze in Toluol gelöst. Aus diesem Lösungs-

mittel krystallisiert der Körper in rundlichen Warzen. Die Krystallisation war in 24 Stunden beendet. Die Krystalle wurden abgesaugt und in einer Schale mit Petroläther verrieben. Nach dem Filtrieren und Trocknen bei 50° hinterblieben 5.5 g der analysenreinen Substanz, d. h. 80% der Theorie. Zersetzungspunkt 142° (korr.).

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Äther. Aus der Lösung in Benzol krystallisiert sie nach längerem Stehen, ebenso aus absolutem Alkohol in quadratischen Tafeln. Aus Nitrobenzol kommt sie bald wieder in Säulen heraus.

0.1788 g Sbst.: 0.3275 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>24</sub> (864.36). Ber. C 50.00, H 5.60.  
Gef. » 49.96, » 5.64.

Zur Acetylbestimmung wurden 0.4818 g Sbst. mit 10 ccm *n*-Natronlauge und 20 ccm Alkohol 1¼ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure und Lackmoid als Indicator ergab, daß 50.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge durch die Acetylgruppen neutralisiert worden waren.

Ber. für 6 Acetyl 29.86%, für 9 Acetyl 44.79%, für 12 Acetyl 59.72%,  
gef. 44.99% C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde zweimal Eisessig und einmal Benzol verwandt. Der Eisessig wurde gegen die Luftfeuchtigkeit durch Darüberleiten von getrocknetem Wasserstoff geschützt. Die nach der kryoskopischen Methode ausgeführten Versuche ergaben:

I. 0.6598 g Sbst., gelöst in 20 ccm Eisessig, gaben eine Depression von a) 0.145°, b) 0.150°.

II. 1.4126 g Sbst., gelöst in 20 ccm Eisessig, gaben eine Depression von a) 0.320°, b) 0.328°.

III. 0.7213 g Sbst., gelöst in 20 ccm Benzol, gaben eine Depression von 0.233°.

C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>24</sub>. Ber. M 864. Gef. M I. 890, 865, II. 861, 840, III. 774.

Zur optischen Bestimmung wurde Eisessig angewandt.

I. 0.1390 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.2589 g.  $d^{24} = 1.0655$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht  $+ 3.18^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 112.9^{\circ}$ .

II. 0.0701 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 6.6818 g.  $d^{24} = 1.0603$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht  $+ 1.22^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 112.6^{\circ}$ .

III. 0.1542 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 5.1990 g.  $d^{24} = 1.0681$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht  $+ 3.56^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 112.4^{\circ}$ .

Diamylose-hexaacetat,  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_2]_2$ .

Die Acetylierung des Dextrins  $\alpha$  (Tetraamylose) wurde in genau der gleichen Art wie die des Dextrins  $\beta$  vorgenommen. Die getrocknete Substanz wurde nicht aus Toluol, sondern aus Benzol umkrystallisiert. Beim Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu einem Krystallbrei von Nadeln, wobei sie einen auffallenden Dichroismus zeigt. Die Färbung schwankt zwischen gelblich und bläulich. Aus 4 g Dextrin  $\alpha$  wurden nach dem Waschen mit Petroläther und Trocknen 6 g analysenreiner Substanz, d. h. 86 % der Theorie, erhalten. Zersetzungspunkt 151.5—152.5° (korr.).

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Äther. Aus wasserhaltigem Aceton krystallisierte sie in quadratischen Tafeln, aus Toluol in langen Nadeln, aus Dimethylanilin und Nitrobenzol in Nadeln.

0.1595 g Sbst.: 0.2900 g  $\text{CO}_2$ , 0.0782 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1956 g Sbst.: 0.3620 g  $\text{CO}_2$ , 0.0990 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (576.24). Ber. C 50.00, H 5.60.  
Gef. » 49.60, 50.20, » 5.49, 5.61.

Zur Acetylbestimmung wurden 1. 0.5654 g Sbst., 2. 0.2429 g Sbst. mit 1. 10 ccm und 2. 5 ccm  $n$ -NaOH und 20 ccm Alkohol 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die Titration mit  $\frac{n}{10}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Lackmoid als Indicator ergab, daß 1. 59.4 ccm, 2. 23.0 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH durch die Acetylgruppen neutralisiert worden waren.

Ber. für 4 Acetyl 29.86 %, für 6 Acetyl 44.79 %, für 9 Acetyl 59.72 %, gef. 1. 45.39 %, 2. 40.74 %  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ .

Zur Molekularbestimmung wurde Eisessig verwandt.

- I. 0.3472 g Sbst., gelöst in 20 ccm Eisessig, gaben eine Depression von 0.12°.  
II. 0.4829 » » » 20 » » » » » 0.17°.  
III. 0.9792 » » » 20 » » » » » 0.31°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ . Ber. M 576. Gef. M I. 564, II. 612, III. 616.

Die optische Bestimmung wurde ebenfalls in Eisessig ausgeführt:

I. 0.2614 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 4.3790 g.  $d^{24} = 1.0610$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht  $+6.39^\circ \pm 0.01^\circ$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 100.6^\circ$ .

II. 0.1245 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 9.4379 g.  $d^{24} = 1.0397$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht  $+1.41^\circ \pm 0.01^\circ$  (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 100.3^\circ$ .

Triamylose,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Verseifung der Acetylgruppen wurden 2 g Triamylose-nonoacetat zuerst mit absolutem Alkohol angefeuchtet und dann mit einer eiskalten Lösung von 2 g Kalihydrat in 30 ccm absolutem Alkohol

übergossen. Erwärmung trat nicht ein. Nach halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Zucker abgesaugt und gut mit absolutem Alkohol gewaschen. Er wurde dann in der Kälte in Wasser gelöst. Unverseiftes Acetylprodukt war nicht zurückgeblieben. Nach dem Filtrieren wurde genau mit Essigsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade stark eingedampft. Nach 24 Stunden fielen schön ausgebildete Krystalle (vergl die Messung am Ende der Abhandlung) aus. Ausbeute 1.03 g, d. h. 90 % der Theorie. Die wasserfreie Substanz fing sich bei 232° an zu bräunen, bei 260° war noch keine Zersetzung eingetreten. Zersetzung gegen 300°.

1.0294 g Sbst. verloren bei 14 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 100° 0.1278 g H<sub>2</sub>O. — 0.6746 g Sbst. verloren bei 14 mm Druck über Phosphorpentoxyd bei 100° 0.0902 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O (558.29). Ber. H<sub>2</sub>O 12.91. Gef. H<sub>2</sub>O 12.42, 13.38.

Die Substanz bewahrte nach dem Trocknen ihre krystallinische Struktur.

0.1822 g Sbst.: 0.2966 g CO<sub>2</sub>, 0.1033 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub> (486.24). Ber. C 44.45, H 6.18.

Gef. » 44.40, » 6.34.

Zur optischen Bestimmung diente die Lösung in Wasser.

I. 0.0760 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 8.0156 g.  $d^{24} = 1.0033$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht + 1.41° ± 0.01° (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 151.4^\circ$ .

II. 0.0882 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 8.8986 g.  $d^{24} = 1.0033$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht + 1.51° ± 0.02° (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 151.8^\circ$ .

Nach 24 Stunden wurde die Drehung unverändert gefunden.

#### Diamylose, (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O.

Die Verseifung des Diamylose-hexaacetats wurde in genau der gleichen Weise wie die des Triamylose-nonoacetats ausgeführt. Nachdem die wäßrige Lösung des Zuckers auf dem Wasserbade stark eingedampft war, wurde in der Kälte mit 96-prozentigem Alkohol versetzt, worauf allmählich Krystalle ausfielen. Die so erhaltene Substanz war jedoch nicht aschefrei. Sie wurde es nach 4-maligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Die Ausbeute war dementsprechend hier geringer.

Die Diamylose krystallisierte nicht wie die Tetraamylose mit Krystallalkohol, sondern mit 2 Mol. Wasser.

0.3940 g Sbst. verloren bei 14 mm Druck und 100° über Phosphorpentoxyd 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 1.4158 g Sbst. verloren bei 14 mm Druck und 100° über Phosphorpentoxyd 0.1409 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (360.09). Ber. H<sub>2</sub>O 10.0. Gef. H<sub>2</sub>O 10.2, 9.95.

Da 1 Mol. Krystallalkohol einen Trockenverlust von 12.43 % ergeben hatte, schien diese Bestimmung nicht ausreichend. Doch ließ sich durch Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung der wasserhaltigen Substanz mit Sicherheit entscheiden, daß nicht 1 Molekül Alkohol, sondern 2 Moleküle Wasser angelagert waren.

0.0995 g Sbst.: 0.1460 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Ber. C 40.00, H 6.66.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(<sup>1</sup>). » » 45.38, » 7.03.

Gef. » 40.39, » 6.25.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

0.1482 g Sbst.: 0.2418 g CO<sub>2</sub>, 0.0821 g H<sub>2</sub>O. — 0.1719 g Sbst.: 0.2780 g CO<sub>2</sub>, 0.0957 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> (324.16). Ber. C 44.45, H 6.18.

Gef. » 44.50, 44.10, » 6.20, 6.21.

Die getrocknete Substanz bräunte sich bei 180°, war bei 262° noch unzersetzt und zersetzte sich gegen 300°.

Molekulargewichtsbestimmung. Die kryoskopische Bestimmung wurde in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt.

0.4580 g Sbst., gelöst in 20 ccm Wasser, gaben eine Depression von 0.115°.

(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. M 324. Gef. M 331.

Die optische Bestimmung wurde in Wasser, und da hier schwer ganz klare Lösungen zu erhalten waren, auch in 50-proz. Alkohol ausgeführt.

I. 0.0702 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in Wasser 11.0140 g.  $d^{24} = 1.0020^{\circ}$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht + 0.87° ± 0.02° (1-dm-Rohr). Mithin  $[\alpha]_D^{24} = +136.2^{\circ}$ .

II. 0.1784 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in 50-proz. Alkohol 17.2572 g.  $d^{24} = 0.9288^{\circ}$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht + 1.31° ± 0.01°. Mithin  $[\alpha]_D^{24} = 136.4^{\circ}$ .

III. 0.1080 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung in 50-proz. Alkohol 16.8360 g.  $d^{24} = 0.9271^{\circ}$ . Drehung bei 24° und Natriumlicht + 0.81° ± 0.01°. Mithin  $[\alpha]_D^{24} = +136.6^{\circ}$ .

Krystallmessung. Hr. Gebeimrat Liebisch war so liebenswürdig, die Krystalle der vier neuen Zucker messen zu lassen. Er hat damit Hrn. Dr. H. Schneiderhöhn beauftragt. Beiden Herren bin ich für ihr Entgegenkommen sehr zu Dank verpflichtet.

Dem Bericht des Hrn. Dr. Schneiderhöhn entnehme ich folgende Angaben:

#### Dextrin β.

Die Krystalle sind tafelförmig nach (100), von weiteren Flächen wurden ein Vertikalprisma (LKO), ein Orthodoma und ein Klinodoma beobachtet.

Spaltbarkeit nach (100) gut, nach (001) ziemlich gut, ebenso nach (010).

Brechungsindex nach der Einbettungsmethode von J. L. C. Schroeder van der Kolk: etwas höher als 1.505 (Cedernholzöl).

Doppelbrechend zweiachsig. Spaltblättchen: nach (100) und (001) gerade Auslöschung, keine Dispersion, mittlere Doppelbrechung, nach (010) schiefe Auslöschung von ungefähr  $46^\circ$ , starke Dispersion und geringe Doppelbrechung. Auf (010) tritt eine spitze, negative Bisectrix aus mit einem Achsenwinkel  $2E$ , der auf ungefähr  $50^\circ$  geschätzt wurde. Dispersion der optischen Achsen  $\rho < \nu$  sehr stark.

Die Substanz ist also monoklin, die Achsenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und bildet mit der  $c$ -Achse einen Winkel  $c:c$  von ungefähr  $46^\circ$ .

#### Dextrin $\alpha$ (Tetraamylose).

Zeigt denselben Brechungsindex wie  $\beta$ , auch öfters dieselben äußeren Umgrenzungen. Auch die Doppelbrechung ist von derselben Größenordnung. Dagegen ist jedes Individuum optisch inhomogen, indem es aus zahlreichen, ganz verschieden orientierten Teilstücken zusammengesetzt ist, die mit ganz unregelmäßigen Grenzen zusammenstoßen und fast stets selbst wieder undulös auslöschen.

Da die Krystalle schon beim Erwärmen um  $10-20^\circ$  Krystallwasser resp. Krystallalkohol verloren, war eine Bestimmung der Pyroelektrizität und damit eine Entscheidung, ob es sich um eine monokline Hemiedrie handelt, unmöglich.

#### Triamylose.

Die tafelförmigen, nicht sehr scharf ausgebildeten Krystalle sind von einem nach zwei parallelen Flächen vorherrschenden Doma und von schmalen Flächen mehrerer anderer Dome begrenzt. Eine pinakoidale Spaltbarkeit ist schwach ausgeprägt. Der mittlere Brechungsindex (nach der Einbettungsmethode) ist 1.51—1.52. Die Doppelbrechung ist ungefähr 0.01. Charakter positiv, Auslöschung auf allen Flächen gerade, System wahrscheinlich rhombisch.

#### Diamylose.

Die nicht scharf ausgeprägten nadelförmigen Krystalle sind begrenzt von den 3 Pinakoiden, einem Vertikalprisma und mehreren Domen. Sie spalten ziemlich gut nach den 3 Pinakoiden. Der mittlere Brechungsindex wurde nach der Einbettungsmethode zu annähernd 1.52 bestimmt.