

Ein analoges Verhalten gegen Bindon zeigt Diäthylanilin. Hier sind als die besten Bedingungen für die Bildung des grünen Kondensationsproduktes gefunden worden, wenn man Bindon, Diäthylanilin und Chlorzink zu gleichen Molekülen verschmilzt. Wendet man einen Überschuß von Diäthylanilin an, so entsteht eine braune amorphe Substanz, die der eben erwähnten Säure aus Dimethylanilin zu entsprechen scheint. Auch bei diesem letzteren führt ein Überschuß bei längerem Erhitzen zur Bildung der braunen Substanz.

#### Einwirkung von Diphenylamin auf Bindon.

Diphenylamin und Bindon reagieren in Eisessig nicht mit einander, und Diphenylamin unterscheidet sich hierin von andern sekundären Aminen, wie Äthylanilin. Dagegen verhält es sich wie Dimethylanilin, indem es beim Zusammenschmelzen mit Bindon und Chlorzink eine tiefgrüne Schmelze gibt, die sich in allen Punkten ebenso verhält. Nur ließ sich das grüne Produkt nicht in krystallisiertem Zustande gewinnen und deshalb nicht völlig rein darstellen. Die grüne alkoholische Lösung wird auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure braungelb, beim Verdünnen mit Wasser wieder grün, was auf ein hydrolysierbares salzsaures Salz zurückzuführen ist. Dagegen wirkt alkoholisches Kali in der Kälte nicht ein, erst beim Kochen entsteht eine braune Lösung, aus der beim Ansäuern eine braune amorphe Substanz ausfällt.

### **29. Wilhelm v. Kaufmann: Über die Reaktion der Stärke mit Formaldehyd und über die angeblichen diastatischen Eigenschaften des Formaldehyds.**

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für experimentelle Therapie, Chemische Abteilung, in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 16. November 1916.)

Nach neueren Angaben enthält Stärke Phosphor in organischer Bindung im Molekül. Zu Versuchen, künstlich größere Mengen von Phosphorsäure in Stärke mit Hilfe der Phosphorylierungsmethode von Neuberg<sup>1)</sup> einzuführen, war die Verwendung von Stärke-Modifikationen notwendig, welche löslicher als das natürliche Polysaccharid sind. Zu Vorversuchen nach dieser Richtung wurde unter anderem auch jene relativ lösliche Form herangezogen, welche bekanntermaßen durch die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke entsteht. Dabei wurden nun Beobachtungen gemacht, die so ziemlich in allen Punkten im Gegensatz zu den Angaben stehen, welche im Oktoberheft dieser Berichte

<sup>1)</sup> B. 43, 2060 [1910]; Bio. Z. 23, 515 [1910].

(1916, S. 2311) Gertrud Woker macht und zum Ausgangspunkt weitgehender Betrachtungen über die Theorie der Diastasewirkung nimmt.

Wenn auch die Autorin eine weitere Aufklärung dieses Gegenstandes noch in Aussicht stellt, so möchte ich doch meine zufälligen Erfahrungen auf diesem Gebiete bekannt geben, da sie zeigen, daß die experimentellen Grundlagen, auf die sich G. Woker stützt, unzulänglich und die daraus gezogenen, recht bestimmten Schlüsse irrig sind.

Als Ausgangspunkt ihrer Darlegungen dient der Verfasserin der Umstand, daß eine 1-proz. Stärkelösung durch Versetzen mit bestimmten Mengen Formaldehyd und  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen des Gemisches im Brutschrank bei 37° die Fähigkeit der Blaufärbung mit  $\frac{1}{50}$ -n. Jodlösung verlieren kann. Ordnet man dieses Experiment als Reihenversuch an, so bietet das Bild der mit Formaldehyd bebrüteten Stärkelösungen oberflächliche Ähnlichkeit in der Erscheinung, wie sie beim wirklichen diastatischen Stärkeabbau auftritt. Die Autorin hat aber völlig übersehen, daß bei den Konzentrationen an Formaldehyd, bei denen die Bläuung durch Jod ausbleibt, nicht ein Abbau der Stärke, sondern eine Reaktion mit dem Formaldehyd stattgefunden hat. Daß letzteres der Fall ist und keine Spaltung erfolgt, kann man in höchst einfacher Weise auf verschiedene Arten zeigen, z. B. indem man den Formaldehyd verdampft oder ihn durch Ammoniak in Hexamethylentetramin überführt, oder indem man die lockere Stärke-Formalin-Verbindung, die sich nicht mehr mit Jod bläut, mit verdünnter Säure in der Kälte oder gelinden Wärme zerlegt. In sämtlichen Fällen tritt ausnahmslos die Fähigkeit zur unverminderten Blaufärbung mit Jod wieder ein. Da durch alle diese Agenzien natürlich eine rückläufige Stärkesynthese nicht herbeigeführt werden kann, ergibt sich mit Sicherheit, daß nicht ein diastatischer Abbau, sondern die Entstehung einer reversiblen Verbindung beim Zusammenbringen von Stärke mit Formaldehyd vor sich geht.

Daß unter dem Einfluß verdünnter Säuren die Stärke-Formaldehydverbindung wieder glatt zerlegt wird, ist längst in der Literatur beschrieben.

V. Syniewski<sup>1)</sup>, der eine ausführliche Untersuchung über die Reaktion zwischen Formaldehyd und Stärke angestellt hat, schreibt darüber (l. c. S. 205): »Bei dieser Auflösung geht Formaldehyd mit Stärke eine Verbindung ein, und der Verlauf dieser Reaktion läßt sich mit Hilfe einer Jodlösung verfolgen. Anfangs färbt sich die Lösung mit Jod noch tiefblau, bald aber beginnt eine Farbenänderung

<sup>1)</sup> A. 324, 201 [1902]; C. 1902, II, 986 und 1248.

einzutreten; die Lösung färbt sich mit Jod nur mehr violett, dann rot, rotbraun, braun, und schließlich färbt sie sich mit Jod nicht mehr. Wenn man mit Wasser verdünnt oder mit Säure versetzt, so vollzieht sich die bereits beschriebene Hydrolyse<sup>1)</sup>, und die Färbungen mit Jod laufen dieselbe Farbenskala in entgegengesetzter Richtung durch. Aus der hydrolysierten Lösung kann das ursprüngliche Amylodextrin wieder gewonnen werden.\*

Auch eine Bestätigung dieser Angabe liegt bereits vor durch eine Untersuchung von A. Reichard<sup>2)</sup>.

In dem Auftreten der bekannten Farbennuancen sieht nun G. Woker eine wesentliche Stütze für die von ihr behauptete diastatische Hydrolyse. Die mitgeteilten experimentellen Befunde lehren jedoch, daß die verschiedenen Jodfärbungen keineswegs bestimmte Abbaustufen bezeichnen, sondern nur anzeigen, ob gewisse für die Jodfärbung erforderliche Gruppen noch frei oder durch Formaldehyd besetzt sind.

Dem Umstand gegenüber, daß man aus dem mit Formaldehyd behandelten, nicht mehr mit Jod sich bläuenden Stärke-Formalin-gemisch die Stärke durch einfache Entfernung des Formaldehyds regenerieren kann, sind die weiteren Angaben Wokers, die zur Stütze ihrer Annahme eines diastatischen Abbaues dienen sollen, gegenstandslos. Überdies sind sie auch nicht ganz richtig; insbesondere treffen die Ausführungen über die Moore-Hellersche Probe und die Reaktion mit Phénylhydrazin nicht zu, wie ich an anderer Stelle dartun werde.

Aus meinen Protokollen führe ich einige hier interessierende Daten an.

#### Reihenversuche mit verschiedenen Stärkesorten.

1. 1‰-Lösung von löslicher Stärke des Handels (Präparate von Kahlbaum aus dem Jahre 1913, 1914 und 1916) diente zu folgenden Versuchen.

In 10 Reagensgläser wurden je 2 ccm Stärkelösung gefüllt, und nun zum ersten 1 ccm 35-prozentige Formaldehydlösung (D. A. B. 5) zugesetzt und dann zu dem zweiten usw. stets 1 ccm Formaldehydlösung von der halben Konzentration der vorhergegangenen. Die Gemische wurden für eine halbe Stunde in den Brutschrank bei 37° gebracht, dann abgekühlt und mit 1/50-n. Jodlösung versetzt. Die Grenze lag zwischen Röhrchen 3 und 4. Setzte man nun zu dem durch das Jod nur schwachgelb gefärbten Inhalt der Reagensgläser 1—3 das gleiche Volumen 25-prozentiger Salzsäure, so tritt bei 2 und 3 sehr

<sup>1)</sup> nämlich der Formaldehyd-Stärkeverbindung.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. d. gesamte Brauwesen 31, 163 [1908]; C. 1908, I, 1834.

bald Blaufärbung ein, während dazu bei dem Röhrchen 1, das die höchste Konzentration an Formaldehyd enthielt, Kochen mit der Salzsäure und nachherige Abkühlung notwendig ist. Offenbar liegt das Gleichgewicht bei dieser hohen Konzentration an Formaldehyd stark zugunsten der Formalin-Stärkeverbindung; hat Woker die Verhältnisse doch so gewählt, daß auf 0.002 g  $C_6H_{10}O_5$  0.35 g oder bei der von ihr verwendeten Formalinlösung 0.38 g, d. h. die 190-fache Menge  $CH_2O$  kommt!

2. Mit 1‰-igen Stärkelösungen wurden weiter folgende Reihenversuche angesetzt.

In 10 Reagensgläsern wurden je 2 ccm Stärkelösung mit 1 ccm 35-prozentiger Formaldehydlösung, dann mit 0.9 ccm, 0.8 ccm und herab bis 0.1 ccm  $CH_2O$  versetzt. Durch entsprechende Zugabe von Wasser wurde stets das Volumen von 3 ccm hergestellt. Nach Aufbewahrung im Brutschrank, Abkühlung usw. lag schwankend mit den verschiedenen Stärkelösungen die Grenze zwischen Röhrchen 4 und 5 oder 5 und 6, gelegentlich auch zwischen 7 und 8. Durch Zusatz von 25-prozentiger Salzsäure oder Schwefelsäure kann man die Rückkehr der Blaufärbung durch Jod auch in der ungefärbten, stärker formaldehydhaltigen Probe leicht in der Weise, wie in Versuch 1 angegeben ist, bewirken. Das Gleiche gelingt durch Abdampfen des Reagensglas-Inhaltes in einem Schälchen auf dem Wasserbade unter mehrfacher Erneuerung des verdampften Wassers und zum Schluß durch Zugabe von Alkohol. Löst man dann die hinterbliebene Stärke im Wasser, so färbt sie sich wieder intensiv blau mit Jod. Ebenso kann man durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak zu den ungefärbt gebliebenen Reagensgläsern und Abdampfen, wobei der Formaldehyd in Hexamethylentetramin übergeht, die Wiederfärbbarkeit mit Jod erreichen.

Wenn wirklich der Formaldehyd spaltend wirkte, so sollte man erwarten, daß bei längerer oder stärkerer Einwirkung desselben die Hydrolyse der Stärke zunehmen würde. Aber auch das ist nicht der Fall. Versetzt man z. B. 100 ccm 1-prozentige Stärkelösung mit 50 ccm 35-prozentigem Formaldehyd und beläßt das Gemisch 4—14 Tage im Brutschrank, so stellt man zunächst ein Ausbleiben der Jodfärbung fest. Durch Zugabe von Säure, durch Verjagen des Formaldehyds oder Bindung desselben mittels Ammoniaks kann man auch hier glatt das Vorhandensein von unveränderter Stärke nachweisen. Ganz ebenso verhält sich ein Gemisch von 100 ccm 1-prozentiger Stärkelösung und 50 ccm Formalin D. A. B. 5, das am Energierückflußkühler 24 Stunden im Sieden erhalten war.

Auch das Drehungsvermögen einer solchen Lösung bleibt vollständig unverändert. Die 1-prozentige Lösung der verwendeten Stärke zeigt im 2-Dezimeterrohr ein Drehungsvermögen entsprechend + 2.85 % Glucose.

Wenn 50 ccm dieser Lösung nach 4-tägigem Stehen im Brutschrank mit der Hälfte ihres Volumens an 35-prozentigem Formalde-

hyd von diesem durch Abdampfen im Vakuum usw. befreit waren, so zeigte die wieder auf 50 ccm aufgefüllte Flüssigkeit das praktisch unveränderte Drehungsvermögen von  $+2.80^\circ$ . An der so behandelten Lösung wurde gleichzeitig festgestellt, daß auch gärfähiger Zucker nicht gebildet worden war. Denn die von Formaldehyd befreite Lösung geriet weder mit ober- noch untergäriger Hefe in Gärung, während eine Kontrolle unter Zusatz von Maltose zeigte, daß der gärungswidrige Formaldehyd völlig entfernt war. Eine mit Spuren Diastase wirklich verzuckerte 1-prozentige Stärkelösung wird von Hefe in kräftige Gärung versetzt.

### 30. Gerhard Grüttner und Erich Krause:

**Die Haftfestigkeit der Alkylgruppen am Bleiatom gegenüber der abspaltenden Wirkung von Halogen: Darstellung gemischter Bleialkyle mit 3 und 4 verschiedenen Radikalen.**

[V. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.]

[Aus dem Anorgan. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 21. November 1916.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> berichteten wir über gemischte Bleitetraalkyle mit 2 verschiedenen organischen Radikalen. Wir haben nunmehr die Einwirkung von Halogen auf diese Verbindungen untersucht, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Reaktion zu Alkylbleihalogeniden mit 2 verschiedenen organischen Radikalen führt, die als Ausgangsmaterial für die Darstellung von gemischten Bleitetraalkylen mit 3 und 4 verschiedenen Gruppen dienen sollten.

Wir haben uns bei unseren Untersuchungen zunächst auf die Bleialkyle mit primären, normalen und iso-Radikalen beschränkt. Über solche mit sekundären und ihr Verhalten gegen Halogene werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

Da sich in allen von uns untersuchten Fällen Chlor, Brom und Jod gleich verhielten, beschränken wir uns im Folgenden grundsätzlich auf die Beschreibung nur einer Reaktion.

Es erwies sich als unzumutbar, die bei der Behandlung von gemischten Bleitetraalkylen mit Brom bei  $-75^\circ$  entstandenen gemischten Trialkylbleibromide zwecks Feststellung ihres einheitlichen Charakters durch analytische Ermittlung ihrer Zusammensetzung in reinem Zustande zu isolieren, weil sie im Gegensatz zu den einfachen

<sup>1)</sup> B. 49, 1125, 1415, 1546 [1916].