camphon-semicarbazon vom Smp. 215° erhalten¹⁾. Dieses zeigt gemischt mit dem *Wallach'schen* *r*-Semicarbazon einen Smp. von 209°.

5,857 mgr Subst. gaben 1,07 cm³ N₂ (23°, 725 mm)
C₁₁H₁₉ON₃ Ber. N 20,09 Gef. N 20,10 %

Oxim. Beim Kochen des *r*-Pinocamphon-semicarbazons mit verdünnter Salzsäure im Destillierkolben geht das sofort entstehende Pinocamphon mit den Wasserdämpfen über. Es wird in Äther aufgenommen und nach dem Entfernen des Lösungsmittels mit der doppelten Menge Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumbicarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung gekocht. Nach Verdunsten des Alkohols wird das Oxim ölig abgeschieden und mit Äther ausgezogen. Der Ätherextrakt krystallisiert nach einigem Stehen und durch Abpressen auf Ton wird reines *r*-Pinocamphon-oxim vom Smp. 85° erhalten, das bei der Mischprobe mit dem *r*-Pinocamphon-oxim *Wallach's*²⁾ vom Smp. 86° keine Depression gibt.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Polysaccharide VIII³⁾.

Zur Kenntnis der Stärke und der Amylosen

von

P. Karrer, C. Nägeli, O. Hurwitz und A. Wälti.

(11. VII. 21.)

Kürzlich ist gezeigt worden, dass wir Stärke und Glykogen als polymere Formen des Maltose-anhydrids betrachten müssen, und dass diese Kohlehydrate somit analog wie die krystallisierten Amylosen aufgebaut sind³⁾. Einer der Gründe, welcher uns zu dieser Auffassung führte, war die Beobachtung, dass Stärke und Glykogen, gleich wie die Amylosen, durch Acetylbromid in Acetobrom-maltose übergehen.

¹⁾ Dieser Schmelzpunkt steht im Einklang mit dem von *Gildemeister* und *Köhler*, C. 1909, II. 2158, aus dem Ysopöl erhaltenen stark linksdrehenden Pinocamphon-semicarbazon vom Smp. 228°.

²⁾ A. 300, 288 (1898).

³⁾ VII. Mitteilung Helv. 4, 295 (1921).

Diese Reaktion haben wir seither in verschiedener Richtung eingehender untersucht; wir berichten zunächst hierüber.

Wir hatten früher schon erwähnt, dass absolut trockene Stärke mit ganz trockenem Acetylbromid keine Acetobrom-maltose ergibt, die gleichzeitige Anwesenheit von Spuren von Eisessig bzw. von Feuchtigkeit sind für das Gelingen der Reaktion notwendig; andernfalls entsteht aus der Stärke ein amorpher, in Äther schwer löslicher, bromhaltiger Körper mit geringem Bromgehalt (ca. 4% Brom), der mit Silbercarbonat amorphe Umsetzungsprodukte liefert. Über das Verhalten der scharf getrockneten α -Tetramylose gegenüber Eisessig-freiem Acetylbromid hatten wir uns nicht geäußert. Wir finden, dass dieses Verhalten demjenigen der Stärke durchaus analog ist; auch hier entsteht unter peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit keine Acetobrom-maltose, sondern ein bromhaltiges, amorphes Produkt, das dem aus Stärke gewonnenen sehr ähnlich ist. Schon Spuren von Eisessig, wie sie häufig in dem käuflichen Acetylbromid vorhanden sind, genügen aber, dass Acetylbromid α -Tetramylose in Acetobrom-maltose verwandelt. Die Ausbeute an Acetobrom-maltose ist dieselbe, wie wenn man statt der α -Tetramylose die gleiche Gewichtsmenge reine Maltose zum Umsatz verwendet hätte (80% der Theorie).

Das Verhalten der Naturstärke und der α -Tetramylose gegen Acetylbromid ist also ganz analog.

Bei den in den letzten Abhandlungen beschriebenen Aufspaltungen der α -Amylosen und der Stärke mit Acetylbromid hatten wir die Umsetzungen während des Winters in einer Kapelle ausgeführt, in der eine Temperatur von 5—10° gewesen sein mag. Wir haben seither beobachtet, dass bei höherer Temperatur (15—20°) neben Acetobrom-maltose meist eine kleine Menge Acetobrom-glucose sich bildet, die unter der Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoffs aus Maltose entsteht. Bei 0° bis +10° ist die gebildete Glucosemenge aber so gering, dass die Glucose nur noch mittelst des schwer löslichen Glucosazons nachgewiesen werden kann. Beim analogen Umsatz der reinen Maltose mit Acetylbromid liess sich fast genau dieselbe Menge Glucosazon isolieren (ca. 5% des angewandten Zuckers). *Wir empfehlen daher, den Umsatz der Stärke und der Amylosen mit Acetylbromid (und wenig Eisessig) bei 0° bis +10° auszuführen; nimmt man verhältnismässig viel Eisessig, z. B. 0,3 cm³ auf 15 cm³ Acetylbromid, so hält man die Reaktionstemperatur zweckmässig um 0°; mit wenig Eisessig (1—2 Tropfen) kann man mit der Reaktionstemperatur auf +10° steigen.*

Der Umsatz von lufttrockener, sog. löslicher Stärke¹⁾ mit Acetylbromid bei 0° hat uns ein weiteres bemerkenswertes Resultat gebracht: die Stärke geht unter diesen Umständen innert 24 Stunden ganz in Lösung; durch Aufarbeitung der letzteren haben wir soviel Heptacetylmaltose isoliert, als maximal entstehen würde, wenn statt Stärke die gleiche Menge Maltose zum Umsatz benutzt worden wäre. Damit ist nachgewiesen, dass 100 % Maltose in der Stärke vorgebildet sein müssen. Durch Fermente hat man allerdings schon lange eine quantitative Überführung der Stärke in Maltose bewirken können; doch wurde mit Recht betont, dass sich daraus nur mit Vorbehalt Folgerungen ziehen lassen; denn die Fermente sind nicht nur des Abbaus fähig, sie bauen auch auf. Der Nachweis von 100 % vorgebildeter Maltose in der Stärke mittelst Acetylbromid bei 0° besitzt einen höheren Grad von Beweiskraft für die Auffassung der Stärke als polymere Anhydromaltose. Damit ist ein neuer Beweis gegeben, dass in der Stärke eine glucosidisch verbundene Kette von Traubenzuckermolekeln nicht enthalten sein kann: Acetylbromid spaltet, wie wir früher schon ausführten, bei niedrigerer Temperatur glucosidische Bindungen nicht, bei Anwesenheit von Bromwasserstoff fast gar nicht. Aber selbst wenn es sie lösen könnte, so dürften aus einer längeren Traubenzuckerkette nicht 100 % Disaccharid entstehen, sondern, wie K. Freudenberg²⁾ kürzlich ausführte, nur ein nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu ermittelnder kleinerer Betrag.

Als wir bei einem Versuch acetylierte Stärke statt Naturstärke mit Acetylbromid trocken behandelten, machten wir die unerwartete Beobachtung, dass hierbei eine bromhaltige Verbindung überhaupt nicht entsteht; der Versuch beweist, dass die Öffnung des Anhydroringes der Stärkemolekel in Wirklichkeit nicht durch das Acetylbromid, sondern durch den bei der Acetylierung entstehenden Bromwasserstoff durchgeführt wird; der letztere kann sich selbstverständlich nur dann

¹⁾ Die „lösliche Stärke“ wurde nach dem Verfahren von Zulkowsky (B. 13, 1395 (1880); 23, 3295 (1890)) durch Erhitzen der Stärke in Glycerin auf 190° dargestellt. Diese lösliche Stärke könnte eine partiell entpolymerisierte Form der Naturstärke sein; wahrscheinlicher beruht das Löslichmachen aber nur auf einer Zertrümmerung der Stärkekristalle, wird doch die „lösliche“ Stärke nach dem Trocknen im Vakuum wieder schwer löslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Jod rein blau gefärbt und reduziert Fehling'sche Lösung nicht; sie enthält daher keinen Zucker. Die Umwandlung der Naturstärke in lösliche Stärke durch Erhitzen in Glycerin ist übrigens dieselbe Methode, mit der H. Pringsheim die krystallisierten Amylosen ineinander überführen konnte.

²⁾ B. 54, 770 (1921).

bilden, wenn unacetylierte Stärke zur Anwendung kommt. Das Acetyl-bromid wirkt nach der Sprengung der Anhydro-sauerstoffbrücke auf die entstandene Hydroxylgruppe acetylierend.

Jetzt erinnerten wir uns, dass auch die acetylierte Triamylose mit Acetylbromid keine Bromverbindung gegeben hatte¹⁾. Ihr Verhalten entspricht somit demjenigen der Acetylstärke. Es wurde dadurch notwendig, auch das Verhalten der nicht acetylierten β -Hexamylose gegenüber Acetylbromid zu prüfen, da man nach den Erfahrungen an der Stärke auch hier mit einem anderen Reaktionsverlauf als beim nicht acetylierten Produkt rechnen musste.

Das Ergebnis war überraschend. Die β -Hexamylose gibt, mit Acetylbromid ganz trocken aufbewahrt, wie die trockene Naturstärke einen bromhaltigen, amorphen Körper, der mit Silbercarbonat nicht in Heptacetyl-maltose übergeht und dem analogen, aus Stärke erhaltenen Produkt weitgehend gleicht; die Löslichkeit in Alkohol, in Äther ist annähernd dieselbe. Das Produkt aus Stärke zeigte folgende Daten:

Bromgehalt 3,4%; $[\alpha]_D$ in Chloroform = + 152°. Für die aus β -Hexamylose erhaltene Verbindung fanden wir: Bromgehalt = 4,0%; $[\alpha]_D$ in Chloroform = + 145,6°. Bei dem amorphen Zustand sind die Differenzen unbedeutend und es kann nicht entschieden werden, ob die Produkte identisch sind; wir begnügen uns, eine weitgehende Ähnlichkeit bei ihnen festzustellen. Auch ihr Umsatz mit Silbercarbonat in Äther führt zu sehr ähnlichen, amorphen, bromfreien Verbindungen, die analoge Löslichkeitsverhältnisse besitzen.

Acetylbromid und Eisessig führen, wie wiederholt erwähnt wurde, Stärke in Acetobrom-maltose über. Die β -Hexamylose verhält sich unter diesen Bedingungen ebenso. Wir haben aus ihr so viel Heptacetyl-maltose erhalten, als entstanden wäre, wenn wir dieselbe Menge reine Maltose angewandt hätten. Diese Beobachtung ist für die Beurteilung der Konstitution der β -Hexamylose wertvoll; sie beweist, dass auch die β -Hexamylose eine polymere Form eines Maltose-anhydrids ist und somit die β -Hexamylose eine zu den α -Amylosen isomere Polymerisationsstufe einer Anhydromaltose darstellt. Wie die Pringsheim'sche „Triamylose“, die aus der β -Hexamylose durch Essigsäure-anhydrid entsteht, aufzufassen ist, bedarf einer weiteren Untersuchung; es scheint schon jetzt sicher, dass in ihr ein normales Trisaccharid mit drei glucosidisch vereinigten Hexosen nicht vorliegen kann. Dagegen spricht nicht nur

¹⁾ Helv. 4, 266 (1921). Auf Seite 269 Zeile 11 ist infolge eines Versehens „ β -Hexamylose“ stehen geblieben; es muss dort wie auf Seite 266 heissen: acetylierte Triamylose.

die Überführung der β -Hexamylose in Maltose, sondern auch der Umstand, dass die β -Triamylose aus den α -Amylosen durch Erhitzen derselben in Lösungsmitteln entsteht.

Die Parallele zwischen den Eigenschaften der Amylosen und denjenigen der Stärke lässt sich weiter ziehen. Wird eine kalte, konzentrierte, wässrige Lösung der Tetramylose mit einigen Tropfen alkoholischer Jodlösung versetzt, so färbt sie sich intensiv violettblau; beim kurzen Erwärmen verschwindet die Farbe, um beim Erkalten zurückzukehren. Diese Jodreaktion erinnert somit sehr an diejenige der Stärke. Ein Unterschied ist allerdings da! Die blaue Farbe der Jodstärke ist auch bei Verdünnung beständig, während diejenige der Jod-tetramylose erst in ziemlich konzentrierter Lösung auftritt. Aber auch unter den Amylosen selbst sind Unterschiede im Verlauf der Jodreaktion zu beobachten.

Die Octamylose gibt mit Jod keine blaue Lösung, wohl aber blaue Nadeln des Jodadditionsproduktes, deren Farbe beim Erwärmen flieht, beim Erkalten von neuem zum Vorschein kommt. Die Analogie zwischen der Jodstärke-reaktion und derjenigen der α -Amylosen ist offensichtlich: es entstehen in allen Fällen unter geeigneten Bedingungen blaue oder violettblaue Additionsverbindungen, deren Farbe bei kurzem Erwärmen verschwindet, um beim Abkühlen erneut aufzutreten.

Es ist durch die Untersuchungen von *Lintner*¹⁾ und von *Asboth*²⁾ nachgewiesen worden, dass Stärke mit Barytwasser, Strontiumhydroxyd und Kalkwasser Niederschläge wechselnder Zusammensetzung liefert, die Additionsverbindungen der Stärke mit den Erdalkalihydroxyden sind. Aus den sog. Dextrinen und der löslichen Stärke erhält man analoge Produkte, die aber erst durch Zusatz von etwas Alkohol aus der wässrigen Lösung ausgeschieden werden. — Die Amylosen verhalten sich nach unseren Versuchen ähnlich: eine Lösung der Octamylose lässt auf Zusatz von Bariumhydroxyd einen weissen, amorphen Niederschlag der Additionsverbindung fallen, α -Tetramylose-baryt und β -Hexamylose-baryt fallen erst auf Zusatz von etwas Alkohol aus. Der Tetramylose-baryt enthält ungefähr (nicht genau) 1 Atom Barium auf den Rest $(C_{12}H_{20}O_{10})_4$, wenn die im experimentellen Teil beschriebenen Versuchsbedingungen innegehalten wurden. Wir hofften auf diesem Wege etwas über den Polymerisationsgrad der Stärke erfahren zu können; denn wenn jede Molekel des Polymerisationsproduktes ein Atom Barium binden würde, so müsste sich die Molekulargrösse der Amylosen und der Stärke

¹⁾ B. 21, Ref. 454 (1888).

²⁾ Ch. Z. 11, Rep. 147 (1887).

durch die Analyse der Barytverbindungen feststellen lassen. Leider schwankt aber die Zusammensetzung der Barytverbindungen etwas: sie ist abhängig von der Menge des zugesetzten Baryts, von der Menge des Lösungsmittels und dem zur Fällung dienenden Alkohol; der β -Hexamamylose-baryt enthielt, trotzdem die Hexamamylosemolekel grösser ist als diejenige der Tetramylose, ungefähr gleich viel Barium, wie der unter denselben Verhältnissen erzeugte Tetramylose-baryt. Aus diesen Gründen kann auch die Zusammensetzung des Stärke-baryts über den Polymerisationsgrad der Stärke nichts sicheres aussagen. Immerhin verdient hervorgehoben zu werden, dass die Analysen der Barytverbindungen aus Stärke und aus „löslicher Stärke“ ziemlich genau übereinstimmen mit denjenigen des α -Tetramylose-baryts und β -Hexamamylose-baryts, falls unter gleichen äusseren Bedingungen gearbeitet wurde, und auch die Löslichkeitsverhältnisse aller dieser Verbindungen waren ähnliche. Ich werde weiter unten auf diese Tatsachen zurückgreifen. Der Octamylose-baryt war schwerer löslich.

Die Destillation der Stärke im Vakuum gibt nach *A. Pictet*¹⁾ grössere Mengen Laevoglucosan; aus gewöhnlicher α -Glucose entsteht diese Verbindung höchstens spurenweise, aus Maltose in sehr geringer Menge¹⁾. Wir fanden, dass die α -Amylosen durch Destillation im Vakuum besonders gute Ausbeute an Laevoglucosan abgeben. Damit ist eine weitere Analogie zwischen ihnen und der Stärke geschaffen. Die β -Amylosen sind in dieser Richtung noch nicht geprüft.

Aus der Stärke lassen sich nach *Pfeiffer* und *Tollens*²⁾ mit Alkali-alkoholaten Stärke-kalium und Stärke-natrium bereiten. Die α -Amylosen verhalten sich nach unseren Beobachtungen ähnlich; sie liefern Kalium- und Natriumverbindungen, die wir weiter zu untersuchen beabsichtigen.

Bei dieser Gelegenheit machten wir die Beobachtung, dass die in Wasser äusserst schwer lösliche Octamylose und die schwer lösliche β -Hexamamylose sich in verdünnter Natronlauge spielend leicht lösen.

H. Pringsheim hat vor einigen Jahren³⁾ das Verhalten der Amylosen gegenüber verschiedenen Fermenten untersucht, und dabei u. a. festgestellt, dass weder Diastase *Kahlbaum* (Malz-diastase) noch Pankreasdiastase die Di-, Tri-, Tetra- und Hexamamylosen spalten kann. Mit einem käuflichen, nicht sehr wirksamen Malz-diastasepräparat konnten wir an der Di-, Tetra- und β -Hexamamylose dasselbe feststellen.

Als wir aber jetzt Pankreasdiastase (steril aufgefängenen, reinen, neutralisierten Pankreassaft des Hundes) auf die Amylosen einwirken liessen, beobachteten wir, dass die Diamylose und die α -Tetramylose

¹⁾ Helv. 4, 87 (1918).

²⁾ A. 210, 295 (1881).

³⁾ B. 46, 2974 (1913).

schon nach kurzer Zeit kräftig angegriffen und zu reduzierendem Zucker hydrolysiert wurden. β -Hexamylose und α -Octamylose wurden von unserem Diastasepräparat nicht angegriffen. Den reduzierenden Zucker haben wir noch nicht isoliert; doch kann nach dessen Eigenschaften kaum ein Zweifel bestehen, dass er Maltose ist. Diamylose, α -Tetramylose und Maltose haben nämlich fast genau dasselbe spez. Drehungsvermögen: Diamylose + 136,6°, α -Tetramylose + 138°, Maltose + 137,5°.

Wenn daher durch das diastatische Ferment des Pankreas aus Diamylose und α -Tetramylose die Maltose sich bildet, darf sich das Drehungsvermögen der Flüssigkeit nicht verändern; würde Glucose entstehen, müsste es stark fallen. In allen angesetzten Versuchen trat keine Änderung der Rotation ein, der neu entstandene Zucker muss daher Maltose sein.

Die Diastase des Pankreas hydrolysiert allerdings unter den bisher gewählten Reaktionsbedingungen weder die Diamylose noch die α -Tetramylose quantitativ. Die Reaktion blieb stehen, wenn ca. 10% Maltose gebildet waren. Worauf das beruht, soll noch genauer untersucht werden. Es ist vielleicht möglich, auf diesem Wege etwas mehr über das Wesen der diastatischen Wirkung zu erfahren.

Das was wir bisher als diastatische Wirkung bezeichneten, ist eigentlich eine Doppelwirkung: sie besteht erstens in einer Depolymerisation der Stärke und zweitens in der Hydrolyse der Anhydromaltose, die zur Maltose führt. Ob ein und dasselbe Ferment, oder, was uns fast wahrscheinlicher vorkommt, zwei verschiedene Fermente die beiden differenten Funktionen erfüllen, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Es wird sich empfehlen, zukünftig von einer depolymerisierenden und einer hydratisierenden Wirkung der Diastase zu sprechen.

Die Beobachtung, dass ein diastatisches Ferment die α -Tetramylose und den Grundkörper der Amylosen, die Diamylose wie die Stärke zur Maltose hydrolysiert, räumt das letzte Hindernis hinweg, das der Auffassung einer nahen Verwandtschaft zwischen Amylosen und Stärke noch im Wege gestanden hatte. Bei der grossen Spezifität der kohlenhydrat-spaltenden Fermente darf es als höchst unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass ein diastatisches Ferment die Diamylose hydrolysieren würde, wenn diese nicht der Grundkörper der Stärke wäre. Ein Beispiel für die grosse Spezifität der Diastase ist es, wenn diese die Diamylose und Tetramylose angreift, die nahe verwandten β -Hexamylose und α -Octamylose aber unberührt lässt; die Polymerisationsart der Anhydromaltose hat auf die Angreifbarkeit durch das diastatische Ferment einen entscheidenden Einfluss.

In dem Darm der Schnecken sind bekanntlich verschiedene kohlehydrat-spaltende Fermente vorhanden. Wir haben versucht, mit ihrer Hilfe die α -Tetramylose und die methylierten Stärken zu spalten, aber bisher ohne Erfolg.

Früher ist gezeigt worden, dass die acetylierten α -Amylosen, mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt, in Acetobrom-glucose verwandelt werden¹⁾. Es wurde damals die Frage aufgeworfen, ob diese Reaktion gestatten könne, Schlüsse über die Lage der Anhydro-sauerstoffbrücke in der Diamylose zu ziehen und es wurde hervorgehoben, dass dies nur der Fall wäre, wenn der Eisessig bei der Reaktion nicht acetylierend wirkt. Nun ist dies aber, wie neuere Versuche zeigten, wahrscheinlich der Fall. Denn auch acetyliertes Laevoglucosan, eine Anhydroglucose, gibt mit Eisessig-Bromwasserstoff Acetobrom-glucose; hier erfolgt bei der Sprengung der Anhydridbrücke somit zweifellos Acetylierung. — Die Frage, nach welchem anderen Kohlenstoffatom die vom Kohlenstoffatom 1 ausgehende Anhydro-sauerstoffbrücke der Diamylose führt, bleibt daher nach wie vor offen²⁾.

Die Erkenntnis, dass bei der Bildung der Reservestoffe Stärke und Glykogen die Maltose zuerst anhydriert und die entstandene Anhydromaltose polymerisiert wird, liess den Wunsch aufkommen, auch die energetischen Umsetzungen dieser Prozesse kennen zu lernen. Es wurden dazu die Verbrennungswärmen der Diamylose, α -Tetramylose, β -Hexamylose, α -Octamylose und des Laevoglucosans bestimmt, und die erhaltenen Werte mit der Verbrennungswärme der Stärke verglichen. Die Verbrennungswärmebestimmungen wurden in der Schweiz. Prüfungsanstalt für Brennstoffe unter Herrn Dir. Dr. *Schläpfer* von Herrn Dr. *Gschwind* ausgeführt, wofür wir beiden Herren bestens danken möchten.

Alle Substanzen wurden in der Bombe mit komprimiertem Sauerstoff verbrannt; die folgenden Werte sind die Verbrennungswärmen von je 1 gr Substanz in kleinen Calorien ausgedrückt:

für 1 gr Maltose	(wasserfrei) 3949 cal. ³⁾
für 1 gr Diamylose	(wasserfrei) 4235 cal.
für 1 gr α -Tetramylose	(wasserfrei) 4186 cal.
für 1 gr β -Hexamylose	(wasserfrei) 4165 cal.
für 1 gr α -Octamylose	(wasserfrei) 4610 cal.
für 1 gr Stärke	(wasserfrei) 4183 cal. ³⁾
für 1 gr Laevoglucosan	(wasserfrei) 4186 cal.

¹⁾ Helv. 4, 263 (1921).

²⁾ Meine früheren diesbezüglichen Ausführungen scheinen etwas missverstanden worden zu sein (vergl. B. 54, 1281 (1920) Fussnote 2 und Cellulosechemie II. No. 5 (1921)); ich habe die Frage, nach welchem Kohlenstoffatom die von 1 ausgehende Anhydrosauerstoffbrücke der Diamylose führt, immer ganz offen gelassen, und eine Formulierung als Glucosido-anhydroglucose nicht bevorzugt. P. K.

³⁾ Keller, Die Ernährung der landwirtschaftl. Nutztiere, 6. Aufl. Berlin 1921, S. 89, 90.

Aus diesen Zahlen ist folgendes zu schliessen: in der polymeren Reihe Diamylose, α -Tetramylose, β -Hexamylose¹⁾, α -Octamylose, nehmen die Verbrennungswärmen von der Diamylose zur Tetramylose und Hexamylose²⁾ wenig ab, nachher, zur Octamylose, sehr stark zu. Die Polymerisation verläuft somit zuerst sehr schwach exotherm, nachher stark endotherm. Graphisch lassen sich diese Verbrennungswärmen in folgender Weise darstellen:

Es kann aus dem Verlauf dieser Kurve vorausgesagt werden, dass eine höher polymere Form als die Octamylose in der Reihe der α -Amylosen sehr wahrscheinlich nicht existenzfähig sein wird oder wenigstens ausserordentlich unbeständig sein müsste, da sie mit Energie überladen wäre. *Die α -Octamylose ist von allen bekannten Kohlenhydraten dasjenige, das die höchste Verbrennungswärme besitzt.* Mit ihrer Natur als endotherme Verbindung stimmt unsere Beobachtung vortrefflich überein, dass sie bei der Gärung der Stärke durch den *Bazillus macerans* in etwas grösserer Menge entsteht, wenn die Gärung bei höherer Temperatur (47°) vor sich geht, während bei niedriger Temperatur (32°) ihre Menge geringer wird.

Aus den Verbrennungswärme-Kurven der Amylosen ist weiter zu entnehmen, dass die Stärke nicht eine höher polymere Form der α -Amylosen darstellen kann als es die α -Octamylose ist, denn die Ver-

¹⁾ An Stelle der leider nicht vorrätigen α -Hexamylose musste die β -Hexamylose verbrannt werden; doch dürften die beiden Hexamylosen nicht sehr verschiedene Verbrennungswärmen besitzen.

²⁾ Der Unterschied in den Verbrennungswärmen von α -Tetramylose und β -Hexamylose ist gering. Ausserdem ist zu bedenken, dass die beiden Amylosen verschiedenen Polymerisationsreihen angehören, und die α -Hexamylose sich in der Verbrennungswärme von der β -Hexamylose um eine Kleinigkeit unterscheiden könnte.

brennungswärme der Stärke, 4183 cal., ist fast genau gleich gross wie diejenige der α -Tetramylose und β -Hexamylose, während sie jedenfalls höher als diejenige der α -Octamylose sein müsste, wenn die Stärke die Fortsetzung dieser Polymerisationsreihe bilden würde. *Die Stärke stellt daher zweifellos ein Glied einer mit den α -Amylosen isomeren Polymerisationsreihe des Maltose-anhydrids dar¹⁾.*

Können wir nun über die Grösse des Polymerisationsgrades der Stärke aus den bestimmten Verbrennungswärmen Schlüsse ziehen? Mit Sicherheit wäre das dann möglich, wenn wir in der Polymerisationsreihe: Diamylose-Stärke, noch andere Glieder von bekanntem Polymerisationsgrad kennen würden. Da dies nicht der Fall ist, so müssen wir uns auf mehr oder weniger fest begründete Vermutungen beschränken. Wenn in der Polymerisationsreihe Diamylose—Stärke die Wärmetönungen ähnlich sind wie in der isomeren Polymerisationsreihe Diamylose— α -Tetramylose— α -Octamylose, so muss die Stärke den Polymerisationsgrad einer Tetramylose oder Hexamylose haben; ihre Verbrennungswärme liegt ungefähr gleich hoch wie die der α -Tetramylose und β -Hexamylose. Die Stärkemolekel wäre daher zu schreiben $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ oder $(C_{12}H_{20}O_{10})_3$. Ist diese Auffassung heute auch noch nicht streng zu beweisen, so gibt es doch keine experimentelle Beobachtung, die sich mit ihr nicht vereinen liesse; dagegen gibt es solche, die zu ihrer Unterstützung dienen können. Hier könnte man anführen, dass die Barytverbindungen der α -Tetramylose, der β -Hexamylose und der Stärke fast gleiche Zusammensetzung haben²⁾, während der Octamylose-baryt viel weniger Barium enthält und auch andere Löslichkeitsverhältnisse besitzt. Man könnte anführen die Molekulargewichtsbestimmungen der Methylostärken³⁾, die auf Molekulargewichte von 900—1200, somit auf die Formel $[C_{12}H_{16}O_{10}(CH_3)_4]_2$ oder $[C_{12}H_{16}O_{10}(CH_3)_4]_3$ hinweisen; man könnte endlich anführen die Molekulargewichtsbestimmung der „löslichen Stärke“ in Chloralhydrat, die von Beckmann und Maxim⁴⁾ ausgeführt worden ist und das Molekulargewicht $(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ ergeben hatte. Es ist wohl unnötig nochmals zu betonen, dass die Molekulargewichtsbestimmungen der Stärke in Wasser, die

¹⁾ Die β -Amylosen stehen, wie wir früher schon ausführten, der Stärke ferner; dies beweist 1. die braune Jodreaktion der β -Amylosen (Stärke und α -Amylosen blaue Jodreaktion), 2. die Indifferenz der β -Hexamylose gegen das diastatische Ferment des Pankreas (α -Diamylose und α -Tetramylose werden wie Stärke angegriffen). Vielleicht hat die den β -Hexamylosen zu Grunde liegende Anhydromaltose eine andere Lage des Anhydrosauerstoffringes als die Diamylose, was wir noch untersuchen wollen.

²⁾ Siehe oben.

³⁾ Helv. 4, 185 u. ff. (1921).

⁴⁾ B. 47, 2875 (1914).

vielfach ausgeführt worden sind, aus der Diskussion ausscheiden müssen, da die Stärke einen in Wasser unlöslichen, kolloiden Stoff darstellt. Jedenfalls kann heute mit Berechtigung die Ansicht vertreten werden, dass der Polymerisationsgrad der Stärke ein kleiner ist; ob in ihr eine di-, oder tri-polymere Anhydromaltose vorliegt, ist eine Frage von untergeordneter Bedeutung. Die Stärke ist ein Polymerisationsisomeres der Amylosen, etwas schwerer löslich als diese und auch etwas schwieriger depolymerisierbar. Durch Acetylbromid wird die Depolymerisation der Stärke und der Amylose allerdings gleich leicht vollzogen, in neutraler Lösung scheint sich die Stärke aber weniger leicht zu depolymerisieren; doch bedürfen diese Verhältnisse weiterer Klärung.

Aus den Verbrennungswärmen der einfacheren Zucker und der Stärke sind wir in der Lage, auch Schlüsse über die Konstitution der Stärke und ähnlicher Kohlenhydrate zu ziehen. Es ist bekannt, dass bei einer Reihe konstitutionell gleichgebauter Verbindungen, in welcher zwei aufeinanderfolgende Glieder sich um einen konstanten oder stetig ändernden Atombetrag voneinander unterscheiden, auch die Verbrennungswärmen dieser Regelmässigkeit mit grösster Konstanz folgen. In den homologen Reihen der aliphatischen Chemie, wo zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern die Differenz stets CH_2 ist, bleibt daher auch die Differenz der Verbrennungswärmen zweier sich folgenden n innerhalb der Versuchsfehler konstant, z. B.:¹⁾

	Verbrennungswärme pro Gramm-mol. in cal.	Differenz
CH_4	213,5	158,5 156 159 159 153
C_2H_6	372	
C_3H_8	528	
C_4H_{10}	687	
C_5H_{12}	846	
C_6H_{14}	999	
$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	170,6	155,1 154,3 156,0 157,0
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	325,7	
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$	480	
$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	636	
$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$	793	

¹⁾ Aus *Landolt-Börnstein*.

Kleinere Differenzen in der Konstitution, wie Verzweigung der Kohlenstoffkette, haben auf die Verbrennungswärmen nur geringen Einfluss.

Für die einfacheren Zucker sind die Verbrennungswärmen wiederholt bestimmt worden¹⁾. Dabei hat sich ergeben, dass die Hexosen alle unter sich sehr ähnliche Verbrennungswärmen besitzen; die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode; der Mittelwert der Verbrennungswärme für 1 gr Glucose in kleinen Calorien beträgt 3743 cal.

Für 1 gr Rohrzucker fand man 3955 cal., für 1 gr Milchzucker 3952, für 1 gr Maltose 3949 cal. Also auch hier scheinen die konstitutionellen Einflüsse unbedeutend und die Elementarzusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ allein massgebend. Der Mittelwert mag 3953 cal. sein für 1 gr eines Zuckers der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Wenn nun eine Reihe von Polysacchariden zusammengestellt würde, in der alle Glieder aus glucosidisch vereinigten Glucosemolekeln bestehen und in der je zwei sich folgende Glieder durch den Mehr- bzw. Minder-Gehalt einer Monosaccharidmolekel sich unterscheiden, so muss sich für jedes Glied der Reihe auf Grund seiner prozentualen Zusammensetzung die Verbrennungswärme voraus berechnen lassen, ähnlich wie in einer homologen Reihe.

Im folgenden sei eine solche Reihe aufgeschrieben:

Wir wollen uns nun einen Augenblick vorstellen, es würde uns oder dem Pflanzenorganismus möglich sein, synthetisch aus jedem Glied dieser Reihe durch Kondensation mit einer neuen Glucosemolekel das nächsthöhere Glied aufzubauen; dann müsste bei jeder dieser Kondensationen eine Molekel H_2O austreten. Diese Wassermenge repräsentiert, prozentual auf die ganze Zuckermolekel berechnet, einen umso kleineren Betrag, je grösser die Zuckermolekel ist. Es soll im folgenden ausgerechnet werden, wie gross die austretende Wassermenge bei der Bildung des betreffenden Zuckers aus den Monosacchariden, *aber immer berechnet auf 12 Kohlenstoffatome* (2 Glucosereste), wäre. Es ergibt sich

¹⁾ Wir entnehmen die folgenden Verbrennungswärmen der neuesten Auflage von *Landolt-Börnsteins physikal.-chem. Tabellen*, sowie *Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate*, 3. Aufl., S. 89.

	1. Glied	2. Glied	3. Glied	5. Glied
Wasseraustritt auf 12 C-Atome	$2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 1 Mol. H_2O	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ $1\frac{1}{3} \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{26}$ $\frac{8}{5} \text{ H}_2\text{O}$
	10. Glied	20. Glied	∞ Glied	
Wasseraustritt auf 12 C-Atome	$\text{C}_{60}\text{H}_{102}\text{O}_{51}$ $\frac{9}{5} \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{120}\text{H}_{202}\text{O}_{101}$ $19\frac{1}{10} \text{ H}_2\text{O}$	$\text{C}_{\infty}\text{H}_{\infty}\text{O}_{\infty}$ 2 H_2O	

Würden somit eine unendliche Anzahl von Glucosemolekeln glucosidisch miteinander verbunden sein, so wären dabei auf je 2 Glucosereste (12 C-Atome) 2 Mol. H_2O ausgetreten.

Nun ist experimentell festgestellt, welches die Verbrennungswärmen von 1 gr $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Glucose) und 1 gr $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (z. B. Maltose) sind. Sie betragen 3743 bzw. 3953 cal. Beim Austritt von 1 Mol. H_2O auf 12 Kohlenstoffatome nimmt die Verbrennungswärme somit um 210 cal. zu. Für das 3. Glied der oben stehenden Reihe, in dem $1\frac{1}{3} \text{ H}_2\text{O}$ auf 12 C ausgetreten sind, müsste daher die Verbrennungswärmezunahme für 1 gr $1\frac{1}{3} \times 210 \text{ cal.} = 280 \text{ cal.}$ sein. Die Verbrennungswärme des Trisaccharids Raffinose ist schon vor längerer Zeit bestimmt worden; sie beträgt 4021 cal., gegenüber der Glucose (3743 cal.) somit eine Zunahme von 278 cal., was mit unserer Vorausberechnung vorzüglich übereinstimmt. Verbrennungswärmen von Tetrasacchariden sind noch nicht ermittelt, wir behalten uns vor, dies zu tun. Wenn die Verbrennungswärmen in der ansteigenden Saccharidreihe mit derselben Regelmässigkeit wachsen, wie in den unteren Gliedern — und es ist kaum ein Grund, daran zu zweifeln — so ist es nicht schwer, für jedes einzelne Glied die Verbrennungswärme voraus zu berechnen. Diese beträgt für

1 gr $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21}$	4058 cal.
1 gr $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_{26}$	4079 cal.
1 gr $\text{C}_{60}\text{H}_{102}\text{O}_{51}$	4121 cal.
1 gr $\text{C}_{120}\text{H}_{202}\text{O}_{101}$	4142 cal.
1 gr $\text{C}_{\infty}\text{H}_{\infty}\text{O}_{\infty}$	4163 cal.

Nun hat aber die Stärke eine Verbrennungswärme, die pro 1 gr ca. 4183 cal. beträgt. Es müsste also, wenn dieses Kohlenhydrat aus einer Kette glucosidisch vereiniger Zuckermolekeln bestehen würde, diese Kette unendlich lang sein, damit ihre Verbrennungswärme auch nur annähernd an 4183 cal. reichen könnte. Bei einer Kette von 10 Glucosemolekeln bliebe die Verbrennungswärme um 60 cal., bei einer 20iger Kette um 40 cal. hinter der Wirklichkeit zurück!

Da aber heute im Ernst wohl niemand mehr die Auffassung vertreten kann, dass die Kette der glucosidisch vereinigten Traubenzuckermolekeln in der Stärke annähernd unendlich lang ist, so würde unsere oben stehende Berechnung der Verbrennungswärmen überhaupt jede Kettenformel ausschliessen — immer vorausgesetzt, dass auch bei sehr langen Ketten die Verbrennungswärmen regelmässig ansteigen.

Dagegen stimmt nun die Verbrennungswärme für 1 gr Stärke vortrefflich mit den Verbrennungswärmen von 1 gr Laevoglucosan, 1 gr Tetramylose und 1 gr Hexamylose überein, und sie ist nur wenig geringer als diejenige von 1 gr Diamylose.

Verbrennungswärme 1 gr Laevoglucosan	4186 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Tetramylose	4186 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Hexamylose	4165 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Stärke	4183 cal.
Verbrennungswärme 1 gr Diamylose	4235 cal.

Alle diese Kohlenhydrate haben die empirische Formel ($C_6H_{10}O_5$) und sind Anhydride von Zuckern.

Ihre Verbrennungswärme ist etwas grösser als die für eine unendlich lange Zuckerkette oben berechnete, trotzdem auch ein solches Polysaccharid praktisch der Formel ($C_6H_{10}O_5$) x entspräche. Es hängt dies mit der Anhydro-sauerstoffbrücke in jenen Anhydrozuckern zusammen, deren Aufrichtung zweifellos einen gewissen Energiebetrag bedarf und festlegt.

Wir wollen nicht unterlassen, in diesem Zusammenhang anzuführen, dass auch die Verbrennungswärme der Cellulose, die gleich gross ist wie diejenige der Stärke (4180 cal.), aus ähnlichen Gründen, wie sie oben für die Stärke entwickelt wurden, gegen die Kettenformel der Cellulose und für die Anhydridformel spricht. Wir sehen darin die erste bekannt gewordene, über blosse Spekulation hinausgehende Beobachtung, welche auf eine Anhydroformel der Cellulose hinweist. —

Bei der Bildung der Reservestoffe Stärke und Glykogen muss vom Organismus die grösste Arbeit bei der Synthese der Maltose und des Maltose-anhydrids geleistet werden; dies geht aus den Verbrennungswärmen klar hervor. Diese Arbeit fällt in diejenige Periode des Pflanzen- bzw. des Tierlebens, in der die Ernährung reichlich oder überreichlich ist. Beim Abbau der Reservekohlenhydrate wird Energie zurückgewonnen. Die Stärke- und Glykogenbildung bedeutet daher nicht nur eine Stoffspeicherung, sondern auch eine Energiespeicherung.

Die Mittel zu der vorliegenden Untersuchung sind uns von der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ bewilligt worden, der wir hierfür unseren verbindlichsten Dank aussprechen möchten.

Experimenteller Teil.

Die Behandlung der Stärke und der Amylosen mit Essigsäure-freiem Acetylbromid.

1. 1 gr β -Hexamylose wird mit 10 gr Essigsäure-freiem Acetylbromid in einem ganz trockenen, mit eingeschliffenem Kühler und Calciumchloridrohr versehenen Kolben fünf Tage bei 0° aufbewahrt. Es entwickelt sich hierbei viel Bromwasserstoff und die β -Hexamylose geht ganz in Lösung. Wir gossen jetzt auf Eis, wobei ein amorpher, bromhaltiger, weisser Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde mit Wasser säurefrei gewaschen, hierauf mit Äther, in dem er sich nicht sehr schnell löst, aufgenommen und aus der getrockneten Ätherlösung durch Ligroin wieder ausgefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd führten wir eine Brombestimmung und Polarisation aus:

0,1165 gr Subst. gaben 0,0112 gr AgBr

0,1130 gr Subst. in Chloroform (Gewicht der Lösung 18,72 gr) gaben

$$\alpha_D^{22} = + 1,305^\circ \quad d = 1,49$$

Somit Bromgehalt 4,0%

$$[\alpha]_D^{22} = \frac{1,305 \times 100}{1 \times 1,49 \times 0,6036} = + 145,1^\circ.$$

Wurde diese Verbindung in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Silbercarbonat geschüttelt, so fiel keine Heptacetyl-maltose aus¹⁾. Die vom Silbercarbonat abfiltrierte Ätherlösung hinterliess beim Verdunsten einen farblosen, amorphen, bromfreien Körper.

2. 1 gr β -Hexamylose wurde mit 10 gr Acetylbromid unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluss (eingeschliffener Kühler, Calciumchloridrohr, Eisessig-freies Acetylbromid) drei Tage bei +10° aufgehoben. Dann goss man auf Eis, wobei ein ganz ähnliches Produkt wie das in Beispiele 1 beschriebene, ausfiel. Man löste es in Äther, schüttelte die Ätherlösung mit Silbercarbonat: es entstand keine Spur Heptacetyl-maltose. Die vom Silberniederschlag abfiltrierte Lösung hinterliess beim Eindunsten eine amorphe weisse Masse.

3. 1 gr α -Tetramylose wurde mit 10 gr Essigsäure-freiem Acetylbromid genau nach der Vorschrift des Beispiels 2 behandelt. Auch die Aufarbeitung war dieselbe. Wir konnten keine Heptacetyl-maltose nachweisen; die entstandenen Produkte hatten ähnliche Eigenschaften wie diejenigen der Beispiele 1 und 2.

¹⁾ B. 43, 2524 (1910).

4. 1 gr bei 100° im Vakuum getrocknete Stärke wird mit 10 gr Acetylbromid unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Eisessig vier Tage bei 0°, hierauf einige Stunden bei +5 bis +10° aufgehoben. Dabei war noch nicht vollkommene Lösung eingetreten. Wir nutschten vom Ungelösten ab und gossen das Filtrat in Eiswasser. Hierbei fiel ein weisser, amorpher, bromhaltiger Körper aus, der ganz ähnlich aussah wie die analogen Produkte der Beispiele 1—3. Wie diese löste er sich in Äther ziemlich schwer und konnte daraus durch Ligroin wieder ausgefällt werden. Nach diesem Umlösen haben wir die Verbindung im Vakuum bei 30° getrocknet und von ihr Brombestimmung und Polarisations ausgeführt:

0,0514 gr Subst. gaben 0,0041 gr AgBr Br = 3,4 %

0,0888 gr Subst. in Chloroform gaben $\alpha_D^{20} = + 1,08^\circ$ (Gewicht der Lösung 18,56 gr) ($d = 1,49$)

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1,08 \times 100}{1 \times 1,49 \times 0,4784} = + 151,5^\circ.$$

Diese Eigenschaften sind somit sehr ähnlich denjenigen des aus β -Hexamylose auf dieselbe Art gewonnenen Körpers. (Beispiel 1.)

Wurde diese Bromverbindung in Ätherlösung mit Silbercarbonat umgesetzt, so bildete sich keine Heptacetyl-maltose; dafür ein in Äther lösliches, amorphes, bromfreies Produkt wie in den Beispielen 1—3.

Die Behandlung der Stärke und der Amylosen mit Acetylbromid und wenig Eisessig.

5. Nach *E. Fischer*¹⁾ entsteht bei der Behandlung reiner Maltose mit Acetylbromid Acetobrom-maltose in einer maximalen Ausbeute von 80%. Hieraus kann mit Silbercarbonat Heptacetyl-maltose gewonnen werden, maximal $\frac{1}{3}$ der Gewichtsmenge der angewandten Acetobrom-maltose.

Wir haben diesen, von *E. Fischer* beschriebenen Versuch wiederholt, speziell um die Ausbeuten der entstehenden Produkte zu kontrollieren.

1 gr Maltose wurde mit 10 gr Acetylbromid 24 Stunden bei 0° aufbewahrt; dann gossen wir die Flüssigkeit auf Eis, lösten die ausgefallene, rohe Acetobrom-maltose in Äther und schüttelten die Ätherlösung mit Silbercarbonat. Dabei schied sich die Heptacetyl-maltose bald ab. Sie wurde, zusammen mit dem Silbercarbonat, abgenutscht

¹⁾ B. 43, 2524 (1910).

und durch Auskochen mit Chloroform den Silberrückständen entzogen. Die Chloroformlösung hinterliess beim Eindunsten 0,6 gr Heptacetyl-maltose.

Da aus 1 gr Maltose theoretisch 2 gr Acetobrom-maltose entstehen könnten, die wirklich erhaltliche Menge, 80%, also 1,6 gr beträgt, so sind die daraus erhaltenen 0,6 gr Heptacetyl-maltose fast genau $\frac{1}{3}$ der entstandenen Acetobrom-maltose; unsere Ausbeuten sind also die nämlichen wie die von *E. Fischer* angegebenen.

Die von der Heptacetyl-maltose und dem Silberniederschlag abgetrennte Ätherlösung haben wir eingedunstet, den klebrigen Rückstand in verdünnter Natronlauge aufgenommen und zur Verseifung der Acetylreste die alkoholische Lösung zwei Stunden stehen lassen; wurde hierauf mit Essigsäure schwach angesäuert und die Lösung mit Phenylhydrazin erhitzt, so liessen sich 0,1 gr Glucosazon isolieren.

6. 1 gr α -Tetramylose wurde mit 10 gr Acetyl bromid in einem Erlenmeyer-Kölbchen, das mit Kork und Calciumchloridrohr verschlossen war, 28 Stunden bei $+10^{\circ}$ aufgehoben. Neben dem Kork konnten Spuren von Feuchtigkeit eindringen. Die Aufarbeitung geschah genau wie in Beispiel 5. Wir isolierten 0,5 gr reine Heptacetyl-maltose und 0,1 gr Glucosazon.

7. 1 gr β -Hexamylose wurde mit 10 gr Acetyl bromid und 6 Tropfen Eisessig 24 Stunden bei 0° in einem mit eingeschliffenem Kühler und Calciumchloridrohr versehenen Kolben stehen gelassen. Die Aufarbeitung der klaren Lösung erfolgte wie in Beispiel 5. Wir isolierten 0,5 gr Heptacetyl-maltose und 0,15 gr Glucosazon.

8. 3 gr „lösliche“, lufttrockene Stärke, die ein Trockengewicht von 1,9 gr hatten, wurden unter guter Kühlung in 15 cm³ Acetyl bromid allmählich eingetragen und die Mischung 24 Stunden in Eis stehen gelassen (Calciumchloridrohr aufsetzen!) Die klar gewordene Lösung wurde nach Beispiel 5 aufgearbeitet, dabei erhielt man 1,0 gr Heptacetyl-maltose; das ist die maximale Menge, die entstehen konnte, wenn die 1,9 gr benutzte Stärke ganz aus Maltose-resten zusammengesetzt sind.

9. 1,5 gr lösliche Stärke mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 15% wurden mit 16 cm³ Acetyl bromid 39 Stunden bei 0° aufbewahrt und die klare Lösung hierauf nach der Vorschrift von Beispiel 5 aufgearbeitet. Wir isolierten 0,65 gr reine Heptacetyl-maltose, somit genau die Maximalmenge, die entstehen konnte.

Barytverbindungen der Stärke und der Amylosen.

Im Jahre 1887 schlug *Asboth*¹⁾ vor, die Stärke quantitativ durch Fällung mit Baryt zu bestimmen. Diese Methode lieferte jedoch keine befriedigende Resultate, sie konnte daher mit der bestehenden Bestimmungsart der Stärke nach *Sachsse* (Inversion durch Salzsäure) nicht konkurrieren.

Das Versagen dieser Methode veranlasste *C. J. Lintner*²⁾, das Verhalten von Stärke gegenüber alkalischen Erden zu prüfen. Er fand, dass die Zusammensetzung der Barytstärke-Niederschläge sowohl von den Mengenverhältnissen, in denen man Baryt auf Stärke wirken liess, als auch von den angewandten Konzentrationen abhängig ist. Im Maximum werden 12,36 T. BaO gebunden, was angenähert der Formel $(C_6H_{10}O_5)_8BaO$ entspricht.

Wir haben folgende Barytverbindungen hergestellt:

α -Tetramylose-baryt. 1 gr aus Wasser umkrystallisiertes Bariumhydroxyd $(Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O)$ wurde in 12 cm³ ausgekochtem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von 1 gr α -Tetramylose in 12 cm³ Wasser vereinigt. Eine geringe Trübung wurde abfiltriert. Als wir jetzt 12 cm³ Alkohol hinzusetzten, fiel ein dicker, weisser Niederschlag aus, der abgenutscht, mit verdünntem Alkohol (1:1), hierauf mit Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° zeigte die Barytverbindung die folgende Zusammensetzung:

0,1326 gr Subst. gaben 0,0409 gr BaSO₄
 0,010978 gr Subst. gaben 0,012766 gr CO₂ und 0,005438 gr H₂O
 0,010790 gr Subst. gaben 0,012877 gr CO₂ und 0,004296 gr H₂O
 Gef. C 31,72; 32,56   H 5,54; 4,45   Ba 18,15 %

Bei einem zweiten, analog hergestellten Präparat fanden wir:

0,2533 gr Subst. gaben 0,0776 gr BaSO₄
 0,2873 gr Subst. gaben 0,0886 gr BaSO₄
 0,005970 gr Subst. gaben 0,006197 gr CO₂ und 0,00266 gr H₂O
 0,00691 gr Subst. gaben 0,00734 gr CO₂ und 0,00315 gr H₂O
 Gef. C 28,32; 28,98   H 4,99; 5,10   Ba 18,03; 17,73 %

Der einmal ausgefällte und getrocknete α -Tetramylose-baryt ist in Wasser nicht sehr leicht löslich.

¹⁾ Ch. Z. 11, Rep. 147 (1887).

²⁾ Z. ang. Ch. 1888, 232; B. 21, Ref. 454 (1888).

Zur Darstellung eines dritten Präparates wurde das relative Verhältnis von α -Amylose und Bariumhydroxyd verändert: man löste 1,0 gr α -Tetramylose in 10 cm³ Wasser, fügte eine Lösung von 0,507 gr krystallisiertem Bariumhydroxyd in 10 cm³ Wasser hinzu und fällte mit 10 cm³ Alkohol. Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 80° im Vakuum ergab die Analyse:

0,1962 gr Subst. gaben 0,0526 gr BaSO₄
 0,010132 gr Subst. gaben 0,012693 gr CO₂ und 0,004463 gr H₂O
 0,008822 gr Subst. gaben 0,010943 gr CO₂ und 0,004261 gr H₂O
 Gef. C 34,18; 33,84   H 4,92; 5,40   Ba 15,78 %

Die Analysen stimmen ungefähr auf die Formel (C₆H₁₀O₅)₄BaO · 3H₂O, die folgende Werte erfordert:

C 33,66   H 5,42   Ba 16,05 %

β -Hexamylose-baryt. 0,3 gr β -Hexamylose wurden in 4 cm³ Wasser, 0,3 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd in 3 cm³ ausgekochtem Wasser gelöst, beide Lösungen filtriert und vereinigt. Ohne Berücksichtigung der auftretenden Trübung wurde die Barytverbindung mit 5 cm³ Alkohol ausgefällt. Abgenutscht, mit verdünntem Alkohol (1:1), dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen, stellt sie ein lockeres, weisses, im Wasser mässig lösliches Pulver dar.

Zur Analyse wurde 1½ Stunden bei 80° im Vakuum getrocknet.

0,1104 gr Subst. gaben 0,0339 gr BaSO₄
 0,006434 gr Subst. gaben 0,006641 gr CO₂ und 0,002899 gr H₂O
 0,005593 gr Subst. gaben 0,005920 gr CO₂ und 0,002561 gr H₂O
 Gef. C 28,16; 28,88   H 5,04; 5,12   Ba 18,07 %

α -Octamylose-baryt. 0,39 gr Octamylose wurden in ca. 40 cm³ Wasser, 0,34 gr Ba(OH)₂ · 8 · H₂O in ca. 10 cm³ ausgekochtem Wasser gelöst, beide Lösungen filtriert und dann vereinigt. Der weisse Niederschlag der Barytverbindung setzt sich innerhalb einer Viertelstunde ab; er wird unter Ausschluss von Luftkohlendioxyd abgenutscht, mit verdünntem Alkohol (1:1), Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuumexsiccator aufbewahrt.

Zur Analyse trocknete man 1½ Stunde bei 80° im Vakuum.

0,1175 gr Subst. gaben 0,0138 gr BaSO₄
 0,008610 gr Subst. gaben 0,012787 gr CO₂ und 0,00505 gr H₂O
 0,008047 gr Subst. gaben 0,011984 gr CO₂ und 0,004919 gr H₂O
 Gef. C 40,52; 40,63   H 6,56; 6,84   Ba 6,91 %

Für eine Formel (C₁₂H₂₀O₁₀)₄BaO würde sich berechnen

C 39,5   H 6,1   Ba 9,4 %

Der Barytgehalt des Präparates ist bemerkenswert klein.

Barytverbindung aus löslicher Stärke. 1,5 gr sog. lösliche Stärke (nach *Zulkowsky*) und 1,5 gr krystallisiertes Bariumhydroxyd wurden in je 15 cm³ heissem, ausgekochtem Wasser gelöst und die klaren kalten Lösungen vereinigt. Die Barytverbindung fällt grösstenteils aus; sie wurde nach einigem Stehen abgesaugt, mit verdünntem Alkohol (1:1), hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,3834 gr Subst. gaben 0,1161 gr BaSO₄
 0,006256 gr Subst. gaben 0,007074 gr CO₂ und 0,003011 gr H₂O
 0,013946 gr Subst. gaben 0,016007 gr CO₂ und 0,006768 gr H₂O
 Gef. C 30,85; 31,57 H 5,39; 5,43 Ba 17,82 %

Barytverbindung der Naturstärke. 1 gr Maisstärke wurde in 100 cm³ Wasser im Autoklaven bei 130° gelöst und die erkaltete Lösung mit einer solchen von 1 gr kryst. Bariumhydroxyd in 100 cm³ Wasser vereinigt. Auf Zusatz von 200 cm³ Alkohol fiel ein weisser Niederschlag aus, der abgenutscht und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

Nach der Vakuumentrocknung zeigte er folgende Zusammensetzung:

0,2138 gr Subst. gaben 0,0547 gr BaSO₄
 0,013426 gr Subst. gaben 0,01572 gr CO₂ und 0,006575 gr H₂O
 0,008359 gr Subst. gaben 0,009903 gr CO₂ und 0,004008 gr H₂O
 Gef. C 31,94; 32,32 H 5,48; 5,37 Ba 15,06 %

Die Analysenresultate der aus den Amylosen einerseits, aus der Stärke andererseits unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Barytverbindungen ergeben eine verhältnismässig ähnliche Zusammensetzung für die Barytverbindungen der α -Tetramylose, β -Hexamylose, der Stärke und der sog. löslichen Stärke, während der α -Octamylose-baryt in der Zusammensetzung wesentlich abweicht:

Tetramylose-baryt:	1.	C 31,72; 32,56	H 5,54; 4,45	Ba 18,15 %
	2.	„ 28,32; 28,98	„ 4,99; 5,10	„ 18,03; 17,73 %
	3.	„ 34,18; 33,84	„ 4,92; 5,40	„ 15,78 %
β -Hexamylose-baryt:	„	28,16; 28,88	„ 5,04; 5,12	„ 18,07 %
„lösliche Stärke“-baryt:	„	30,85; 31,51	„ 5,39; 5,43	„ 17,82 %
Stärke-baryt:	„	31,94; 32,32	„ 5,48; 5,37	„ 15,06 %
Octamylose-baryt:	„	40,52; 40,63	„ 6,56; 6,84	„ 6,91 %

Methylierung verschiedener Stärkearten.

Wir beschreiben im folgenden Methylostärkepräparate, die durch Methylierung von Weizenstärke, Reisstärke und Maisstärke gewonnen wurden. Zur Methylierung dienten Dimethylsulfat und Barytwasser; wir arbeiteten in genau derselben Weise wie *P. Karrer* und *C. Nägeli*

bei der Methylierung der Kartoffelstärke¹⁾ mit Dimethylsulfat und Bariumhydroxyd.

Methylierte Weizenstärke. Das Präparat war ziemlich stark aschehaltig, die gefundenen Analysenwerte sind daher etwas zu niedrig.

0,15529 gr Subst. gaben 0,00418 gr Asche; Asche 2,6 %

0,00471 gr Subst. gaben 0,00898 gr AgJ (Methoxylbest.); OCH_3 25,2 %

0,5177 gr Subst. gaben in 15 gr H_2O eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,060°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{1850 \times 0,5177}{0,060 \times 15} = 1060$$

Polarisation in Wasser (5 cm-Rohr):

$$[\alpha]_D = \frac{+1,58 \times 9,1868}{0,5 \times 1 \times 0,1605} = +181^\circ$$

Methylierte Reisstärke.

0,1142 gr Subst. gaben 0,0003 gr Asche; Asche 0,2 %

0,00488 gr Subst. gaben 0,01162 gr AgJ (Methoxylbest.); OCH_3 31,46 %

0,4791 gr Subst. zeigten in 15 gr H_2O eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,070°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{1850 \times 0,4791}{0,07 \times 15} = 844$$

Polarisation in Wasser (5 cm-Rohr)

$$[\alpha]_D = \frac{+3,08 \times 15,718}{0,5 \times 1 \times 0,507} = +191^\circ$$

Methylierte Maisstärke.

0,09797 gr Subst. gaben 0,00045 gr Asche; Asche 0,46 %

0,004571 gr Subst. gaben 0,010551 gr AgJ (Methoxybest.); OCH_3 30,49 %

0,004230 gr Subst. gaben 0,010082 gr AgJ; OCH_3 30,77 %

Beim Vergleich der analytischen Daten der mit Dimethylsulfat und Barytwasser methylierten Kartoffelstärke²⁾, Weizenstärke, Reisstärke und Maisstärke ergibt sich, dass die Produkte einander so ähnlich sind, wie man es bei den amorphen, sicherlich nicht ganz einheitlichen Verbindungen kaum erwarten durfte.

Vor allem bewegen sich ihre Molekulargewichte alle in derselben Größenordnung: von ca. 900—1200.

Die Einwirkung von Pankreassaft auf die Amylosen.

1. 0,1 gr Diamylose wurden in 6 cm³ Wasser gelöst, dazu 0,5 cm³ Pankreassaft gefügt und die Lösung 18 Stunden aufbewahrt. Sie redu-

¹⁾ Helv. 4, 199 (1921).

²⁾ Helv. 4, 185 u. ff. (1921).

zierte schon nach kurzer Zeit *Fehling'sche* Lösung, nach 18 Stunden wurde eine Cupro-oxydmenge gefällt, die 8,7 mgr Cu entsprach, somit ca. 7,5 mgr Maltose anzeigte.

Gleich nach der Zugabe der Diastaselösung wurde polarisiert, hierauf nach 18 Stunden wieder; die Drehung hatte sich nicht verändert.

2. 0,084 gr Diamylose, 5 cm³ Wasser, 0,5 cm³ Pankreassaft. Nach 15 Stunden entsprach das Reduktionsvermögen 5 mgr Cu, somit waren ca. 4,3 mgr Maltose gebildet. Das optische Drehungsvermögen der Lösung veränderte sich während des Versuches nicht.

3. 0,39 gr Diamylose, 10 cm³ Wasser, 1 cm³ Pankreassaft. Nach 24 Stunden entspricht das Reduktionsvermögen der Lösung 15 mgr Cu. Es sind daher 13 mgr Maltose gebildet. Eine Veränderung des Drehungsvermögens der Lösung konnte nicht bemerkt werden.

4. 0,39 gr Diamylose wurden in 10 cm³ Wasser gelöst, dazu erst 1 cm³ Pankreassaft, nach 15 Stunden abermals 0,5 cm³ und nach 24 Stunden zum dritten Mal 0,5 cm³ Diastaselösung gegeben. Nach 32 Stunden wurde mit *Fehling'scher* Lösung aufgekocht und dabei eine Cupro-oxydmenge erhalten, die 20 mgr Cu entsprach. Sie weist auf 17 mgr gebildete Maltose hin. Das Drehungsvermögen der Lösung änderte sich während des Versuches nicht.

5. 0,073 gr α -Tetramylose, 10 cm³ Wasser, 0,5 cm³ Pankreassaft. Nach 15 Stunden entspricht das Reduktionsvermögen 8 mgr Cu; es sind somit 0,007 gr Maltose gebildet.

6. 0,087 gr α -Tetramylose in 5 cm³ Wasser; 0,5 cm³ Pankreassaft. Reduktionskraft der Lösung nach 15 Stunden entspricht 8 mgr Cu, diese weisen auf 0,007 gr Maltose hin.

7. β -Hexamylose und α -Octamylose wurden durch die uns zur Verfügung stehende Pankreasdiastase nicht in reduzierenden Zucker verwandelt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.