

Constitution zu, so sollte das Hydrazophenin eine primäre Amino-  
gruppe enthalten.

Ein Diazotirungsversuch gab aber ein negatives Resultat. 0.44 g sehr fein vertheiltes Hydrazophenin wurden in einem von Aussen gut gekühlten Gemisch von 1 g concentrirter Salzsäure und 5 g Wasser suspendirt und mit einer Lösung von 1 g Kaliumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Obwohl die Substanz im Aussehen verändert wurde, blieb sie jedoch ungelöst; die filtrirte Lösung gab mit einer Lösung von 0.15 g  $\beta$ -Naphtol in 10 ccm 10-procentiger Natronlauge keinen Farbstoff. Es ist daher kein Diazoniumsalz gebildet worden, woraus man schliessen kann, dass das Hydrazophenin keine primäre Amino-  
gruppe enthält und dem Azophenin die symmetrische Formel zukommt.

Um die Art der Veränderung des Hydrazophenins durch Einwirkung von salpetriger Säure kennen zu lernen, haben wir den Versuch in Essigsäurelösung unter Zugabe von Salzsäure und Anwendung von 4 Molekülen Nitrit wiederholt. Das Reactionsproduct wurde nach dem Waschen und Trocknen mit Chloroform behandelt, wobei etwas in Lösung ging. Der Rückstand wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen und bestand aus grünen Nadeln, welche unscharf gegen  $230 - 235^{\circ}$  schmolzen. Bei der Analyse gab die Substanz folgende Zahlen:

C 72.13, 72.88. H 5.47, 5.31. N 11.74, 12.02.

Die Chloroformlösung wurde mit Lignoïn niedergeschlagen, durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wurde endlich eine rothbraune Substanz von constantem Schmp.  $222^{\circ}$  erhalten.

C 70.59, H 5.95, N 14.75, 15.45.

Die Constitution dieser zwei Substanzen ist nicht ermittelt worden, sie haben uns kein weiteres Interesse geboten.

East London Technical College.

## 295. Wiktor Syniewski: Ueber die lösliche Stärke. II.

(Eingegangen am 27. Juni.)

In weiterer Verfolgung der Studien über die von mir mittels Natriumsuperoxyd dargestellte Stärke erhielt ich Resultate, die sich wie folgt zusammenfassen lassen.

Durch wiederholte fractionirte Fällung des Körpers aus wässriger Lösung mittels Alkohol und darauffolgende Polarisation überzeugte ich mich, dass die erhaltene lösliche Stärke einen einheitlichen Körper darstellt. Hierauf wandte ich mich der weiteren Untersuchung des Körpers zu.

Auf Grund zahlreicher Bestimmungen habe ich endgültig das Drehungsvermögen der löslichen Stärke zu  $[\alpha]_D^{20} = 195.3$  in 10-procentiger Lösung bestimmt. Die näheren Ergebnisse dieser Untersuchungen, die von meinen früheren Angaben<sup>1)</sup> abweichen, hoffe ich in Bälde a. a. O. zu bringen. Ich habe bereits früher angegeben, dass man 12.5-procentige Stärkelösungen erhalten kann; jetzt kann ich noch beifügen, dass sich in so concentrirten Lösungen noch weitere Mengen des Körpers auflösen, dass diese concentrirten Lösungen jedoch nicht vollkommen klar sind und sich deshalb polarimetrisch nicht untersuchen lassen; mit der Zeit trüben sie sich immer mehr und scheiden zuletzt einen weissen Niederschlag ab, der andere Eigenschaften als die lösliche Stärke hat. Der abgeschiedene Niederschlag ist unlöslich in Wasser. Mit Wasser viele Male und vollkommen ausgewaschen, hierauf mit absolutem Alkohol und Aether entwässert und schliesslich im Exsiccator getrocknet, ergab er bei der Analyse:

C 43.91, 43.84, H 6.61, 6.79 pCt.,

während der ursprüngliche Körper die procentische Zusammensetzung  
C 42.90, 42.87, H 6.56, 6.59 pCt.,  
besitzt.

Der unlösliche Niederschlag ist also offenbar durch Wasserabspaltung aus dem löslichen Körper entstanden. Der unlösliche Körper entsteht immer, wenn die Concentration der Lösung einen gewissen Punkt überschreitet. Diese Thatsache erklärt die oftmals beobachtete Erscheinung, dass bei unvorsichtiger Darstellung selbst von verdünnten Lösungen der löslichen Stärke Trübung auftritt. Trägt man die lösliche Stärke in kochendes Wasser ein, so erhält man eine klare Lösung auch mit grösseren Stärkemengen. Diese Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und erstarrt bald zu einer halbfesten gelatinirenden Masse, die einem erstarrten Kleister aus gewöhnlicher Stärke vollkommen ähnlich ist. Die erstarrte Masse löst sich beim Erwärmen wieder auf und giebt eine in der Wärme klare Lösung, die nach dem Erkalten von Neuem erstarrt. Der aus der erstarrten Masse abgeschiedene und wie oben gereinigte Körper zeigt dieselbe Zusammensetzung, wie der aus kalter Lösung abgeschiedene Körper.

Dieses Reversionsproduct ist seinem Aussehen und Verhalten nach vielleicht mit dem Körper identisch, der sich bei der Behandlung der Kartoffelstärke bei Hochdruck bildet, indem die Stärke zuerst in Lösung geht und sich beim Erkalten gelatineartig ausscheidet.

Verhalten der löslichen Stärke gegen Barytwasser. Eine kalte Lösung von löslicher Stärke wurde mit überschüssiger Barylösung versetzt, der Niederschlag rasch abfiltrirt, dann mit Al-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2415.

kohol gewaschen und schliesslich nach der Behandlung mit absolutem Aether im Exsiccator getrocknet. Der erhaltene Körper stellt ein weisses Pulver vor. Bei der Analyse erhielt man für BaO = 22.95 und 22.99 pCt.

Die Formel  $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot BaO$  verlangt für BaO 23.2 pCt.

Asboth<sup>1)</sup> erhielt einen Niederschlag, der nur 19.10 pCt. BaO enthielt, also einer Formel  $C_{24}H_{40}O_{20} \cdot BaO$  entsprach.

Acetylierung von löslicher Stärke. Lösliche Stärke wurde mit Baryumcarbonat vermischt und hierauf mit Acetylchlorid im Einschmelzrohre durch 4 Stunden auf 120°, zuletzt 140° erhitzt. Der Inhalt wurde in Chloroform eingetragen und die Lösung abfiltrirt. Dem Filtrate wurde nur soviel Ligroin (Sdp. 70–90°) zugesetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden anfang. Es setzte sich nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes eine harzige Schmiere ab, und die Flüssigkeit nahm eine hellere Farbe an. Nach mehrmaliger Hinzugabe von kleinen Ligroinmengen und Abgiessen der Flüssigkeit zeigte dieselbe nur noch eine schwach gelbe Färbung. Aus dieser Lösung wurde nun durch Zugabe einer entsprechenden Menge von Ligroin ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, welcher dann auf dem Filter gesammelt und mit wenig Ligroin gewaschen wurde.

Im Exsiccator getrocknet, stellt das Product ein äusserst feines, weisses (mit einem Stich in's Gelbliche), amorphes Pulver vor, das bei 110–120° im Röhrchen zu einem dickflüssigen Tropfen schmilzt. Der Körper ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Benzol, Essig, Chloroform, wenig löslich in Ligroin.

$C_{18}H_{35}O_{16}(COCH_3)_7$ . Ber. C 48.12, H 5.76.  
Gef. » 48.18, 48.21, » 5.40, 5.52.

Durch Verseifung der Verbindung mittels  $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure im Einschmelzrohre bei 140° erhielt man aus derselben 52.8 pCt. Säure auf Essigsäure berechnet, während die oben angeführte Formel 52.6 pCt. verlangt.

Benzoylierung der löslichen Stärke. Da die Zusammensetzung des Acetylproductes nicht besonders stark von der Zusammensetzung der löslichen Stärke abweicht und eine eventuelle Verunreinigung von grösserem Einflusse auf die Analyse sein konnte, wurde versucht, ein Benzoylproduct zu erhalten, um über die Anzahl der unter diesen Bedingungen ersetzbaren Hydroxyle eine Vorstellung zu gewinnen.

Das Benzoylproduct wurde vollkommen analog dem vorigen erhalten. Es ist ein weisses amorphes Pulver, das über 120° schmilzt.

<sup>1)</sup> Cöthener Chem. Ztg. 1887, 785.

$C_{18}H_{25}O_{16}(COC_6H_5)_7$ . Ber. C 65.25, H 4.87.  
 Gef. » 65.36, 65.06, » 4.68, 4.64.

Aus den Analysen wäre also zu schliessen, dass im kleinsten möglichen Molekül der untersuchten Acetyl- und Benzoyl-Producte sieben Hydroxylwasserstoffe durch Säurereste vertreten sind.

Da sowohl das Acetylproduct als auch das Benzoylproduct in Eisessig leicht löslich sind, wurde versucht, ihre Molekulargrösse nach der Raoult'schen Gefriermethode zu bestimmen. Für das Acetylderivat erhielt ich die Zahl 773, während die oben angegebene Formel 798 verlangt. Das Benzoylderivat ergab die Zahl 880 anstatt 1148<sup>1)</sup>. Diese Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass den Acetyl- und Benzoyl-Producten nicht ein Vielfaches der obigen Formel zukommt.

Aus diesen Ergebnissen kann man jedoch keinen Schluss auf die Molekulargrösse der löslichen Stärke machen, da es mir durch Verseifung des Acetylproductes nicht gelang, lösliche Stärke zu regeneriren.

Inversion von löslicher Stärke durch Salzsäure. 2.7315 g löslicher Stärke wurden mit 20 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.125) während 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, neutralisirt und zu 500 ccm aufgefüllt. 25 ccm dieser Lösung = 0.1365 g löslicher Stärke gaben bei der Reduction der Fehling'schen Lösung I. Cu = 0.279 g, II. 0.278 g, was 0.1450 g bezw. 0.1444 g Dextrose entspricht. Wenn die einfachste Formel der löslichen Stärke  $C_{18}H_{32}O_{16}$  ist, sollte man theoretisch 0.146 g Dextrose erhalten. Man erhielt also durch Inversion 99.3 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Inversion durch Wasser unter Druck. Die Umwandlung von löslicher Stärke in reducirende Körper durch Wasser unter Druck ist eine nur geringe. Bei sechsständiger Erwärmung einer Stärkelösung auf 140—145° beträgt das Reductionsvermögen des Productes nur 3.99 pCt. auf Dextrose berechnet.

Inversion durch Diastase. Je 10 ccm einer zweiprocentigen Stärkelösung versetzte man mit je 1 ccm einer einprocentigen Diastaselösung (aus käuflicher Diastase) und hielt eine gewisse Zeit bei Zimmertemperatur (16°).

Hierauf wurden 15 ccm siedenden Wassers hinzugesetzt, rasch zum Kochen erhitzt und mit 50 ccm Fehling'scher Lösung versetzt. Derselbe Versuch wurde auch bei 50° ausgeführt. Die nachstehende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate.

<sup>1)</sup> Diese zu kleine Zahl konnte durch Feuchtigkeit des Körpers, der nur im Exsiccator getrocknet worden war, oder durch das im kaltem Apparat aus der schwülen Atmosphäre niedergeschlagene Wasser bewirkt worden sein. Aus Mangel an Material wurde vorläufig von einer nochmaligen Bestimmung Abstand genommen.

	Bei 16°					Bei 50°		
Dauer der Einwirkung in Minuten . . . . .	1	5	10	15	60	5	10	20
Menge Cu in mg . . . .	55	99.5	102	103	125.5	110.5	123.5	131.5
Entspricht mg Maltose . .	48.6	88.05	90.25	91.15	111.06	97.78	109.20	116.37
Erhalten aus mg löslicher Stärke im Verhältniss 1008 Stärke = 1026 Maltose . . . . .	47.747	86.500	88.660	89.550	109.110	96.060	107.280	114.32
Es wurden in Maltose überführt Stärke pCt. . . .	23.87	43.25	44.33	44.77	54.55	48.03	53.64	57.16

Da die käufliche Diastase bei der Verzuckerung keine günstigen Resultate ergab, wurden noch weitere Versuche mit frischem kaltem Gersten-Luftmalzauszug bei 65° ausgeführt; man erhielt hierbei folgende Resultate:

Dauer der Einwirkung in Minuten . . . . .	1	2	3	4	5	10	20	30	60	90
Menge Cu in mg . . . .	77.3	79.8	84.3	85.8	86.8	90.3	92.8	95.3	100.3	104.8
Entspricht mg Maltose . .	66.5	68.8	72.6	74.0	74.9	78.0	80.2	82.4	86.9	90.9
Es wurden in Maltose überführt Procente löslicher Stärke . . . . .	57.35	59.36	62.11	63.32	64.09	66.72	69.19	71.00	74.98	78.43

Nimmt man an, dass die lösliche Stärke bereits ein Product der Hydrolyse von gewöhnlicher Stärke ist und berechnet die bei obiger Verzuckerung entstehende Maltose auf ursprüngliche gewöhnliche Stärke, so ergibt sich, dass bei der Verzuckerungsdauer von 90 Minuten 82.7 pCt. Maltose entstehen. Dieses Resultat zeigt nun, dass sowohl die gewöhnliche als auch die lösliche Stärke sich der Diastase gegenüber gleich verhalten.

Schliesslich möge hier noch erwähnt werden, dass ich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf lösliche Stärke einen ähnlichen Salpetersäureester wie W. Will und F. Lenze<sup>1)</sup> erhalten habe, der in Alkohol, Eisessig und Aether etwas löslich, in Aceton sehr leicht löslich, in Xylol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich ist. Bei der Einwirkung von Brom auf lösliche Stärke erhielt ich einen Körper, der der elementaren Zusammensetzung nach dem von Lintner<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Stärke erhaltenen Körper ähnlich ist, sich jedoch in manchen Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 68.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. ang. Ch. 1890, 546.

ziehungen von dem Letzteren unterscheidet. Mit Phenylhydrazin erhält man aus diesem Oxydationsproduct ein Osazon, das in dottergelben, flachen, mikroskopischen Nadeln krystallisirt und einen Schmelzpunkt von  $195^{\circ}$  zeigt. Sowohl die Salpetersäureester als auch die Oxydationsproducte der löslichen Stärke beabsichtige ich weiter zu studiren.

Lemberg, technische Hochschule. Laboratorium des Prof. Br. Pawlewski.

## 296. A. Wohl: Ueber die Acetale des Acroleins und des Glycerinaldehyds.

(Eingegangen am 27. Juni.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Das Erscheinen mehrerer Arbeiten, die sich mit den Acetalen der Aldehyde und Ketone beschäftigen<sup>1)</sup>, giebt mir Veranlassung, über die folgenden, schon vor längerer Zeit ausgeführten Versuche kurz zu berichten.

Das Ziel der Arbeit ist die synthetische Reindarstellung des Glycerinaldehyds. Die bei der Oxydation des Glycerins gebildete Glycerose ist bekanntermaassen wesentlich<sup>2)</sup> das isomere Dioxy-aceton. Bei der Zersetzung des Dibromacroleins<sup>3)</sup>,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHO}$ , mit Barytwasser entstehen nur Condensationsproducte des Glycerinaldehyds, die Acrosen.

Nach allen bisherigen Erfahrungen zeigen die niederen Zucker gegen die stärker wirkenden Agentien und auch schon gegen Temperaturerhöhung in neutraler Lösung eine ausserordentlich grosse Empfindlichkeit. Das ist es, was ihre Gewinnung, die sonst auf mancherlei Wegen leicht ausführbar wäre, so sehr erschwert. Es schien deshalb für die Synthese des Glycerinaldehyds noch am meisten Aussicht zu bieten, zunächst nach einem Derivat zu suchen, in welchem die empfindliche Aldehydgruppe gebunden und diese Bindung unter anderen Versuchsbedingungen, als sie die Darstellung erfordert, leicht wieder lösbar ist.

Vor einer Reihe von Jahren habe ich<sup>4)</sup> gezeigt, dass man zu Derivaten der in ähnlicher Art empfindlichen Amidoaldehyde leicht

<sup>1)</sup> E. Fischer und Giebe, diese Berichte 30, 3053; 31, 545; Claisen, diese Berichte 31, 1010, 1021.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 23, 2125; vergl. Piloty, diese Berichte 30, 3163.

<sup>3)</sup> E. Fischer und Tafel, diese Berichte 20, 1093.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 616.