

## 129. Waldemar M. Fischer und Arvid Schmidt: Über eine neue quantitative Bestimmung der Alkohole, I.: Die Bestimmung und Trennung des Methylalkohols.

(Eingegangen am 20. Februar 1924.)

Die Bestimmung der Alkohole, vor allem des Methyl- und Äthylalkohols, ist eine häufig vorkommende Aufgabe, sowohl bei wissenschaftlichen Arbeiten als auch in der Praxis. Um den Methylalkohol im besonderen handelt es sich z. B. bei der Untersuchung der Holzdestillate, des Acetons und Formalins, neuerdings auch öfter bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. Für die quantitative Bestimmung dieses Alkohols ist dementsprechend bereits eine sehr große Anzahl<sup>1)</sup> verschiedener Verfahren in Vorschlag gebracht worden, von welchen die Dehydrierung zu Formaldehyd nach Mannich und Geitmann<sup>2)</sup> und die Umwandlung in Methyljodid nach Zeisel und Stritar<sup>3)</sup> wohl die wichtigsten sind. Trotzdem fehlt es uns auch heute noch an Methoden, welche besonders in Gemischen mit anderen Stoffen eine einfache Bestimmung dieses Alkohols gestatten.

Der eine von uns (Fischer) kam mehrfach in die Lage, quantitative Bestimmungen besonders des Methylalkohols auszuführen, und konnte hierbei die Umständlichkeit und Unzuverlässigkeit der bisher üblichen Methodik kennen lernen. Seit einer Reihe von Jahren wurde deshalb nach einem Verfahren gesucht, den Methylalkohol auf eine möglichst einfache Art auch in Gemischen mit anderen flüchtigen Stoffen und in verdünnten wäßrigen Lösungen zu bestimmen. Nach einer großen Reihe vergeblicher Versuche gelang es jedoch schließlich, eine genaue und einfache Bestimmungsmethode für den Methylalkohol auszuarbeiten, die gleichzeitig gestattet, den Methylalkohol von anderen flüchtigen Stoffen — außer von den homologen einwertigen Alkoholen — zu trennen, und die sich, nach einigen vorläufigen Versuchen zu urteilen, auch für die Bestimmung der nächst höheren Alkohole verwenden lassen dürfte. Wir begründeten unsere Methode zur Methylalkohol-Bestimmung auf der außerordentlich großen Bildungs- und Verseifungsgeschwindigkeit der Nitrite. Die große Bildungsgeschwindigkeit der Nitrite haben bereits A. v. Baeyer und V. Villiger<sup>4)</sup> hervorgehoben, während von einem der Verfasser<sup>5)</sup> schon früher die Verseifungsgeschwindigkeit der Nitrite gemessen worden ist, wobei die momentane Verseifung durch Wasserstoffionen und die ebenso rasche Bildung konstatiert wurde, im Gegensatz zu der langsamen Verseifung durch Hydroxylionen. Dieses Verhalten ist auch bereits zu einer quantitativen Trennung der salpetrigen Säure von der Salpetersäure ausgenutzt worden<sup>6)</sup>.

Das Prinzip der Methode beruht auf Folgendem: Wird zu einer, auch der verdünntesten, methylalkoholischen Lösung Natriumnitrit zugegeben und angesäuert, so bildet sich fast momentan Methylnitrit, welches infolge

<sup>1)</sup> gegen 60; vergl. A. O. Gettler, Journ. Biol. Chem. 42, 311 [1920]; W. Autenrieth, Ar. 258, 1.      <sup>2)</sup> Ar. 254, 50.

<sup>3)</sup> Fr. 29, 359, 42, 579, 43, 387. Über mannigfaltig variierte Ausführungsformen vergl. Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Aufl., S. 740 [1914]; über mikrochemische Verfahren vergl. F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., S. 178 [1923], Verlag Springer.

<sup>4)</sup> B. 34, 755 [1901].      <sup>5)</sup> W. M. Fischer, Ph. Ch. 65, 61.

<sup>6)</sup> W. M. Fischer und N. Steinbach, Z. a. Ch. 78, 134.

seines niedrigen Siedepunktes ( $-12^{\circ}$ ) und Unlöslichkeit in wäßriger Lösung aus der Reaktionsflüssigkeit entweicht. Es kann durch eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkalium-Lösung momentan zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{HNO}_2$  verseift werden, welche letztere eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt, das in der üblichen Weise mit Natriumthiosulfat titriert wird.

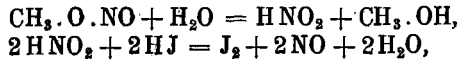
Das Verfahren bot anfangs scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten dadurch, daß beim Ansäuern der Natriumnitritlösung, gleichzeitig mit dem Methylnitrit auch freie salpetrige Säure entweicht, und es mußte ein Weg gefunden werden, damit in der Reaktionsflüssigkeit die überschüssige salpetrige Säure zerstört wird. Das Einfachste schien zu sein, Stoffe zuzusetzen, mit denen die salpetrige Säure unter Stickstoff-Entwicklung oder aber Bildung von Nitrosoprodukten reagiert. Hierbei kämen natürlich nur solche Stoffe in Betracht, mit denen die freie salpetrige Säure langsamer als mit Methylalkohol reagiert. Von denjenigen Stoffen, welche mit salpetriger Säure rasch reagieren, versuchten wir, Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumazid oder Phenol der Reaktionsflüssigkeit zuzugeben. Dieselben reagieren aber mit der salpetrigen Säure viel schneller als der Methylalkohol, so daß in diesem Fall das Methylnitrit sehr langsam entweicht und nun hauptsächlich Stickstoff resp. Nitroso-phenol gebildet werden. Von Stoffen, welche mit der salpetrigen Säure langsam reagieren, ist am leichtesten zugänglich der Harnstoff. In Gegenwart desselben verläuft die Bildung des Methylnitrites ganz glatt, jedoch ist auch hier eine wenn auch geringe Menge  $\text{N}_2\text{O}_3$  dem Methylnitrit beigemischt, so daß man bei der Absorption der entweichenden Gase durch eine angesäuerte Jodkaliumlösung viel zu hohe Werte erhält. Es ist möglich, daß beim Ansäuern der methylalkoholischen Natriumnitritlösung + Harnstoff die freie salpetrige Säure, welche bei Zimmertemperatur nur in äußerst geringer Konzentration<sup>7)</sup> in wäßriger Lösung existenzfähig ist, sich zum Teil in als Gas entweichendes  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zersetzt, bevor sie mit dem Harnstoff und dem Methylalkohol in Reaktion tritt. Aus diesem Grunde versuchten wir, die Konzentration der angewandten Säure möglichst zu verringern, indem wir die Natriumnitrit-Harnstoff-haltige Lösung langsam mit einem Gemisch von Essigsäure + Natriumacetat ansäuerten. Die Menge der entweichenden Stickoxyde wurde dadurch geringer, jedoch vollständig vermieden konnte sie nicht werden; auch war die Menge der entweichenden Stickoxyde von Versuch zu Versuch verschieden und die Dauer des Versuchs zu groß.

Schließlich versuchten wir mit gutem Erfolg, das entweichende Methylnitrit durch Vorschalten eines U-Rohres mit trockenem Natriumnitrit und eines zweiten mit Natriumbicarbonat von der salpetrigen Säure zu befreien. Auf diese Weise gelingt es, aus der Reaktionsflüssigkeit den Methylalkohol quantitativ und genügend rein für die Bestimmung zu erhalten. Da außer den homologen Alkoholen fast alle anderen Stoffe mit salpetriger Säure keine bei Zimmertemperatur flüchtigen Verbindungen bilden, so gelingt es leicht, den Methylalkohol abzutrennen und zu bestimmen. Als Standard-Lösungen zur Prüfung der Methode benutzten wir einerseits einen chemisch reinen Methylalkohol (Kahlbaum), welchen wir zuerst mehrere Stunden mit gebranntem Kalk am Rückflußkühler kochten und dann nach Bjerrum und Zechmeister<sup>8)</sup> mit blankem Magnesiumdraht behandelten. Er erwies sich als 99.8—99.9-prozentig. Von diesem wurden 6.010 g mit Wasser zu 1 l verdünnt. 10 ccm dieser Lösung entsprechen somit 0.0589 g  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Diese Lösung werden wir weiter mit I bezeichnen. Andererseits stellten wir eine Lösung von reinem Methylalkohol her durch Verseifen von mehr-

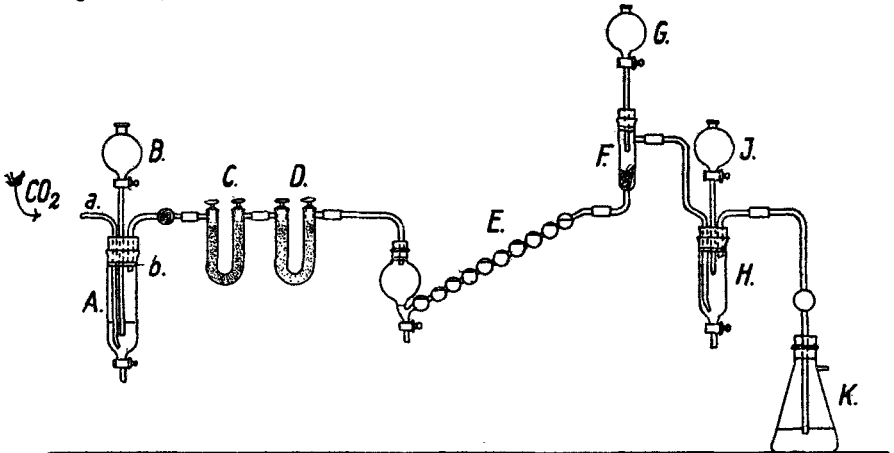
<sup>7)</sup> vergl. Abbezz: Handb. d. anorg. Chemie, Bd. III, S. 141.

<sup>8)</sup> B. 56, 894 [1923].

mals aus Petroläther umkrystallisiertem Methyloxalat (Sdp. 51.5°). Zu diesem Zweck wurden 8.4812 g des Esters mit überschüssigem Ätzkali in einem Literkolben verseift, dann mit Schwefelsäure neutralisiert und bis zur Marke aufgefüllt. 10 g dieser Lösung enthielten 0.04602 g  $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$ . Diese Lösung werden wir weiter mit II bezeichnen. Der Titer der annähernd  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung wurde auf reinstes, bei 130° getrocknetes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eingestellt. Um den bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Methylalkohol entstehenden Methylester möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, und ferner, um die Oxydation des bei der Einwirkung von  $\text{HNO}_2$  entstehenden NO bei der Absorption zu vermeiden:



ist es geboten, im Kohlensäure-Strom zu arbeiten.



Der für die quantitative Bestimmung und Trennung verwendete Apparat (s. Figur) kann aus Teilen, die sich fast in jedem Laboratorium befinden, leicht zusammengesetzt werden: Als Entwicklungsgefäß A dient ein 150–200 ccm fassender Tropftrichter, der mit einem dreifach durchbohrten und mit Paraffin vergossenen Gummistopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Zuleitungsrohr für die  $\text{CO}_2$  (a), welche einem großen Kipp-Apparat entnommen wird, durch die andere ein kleiner Scheidetrichter (100–150 ccm) B und durch die dritte ein Ableitungsrohr für die Gase. Dieses letztere ist mit einer Kugel, die mit Glaswolle gefüllt ist, versehen und steht in Verbindung mit zwei U-Röhren C und D. Von diesen ist C mit trockenem geschmolzenem Natriumnitrit und D mit Natriumbicarbonat gefüllt. Als Absorptions- und Verseifungsgefäß für den Ester benutzen wir einen kleinen Zehn-Kugel-Apparat mit angeschmolzenem Hahn, von ca. 60 ccm Inhalt (E). In Ermangelung eines solchen Zehn-Kugel-Apparates kann statt dessen auch ein mit Glasperlen gefüllter Tropftrichter wie A benutzt werden. An den Zehn-Kugel-Apparat gliedert sich ein mit etwas Glaswolle gefüllter Vorstoß an (F), auf dem durch einen Gummistopfen ein kleiner Tropftrichter G zum Einfüllen der Lösung aufgesetzt ist. Mit dem Vorstoß ist ein zur Hälfte mit Glasperlen gefüllter Tropftrichter H verbunden, welcher zur Absorption der letzten Spuren des Nitrites dient. Den Abschluß bildet eine an den Kontrollapparat angeschlossene Saugflasche K.

Zwecks Bestimmung des Methylalkohols in irgend einer wäßrigen Flüssigkeit, wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  die Luft aus dem Apparat verdrängt, dann durch den Trichter B eine Lösung von ca. 4 g Harnstoff in 10 ccm gesättigter Natriumnitritlösung und

ein bestimmtes Volumen der zu analysierenden neutralen Flüssigkeit in das Entwicklungsgefäß A gegeben und mit etwas Wasser der Trichter nachgespült. Durch den Trichter G wird dann der Zehn-Kugel-Apparat mit einer Lösung von 4 g KJ in 30 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1.18) gefüllt. In den Kontrollapparat wird eine Lösung von 1 g KJ in 20 ccm Wasser nebst einigen Tropfen Salzsäure eingefüllt. Nunmehr werden durch den Trichter B, im Zeitraum von annähernd einer halben Stunde, 20 ccm 25-proz. Essigsäure zugegeben, wobei stets ein lebhafter  $\text{CO}_2$ -Strom (ca. 1.5—2.0 l pro Stunde) den Apparat passiert. Es beginnt, kurz nach Zutritt der Säure, eine sehr lebhaft Gasentwicklung, und die farblose Lösung im Zehn-Kugel-Apparat beginnt sich gelb, dann braun zu färben. Die Hauptmenge des Methylalkohols ist nach ca. 1 Stde. vom Beginn des Säure-Zusatzes an, in das Absorptionsgefäß übergegangen, es dauert aber noch weitere 1—1½ Stdn. bis auch die letzten Spuren des Alkohols entfernt werden. Man muß somit ca. 2½ Stdn.  $\text{CO}_2$  durchleiten, um sichere Daten zu erhalten. Nach dieser Zeit wird, ohne den  $\text{CO}_2$ -Strom zu unterbrechen, die Flüssigkeit aus dem Entwicklungsgefäß herausgelassen und nach ca. ¼ Stde. der Inhalt des Zehn-Kugel-Apparates und des Kontrollgefäßes in eine untergestellte Stöpselflasche entleert, mit ausgekochtem Wasser gut nachgespült und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert.

Da man durch die angesäuerte Jodkaliumlösung ca. 2½ Stdn.  $\text{CO}_2$  durchleiten muß und außerdem je nach der Dichte der Packung des Bicarbonat-U-Rohres geringe Spuren des  $\text{N}_2\text{O}_3$  dennoch in das Absorptionsgefäß gelangen können, wodurch etwas zu hohe Resultate erhalten werden, muß man, bevor zur Bestimmung des Methylalkohols geschritten wird, durch einen leeren Versuch (ohne Hinzugabe der Analysesubstanz) bei derselben Füllung des Apparates, während 2½ Stdn.  $\text{CO}_2$  durch den Apparat leiten und durch Titration mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  die freigewordene Menge J bestimmen. Eine große Reihe von ausgeführten leeren Versuchen zeigte, daß eine Korrektur von 0.2—0.45 ccm annähernd  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erforderlich ist. Bei derselben Packung des Natriumbicarbonat-Rohres und annähernd derselben Geschwindigkeit der durchzuleitenden  $\text{CO}_2$  fällt die Korrektur, welche bei der Bestimmung in Abzug zu bringen ist, auch nach 10—15 Bestimmungen stets gleich aus; sie ist somit konstant und bedingt keinen Fehler.

#### a) Bestimmung des Methylalkohols in reinen Lösungen.

Wir haben die neue Methode an einer großen Reihe von Bestimmungen, unter Veränderung der Konzentration, der Durchleitungszeit der  $\text{CO}_2$  usw. geprüft und sehr gut übereinstimmende Resultate erzielt. Hier seien nur

Tabelle 1.

Nr. der Analyse	Nr. der verwendeten Lösung und ccm derselben	g $\text{CH}_3\text{.OH}$	gef. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Korrektur in ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach Abzug der Korrektur	gef. g $\text{CH}_3\text{.OH}$	gef. % $\text{CH}_3\text{.OH}$	Bemerkungen
52	10 ccm I	0.05997	19.50	0.40	19.10	0.05987	99.84	CO <sub>2</sub> wurde 2½ Stunden durchgeleitet.
53	»	»	19.45	»	19.05	0.05970	99.60	
54	»	»	19.45	»	19.05	0.05970	99.60	
55	»	»	19.40	»	19.00	0.05957	99.56	
61	10 ccm II	0.04602	15.10	0.45	14.65	0.04593	99.79	
63	»	»	15.05	»	14.60	0.04577	99.45	
64	»	»	15.15	»	14.70	0.04608	100.10	
66	»	»	15.10	»	14.65	0.04593	99.79	
68	2.5 ccm I	0.0147	5.90	0.45	4.75	0.01489	101.40	
70	»	»	5.15	»	4.70	0.01478	100.2	
71	»	»	5.10	»	4.65	0.01457	99.13	

Der Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung war: 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 10.22$  ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

einige Bestimmungen angeführt. Ferner sei darauf hingewiesen, daß der Apparat nur während der ersten halben Stunde beaufsichtigt zu werden braucht; ist die Säure zugegeben worden und der  $\text{CO}_2$ -Strom eingestellt, so ist keine Beaufsichtigung bis zum Schluß der Bestimmung nötig, wodurch die verhältnismäßig lange Durchleitungszeit der Kohlensäure nicht mit Zeitverlust für den Ausführenden verbunden ist.

Aus den Angaben der Tabelle 1 ist leicht zu ersehen, daß die Methode beim Arbeiten mit annähernd  $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen bis auf 0.2—0.3% genaue Werte liefert. Bei der Verwendung verdünnterer Lösungen sinkt die Genauigkeit bei unserer Arbeitsweise. Bei sorgfältigerem Arbeiten kann man aber auch hier bessere Werte erhalten. Wir haben ca. 12 mg  $\text{CH}_3\text{OH}$  in 10 ccm Lösung noch genau bestimmen können. Die Methode dürfte sich leicht zu einer Mikromethode ausbauen lassen, über welche später berichtet werden soll.

### b) Bestimmung des Methylalkohols bei Gegenwart von Aceton, Formaldehyd und anderen Stoffen.

Bei praktischen Untersuchungen kommt die Methylalkohol-Bestimmung am häufigsten in Gegenwart von Aceton, Formaldehyd und Äthylalkohol vor. Zur Bestimmung des Methylalkohols in Gegenwart von Äthylalkohol eignet sich die Methode in der beschriebenen Form nicht; sie erlaubt aber, äußerst einfach den Methylalkohol bei Gegenwart sowohl des Acetons wie Formaldehyds und der meisten sonst vorkommenden Stoffe zu bestimmen.

Wir versuchten, da solche Untersuchungen bisher zu den unangenehmsten der chemischen Praxis gehören, deshalb eine Reihe von Bestimmungen des Methylalkohols nach unserer Nitrit-Methode bei Gegenwart größerer Mengen von Aceton und Formaldehyd auszuführen. Des weiteren mischten wir unsere Standard-Lösungen des Methylalkohols mit einer Reihe flüchtiger Stoffe, unter Ausschluß der aliphatischen Alkohole, wie Benzin, Benzol, Äther, Phenol, Pyridin, Methyläthylketon, Glycerin usw. und erhielten auch hier vollständig exakte Werte.

Bei den in der Tabelle 2 vereinigten Bestimmungen wurden zu 10 ccm der Lösung I des Methylalkohols 0.3 g Aceton und 0.1 g Formaldehyd als 33-proz. wäßrige Lösung zugegeben.

Tabelle 2.

Nr. d. Analyse	Nr. der verwendeten Lösung und ccm derselben	g $\text{CH}_3\text{OH}$	gef. ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Korrektur in ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	verbrauchte ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach Abzug der Korrektur	gef. g $\text{CH}_3\text{OH}$	gef. % $\text{CH}_3\text{OH}$	Be-merkungen
88	10 ccm I	0.05997	19.42	0.45	18.97	0.05947	99.17	Die Analysen Nr. 86, 97 u. 98 bestehen sich auf Gemische des Methylalkohols mit allen oben erwähnten Stoffen
90	»	»	19.55	»	19.10	0.05987	99.84	
91	»	»	19.55	»	19.10	0.05987	99.84	
92	»	»	19.60	»	19.05	0.05971	99.59	
96	»	»	19.60	»	19.15	0.06002	100.0	
97	»	»	19.50	»	19.05	0.05971	99.59	
98	»	»	19.45	»	19.00	0.05957	99.85	

Titer der  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung: 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 10.22$  ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . — Die Dauer des Durchleitens der  $\text{CO}_2$  betrug  $2\frac{1}{2}$  Stdn.

Eine weitere praktische Bedeutung dürfte die Methode für die Bestimmung des Methylalkohols in rohem Holzgeist, in welchem der-

selbe neben Aceton, Pyridinbasen, Aminen und Allylkohol enthalten ist, haben. Da der Allylkohol gleichfalls ein leicht flüchtiges Nitrit bildet (Sdp. 43,5°), so würde derselbe zusammen mit dem Methylkohol in das Absorptionsgefäß übergehen. Es gelingt aber, den Methylkohol von dem ungesättigten Alkohol zu trennen, wenn man den letzteren vorerst bromiert und dann die Bestimmung des Methylkohols in der üblichen Weise ausführt.

Beispielsweise wurden zu 10 ccm der Lösung II 0.05 g Allylkohol zugegeben, dann Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zugefügt. Nach ca. 10 Min. wurde die Gelbfärbung durch einen Tropfen Kalilauge zum Verschwinden gebracht und der Methylkohol bestimmt. Es wurden verbraucht 14.80 ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Korrektur 0.2 ccm. Gef. 0.04577 g  $\text{CH}_3\text{.OH}$  statt 0.04602 g = 99.45 %.

Die Nitrit-Methode ist somit für alle Methylkohol-Bestimmungen geeignet, jedoch unter der Voraussetzung, daß Äthyl-, Propyl- oder Isopropylkohol, sowie die Butyl- und Amylkohole nicht gleichfalls vorhanden sind.

Wie vorläufige Versuche ergaben, kann auch der Äthylkohol leicht quantitativ auf diesem Wege bestimmt und getrennt werden, nur muß man in diesem Falle das Entwicklungsgefäß in ein Wasserbad von ca. 40° einstellen. Auch für die quantitative Bestimmung von Gemischen des Methyl- und Äthylkohols sowie überhaupt der einwertigen Alkohole und für deren Trennung von anderen Stoffen wird sich die Methode verwenden lassen. Hierüber, sowie über die Bestimmung einiger primärer Amine, Alkaloide usw. soll später berichtet werden.

Riga, Universität, Analytisches und synthetisches Laboratorium.

### 180. Géza Zemplén: Synthese der Amygdalinsäure aus Gentiobiose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 28. Februar 1924.)

Seit Jahren befaßte ich mich damit, das Amygdalin zu Derivaten eines Disaccharids abzubauen, um zu entscheiden, welche Biose im Amygdalin mit dem Mandelsäurenitril glucosidisch verbunden ist<sup>1)</sup>. Meine Versuche zur Spaltung des Heptaacetyl-amygdalins oder seiner Derivate mit Eisessig-Bromwasserstoff blieben jedoch ohne faßbare Ergebnisse. Deshalb mußte ich meinen damaligen Arbeitsplan ändern und wählte folgenden Gedankengang: Es ist anzunehmen, daß bei der Bildung der Amygdalin-Biose das Mandel-Emulsin die Synthese ausführt. Ist diese Annahme richtig, so ist es wahrscheinlich, daß die Biose des Amygdalins mit der Gentiobiose identisch ist; denn diese Biose bildet sich aus Glucose in hochkonzentrierten wäßrigen Lösungen unter der Einwirkung des Emulsins<sup>2)</sup>. Die Versuche von W. N. Haworth und G. C. Leitch<sup>3)</sup> bewiesen, daß die Biose des Amygdalins eine 1.6-Glucosido-glucose ist, und deshalb ergibt die Säure-Hydrolyse des vollständig methylierten Amygdalins bzw. der Amygdalin-Biose dieselben Spaltstücke wie diejenige der vollständig methylierten Maltose. Wenn aber die Gentiobiose am Aufbau des Amygdalins tatsäch-

1) Géza Zemplén, B. 53, 996 [1920].

2) Ém. Bourquelot, H. Hérisséj und J. Coirre, C. r. 157, 732 [1913]; Journ. Pharm. Chim. [7] 8 441 [1913].

3) Soc. 121, 1921 [1922].