

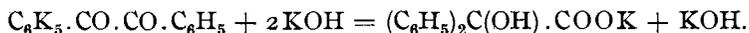
### 384. Georg Scheuing: Einige Bemerkungen über die Benzilsäure-Umlagerung.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Univ. Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1924.)

Die Mitteilung des Hrn. A. Schönberg im vorletzten Heft<sup>1)</sup> veranlaßt mich zu folgender Richtigstellung. 1. Das von Schönberg angegebene Verfahren<sup>1)</sup>, Benzil in der Kälte zu Benzilsäure umzulagern, unterscheidet sich von dem von mir einige Monate früher mitgeteilten<sup>2)</sup> nur dadurch, daß Hr. Schönberg eigens angibt, daß das Reaktionsgefäß zu verschließen sei. Da man ätherische Lösungen im allgemeinen nicht offen stehen läßt, so scheint mir darin keine wesentliche Neuerung zu liegen. 2. Der begünstigende Einfluß von Äther auf die Umlagerung unter diesen Bedingungen, für die Schönberg keine Erklärung hat und die Lachman<sup>3)</sup> sehr merkwürdig deutet, ist ohne weiteres verständlich. Das Additionsprodukt von Kaliumhydroxyd an Benzil wird durch Alkohol teilweise wieder in seine Bestandteile zerlegt; das sich darnach einstellende Gleichgewicht ist also bedingt durch die Konzentration des Alkohols. Ersetzt man einen Teil desselben durch den indifferenten Äther, so verschiebt sich natürlich das Gleichgewicht zugunsten des Additionsprodukts und damit auch der Umlagerung.

3. Zur Entscheidung der Frage, ob zur Umlagerung von Benzil ein oder zwei Mol. Alkali nötig sind, hat Schönberg festgestellt, daß Benzil mit einem Mol. Alkali 85% d. Th. an Benzilsäure liefern kann. Damit glaubt er bewiesen zu haben, daß nur 1 Mol. Alkali nötig ist. Dieser Schluß ist nicht stichhaltig. Angenommen, Benzil addiere 2 Mol. Alkali, so muß entweder bei der Umlagerung 1 Mol. Alkali wieder abgespalten werden oder ein Benzilsäure-Derivat entstehen, das unter den von ihm gewählten Bedingungen 1 Mol. Alkali zurückerliefert. Der Versuch Schönbergs kann also in dieser Hinsicht nichts beweisen, da aus der nachstehenden Gleichung 1 Mol. Alkali wieder ausfällt:



Der scharfe Beweis, daß nur ein Mol. Alkali addiert wird und zur Umlagerung nötig ist, ist von mir durch die Isolierung des Anlagerungsprodukts in der erwähnten Arbeit erbracht.

4. Auffallend ist schließlich die Angabe Schönbergs, daß die Umlagerung von Benzil in Benzilsäure mit Alkoholat besser gehen soll als mit Ätzalkali. Abgesehen davon, daß die Umlagerung eines Alkoholat-Additionsprodukts des Benzils in Abwesenheit von Wasser überhaupt nicht zu Benzilsäure führen kann, sondern nur zu einem Ester oder Äther derselben, ist meine Angabe, daß die Alkoholat-Additionsprodukte auch keine Derivate der Benzilsäure liefern, seither von Lachman<sup>4)</sup> bestätigt worden. Die kleine Menge Benzilsäure, die dabei auftritt, ist am einfachsten zu erklären, wie dies Lachman tut, durch die Schwierigkeit, Spuren von Wasser (es genügen 30 mg) ganz auszuschließen. Daß Schönberg bei seinen Alkoholat-Versuchen trotzdem in sehr guter Ausbeute Benzilsäure erhalten hat, ist wohl verständ-

<sup>1)</sup> B. 57, 1396 [1924], 56, 1638 [1923].    <sup>2)</sup> B. 56, 252 [1923].

<sup>3)</sup> Am. Soc. 46, 779 [1924].    <sup>4)</sup> Am. Soc. 45, 1509 [1923].



wickelt hat. Sie bringt die Benzilsäure-Umlagerung im Effekt in Parallele mit der Cannizzaroschen Reaktion; denn sie läuft auf die intramolekulare (homologe) Disproportionierung<sup>9)</sup> zweier Carbonylgruppen hinaus, wie am besten das Beispiel des Glyoxals zeigt, wo nicht zu unterscheiden ist, ob intramolekulare Cannizzarosche Reaktion oder Benzilsäure-Umlagerung vorliegt.

Aus äußeren Gründen ist es mir versagt, die Untersuchungen auf dem vorliegenden Gebiet fortzusetzen.

### 385. Richard Kuhn: Über die Konstitution der Stärke und die verschiedenen Wirkungsweisen der Amylasen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.,

(Eingegangen am 11. Oktober 1924.)

Bei der Einwirkung von Malzauszügen auf Stärkekleister bei 50° fanden H. T. Brown und J. Heron<sup>1)</sup> auf reduktometrischem und auf polarimetrischem Wege übereinstimmende Spaltungsgrade, wenn sie der Berechnung die Annahme zugrunde legten, daß im Reaktionsgemisch neben Stärke und Maltose nur noch ein nicht reduzierendes Dextrin von  $[\alpha]_D = +216^\circ$  zugegen sei. Diese Übereinstimmung der Zeit-Umsatzkurven wurde jedoch von H. T. Brown und G. H. Morris<sup>2)</sup> vermißt, als sie die Hydrolyse rasch und in der Kälte vor sich gehen ließen. Die zeitliche Zunahme der Cu-Werte erfolgte zwar wie unter den früheren Versuchsbedingungen, aber das Drehungsvermögen der Lösungen fiel bedeutend rascher und unterschritt sogar den erst nach mehrstündigem Stehen erreichten Endwert beträchtlich<sup>3)</sup>.

Eingehende kinetische Messungen und Berechnungen, die sowohl unter Anwendung von löslicher Stärke als auch von Amylose und von Amylopektin ausgeführt wurden und für die Fig. 1 ein Beispiel bietet, haben ergeben, daß dieser Effekt, wie es schon von den englischen Autoren vermutet wurde, darauf beruht, daß durch die Malz-Amylase die Gesamtmenge der Maltose in  $\beta$ -Form ( $[\alpha]_D = +112^\circ$ ) in Freiheit gesetzt wird.

Es ist nun bemerkenswert, daß unter mehreren untersuchten Malz-Amylasen verschiedener Herkunft eine (aus Grünmalz der Löwenbrauerei München) gefunden wurde, die in ihrer Einwirkung auf lösliche Stärke (nach Lintner) und Amylose in ausgesprochenem Maße nur durch  $\beta$ -Glucose und  $\beta$ -Maltose, nicht aber durch  $\alpha$ -Glucose und  $\alpha$ -Maltose (extrapoliert aus dem Vergleich von  $\beta$ - und  $\alpha$ ,  $\beta$ -Maltose) gehemmt wurde. Die eben beschriebenen Tatsachen verlocken zu dem Schluß, daß die Kohlenhydrate der Stärkekörner aus  $\beta$ -glucosidisch verknüpften Malzzucker-Resten aufgebaut sind, eine Vorstellung, die O. v. Friedrichs<sup>4)</sup> schon vor 10 Jahren auf Grund anderer Überlegungen entwickelt hat.

Aber die sterische Anpassung der genannten Amylase an die  $\beta$ -Zucker trägt. Wiederholt man das Experiment von Brown und Morris mit

<sup>9)</sup> vergl. A. Lachman, Am. Soc. 45, 2361 [1923].

<sup>1)</sup> Soc. 35, 596 [1879]; H. T. Brown und G. H. Morris, Soc. 47, 527 [1885].

<sup>2)</sup> Soc. 67, 309 [1895].

<sup>3)</sup> siehe auch H. v. Euler und K. Helleberg, H. 139, 24 [1924].

<sup>4)</sup> Arkiv f. Kemi 5, Nr. 2 [1913]; C. 1914, I 760.