

0.1723 g Subst. (im Vakuum bei 50° getrocknet): 0.1529 g AgJ.
 $C_8H_{13}N_2J$. Ber. J 48.10. Gef. J 47.95.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd: In einem gut verstopften Glas wird das Jodmethylat (1.6 g) in Wasser gelöst, frisches Silberoxyd zugesetzt und das Gemisch auf einer Schüttelmaschine einige Stunden durchgeschüttelt; an den Wänden des Glases erschien hierbei ein spiegelförmiger Niederschlag von Silber. Das Produkt roch stark ammoniakalisch (Dimethylamin). Die vom Niederschlag abfiltrierte wäßrige Lösung wurde unter vermindertem Druck destilliert; hierbei ging zunächst das Wasser und dann bei 165—166° (80 mm Druck) eine kleine Fraktion über, die aus reinem *N*-Methyl- α -pyridon bestand und durch das Pikrat vom Schmp. 140—141°, sowie durch die Quecksilberchlorid-Verbindung vom Schmp. 126—127° (Mischprobe) identifiziert wurde.

Einwirkung von Ätznatron: 1 g Jodmethylat wurde in wenig Wasser gelöst, dann wurden 10 ccm einer starken Natronlauge zugesetzt und das Gemisch in einem Kolben mit Kühler und einem Vorstoß, dessen unteres Ende in verd. Salzsäure eintauchte, der Destillation unterworfen. Die salzsaure Lösung gab beim Verdampfen salzsaures Dimethylamin als in Wasser und Chloroform leicht lösliche Krystalle, die, bei 100° getrocknet, bei 170° schmolzen.

322. Hans Pringsheim und Jesaja Leibowitz: Molekulargröße und Assoziation der Polyamylosen. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XVIII¹.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1926.)

Obwohl nach dem heutigen Stande der Stärke-Chemie die Polyamylosen nicht mehr als direkte Bruchstücke der Moleküle der Stärke-Bestandteile angesprochen werden können, zeigt diese Körperklasse doch in mancher Beziehung für die Polysaccharid-Chemie modell-artige Eigenschaften. In anderer Hinsicht wieder — besonders in der scharfen Umrissenheit verschiedener Polymerisations-Stufen, die sich aber, wie hier gezeigt werden wird, nicht in der normalen Beziehung zwischen Teilchengröße und Viscosität der Lösungen kundgibt — weichen die Polyamylosen von den natürlichen komplexen Polysacchariden ab. Wir fanden, daß die Dimerisierung von der Diamylose zur Tetraamylose, von der Triamylose zur β -Hexaamylose ohne Einfluß auf die Viscosität ist. Dagegen scheint nach unseren vorläufigen Versuchen der Assoziationsgrad der Polyamylosen von Einfluß auf die Viscosität ihrer Lösungen zu sein: Es ist schon früher²⁾ gezeigt worden, daß die Polyamylosen, die bei 0° bzw. bei Zimmer-Temperatur echte Lösungen in Wasser geben, bei ebullioskopischen Versuchen im selben Lösungsmittel alle Merkmale kolloider Substanzen zeigen; wir beobachteten nun, daß die relative Viscosität (d. h. das Verhältnis der Durchlaufzeiten gleicher Volumina Lösung und reinen Wassers) der Polyamylosen-Lösungen kurz vor ihrem Siedepunkt im allgemeinen wieder anzusteigen scheint;

¹⁾ XVII. Mitteilung: H. Pringsheim und A. Steingroever, B. 59, 1001 [1926].

²⁾ H. Pringsheim und D. Dernikos, B. 55, 1440 [1922]; H. Pringsheim und K. Goldstein, B. 56, 1522 [1923].

beim Cellosan³⁾ und beim Lichosan⁴⁾ ist die Änderung des Dispergierungsgrades mit der Temperatur, die sich in Knicken der Temperatur-Kurven der relativen Viscosität kundgibt, jedoch viel eindeutiger. Die eingehendere Diskussion dieser kolloidchemischen Probleme soll an anderer Stelle versucht werden. Hier beschäftigen wir uns vornehmlich mit der bisher strittigen Frage nach der Molekulargröße der Polyamylosen der β -Reihe und mit der selbsttätigen Umwandlung der Diamylose in α -Hexaamylose.

I.

Die Existenz der vor 14 Jahren⁵⁾ entdeckten Triamylose ist von Karrer⁶⁾ mit der Behauptung abgelehnt worden, daß sie mit ihrer Muttersubstanz, der β -Hexaamylose, aus der sie beim Acetylieren entsteht, identisch ist. Nachdem Karrer die geringen Unterschiede in der spez. Drehung und in der Löslichkeit dieser beiden Polyamylosen bestreitet und die Molekulargewichts-Bestimmungen an Acetaten als unzuverlässig hinstellt, begründet er seinen Standpunkt hauptsächlich durch die übereinstimmenden Ergebnisse der Krystall-Messungen⁷⁾, die neuerdings⁸⁾ auch durch die identischen Befunde bei der Röntgen-Spektrographie ergänzt wurden. Die Bedeutung dieser physikalischen Merkmale ist um so schwerwiegender, als in der α -Reihe die einzelnen Glieder auch krystallographisch und röntgenographisch deutlich verschieden sind. Wenn es also gelingt, die Verschiedenheit der Triamylose von der β -Hexaamylose endgültig zu beweisen, so wird hier eine von den Krystallographen allgemein als unmöglich hingestellte Erscheinung aufgedeckt.

Zur Frage der Molekulargröße der β -Polyamylosen war bisher folgendes Tatsachen-Material bekannt⁹⁾:

1. Osmometrische Versuche mit Hexaamylose ergaben auf ein Hexasaccharid stimmende Werte¹⁰⁾; mit Triamylose sind bisher keine Versuche ausgeführt.
2. spez. Drehung¹¹⁾: Hexaamylose + 157°, Triamylose + 151°.
3. Löslichkeit in Wasser¹¹⁾: Hexaamylose 1.7 %, Triamylose 2.4 %.
4. Mol.-Gew.-Bestimmung an den Acetaten¹¹⁾: Nur Nonacetyl-triamylose, kein Hexasaccharid-acetat erhalten; von uns erneut nachgeprüft und bestätigt.
5. Mol.-Gew.-Bestimmung an den Nitraten¹²⁾: Nur Triamylose-hexa- und -nonanitrat, kein Hexasaccharid-nitrat erhalten.
6. Mol.-Gew.-Bestimmung an Methyläthern: Aus Hexaamylose bzw. Triamylose Dodekamethyl-hexasaccharid bzw. Hexamethyl-trisaccharid erhalten¹³⁾, aus Hexaamylose dazu noch Oktadekamethyl-hexaamylose¹⁴⁾.

³⁾ H. Pringsheim, J. Leibowitz, A. Schreiber und E. Kasten, A. **448**, 163 [1926].

⁴⁾ H. Pringsheim und O. Routala, unveröffentlichte Versuche.

⁵⁾ H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2533 [1912].

⁶⁾ P. Karrer und E. Bücklin, Helv. **5**, 181 [1922]; P. Karrer, B. **55**, 2854 [1922]; *Polymere Kohlehydrate*, Leipzig 1925, S. 77 ff.

⁷⁾ vergl. auch H. Pringsheim und D. Dernikos, B. **55**, 1445 [1922].

⁸⁾ E. Ott, Physik. Ztschr. **27**, 174 [1926].

⁹⁾ vergl. H. Pringsheim: *Die Polysaccharide*, Leipzig 1923, S. 168.

¹⁰⁾ W. Biltz und W. Truthe, B. **46**, 1377 [1913].

¹¹⁾ H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2544 [1912]; H. Pringsheim und F. Eißler, B. **47**, 2571 [1914]; H. Pringsheim und D. Dernikos, B. **55**, 1443 [1922]; J. Leibowitz und S. Silmann, B. **58**, 1891 [1925].

¹²⁾ J. Leibowitz und S. Silmann, B. **58**, 1889 [1925].

¹³⁾ H. Pringsheim und K. Goldstein, B. **56**, 1520 [1923].

¹⁴⁾ J. C. Irvine, H. Pringsheim und J. Macdonald, Soc. **125**, 942 [1924].

7. Die Methyloderivate der Hexa- und der Triamylose besitzen verschiedene Krystallformen¹⁵⁾.

8. Der Brom-Gehalt des Brom-Additionsproduktes der Hexaamylose ist um 2% niedriger als im entsprechenden Derivat der Triamylose, ganz in Analogie zum abnehmenden Brom-Gehalt der Brom-Additionsprodukte der α -Reihe mit wachsender Polymerisation, während die Jod-Additionsprodukte der Vertreter beider Reihen in sich übereinstimmende Halogen-Werte zeigen¹⁶⁾.

Ein direkter Vergleich der Molekulargewichte der Tri- und der β -Hexaamylose konnte bisher wegen der Schwerlöslichkeit beider Stoffe in Wasser von 0° und ihrer kolloiden Verteilung beim Siedepunkt des Wassers nicht ausgeführt werden. Dieser direkte Vergleich ohne irgendwelche Umwege oder Gefährdung des Endergebnisses durch dazwischenliegende chemische Reaktionen ist uns nun nach der Barger-Rastschen Methode¹⁷⁾, die das Arbeiten bei beliebigen Temperaturen gestattet, gelungen. Der Vergleich der Lösungen der β -Hexa- und der Triamylose mit Glucose-Lösungen bekannter Konzentration, sowie untereinander spricht eindeutig für die Richtigkeit der von uns diesen Körpern zugeschriebenen Molekulargrößen. Da inzwischen gleiche Röntgen-Diagramme auch bei polymeren Cyclopentadienen verschiedenen Polymerisationsgrades beobachtet wurden¹⁸⁾, fällt das gegen uns vorgebrachte krystallographische Hauptargument weg, so daß wir es den Krystallographen überlassen müssen, die These, daß „die (isotherme und isobare) Krystallisation mehrerer polymerer oder isomerer Stoffe, die in hinreichender Konzentration isoliert hergestellt werden können, auch zu verschiedenen Krystallen führt“¹⁹⁾, mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen.

II.

Die Richtigkeit der Beobachtung von Kalb²⁰⁾, daß die Diamylose in höchstkonzentrierter wäßriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in α -Hexaamylose übergeht, und die Deutung dieser Erscheinung als selbsttätige Entfaltung von „Molekularvalenzen“²¹⁾ der Diamylose ohne strukturechemische Veränderungen²²⁾ ist von Bergmann²³⁾ mit dem Hinweis auf den Krystallalkohol-Gehalt der α -Hexaamylose im Gegensatz zur Diamylose bezweifelt worden. Die eingehendere experimentelle Verfolgung des Kalbschen Phänomens hat nun Folgendes zutage gefördert: Aus wäßriger Lösung krystallisiert die α -Hexaamylose in Gestalt des feinen „Schlamm“, als welcher sie direkt bei der Vergärung der Stärke durch den *Bacillus macerans* entsteht²⁴⁾; aus verd. Alkohol erhält man die gut ausgebildeten, sechseitigen Täfelchen, welche für den Geübten zur Identifizierung genügen. Im übrigen ist der Alkohol auch für die Krystallisation der Tetraamylose,

¹⁵⁾ Mikro-Photographien der Krystalle bei H. Pringsheim, H. 144, 241 [1925].

¹⁶⁾ H. Pringsheim und A. Steingroever, B. 57, 1579 [1924].

¹⁷⁾ K. Rast, H. 126, 100 [1923].

¹⁸⁾ H. Staudinger und A. H. Bruson, A. 447, 97, und zwar S. 103 [1926].

¹⁹⁾ A. Reis, B. 59, 1543, und zwar S. 1546 [1926].

²⁰⁾ Bei H. Pringsheim und D. Dernikos, B. 55, 1445 [1922].

²¹⁾ vergl. H. Pringsheim und Mitarbeiter, A. 448, 163, und zwar S. 170 [1922].

²²⁾ H. Pringsheim, Naturwiss. 13, 1084 [1925].

²³⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. 448, 76, und zwar S. 77, Anm. 2 [1926].

²⁴⁾ F. Schardinger, Zbl. f. Bakteriol., II. Abt., 22, 98 [1909], 29, 188 [1911]; H. Pringsheim und F. Eißler, B. 46, 2959 [1913].

die ursprünglich nur als $(C_6H_{10}O_5)_4 + 2C_2H_5.OH$ erhalten wurde, aus konz. wäßriger Lösung nicht unerläßlich. Im Zusammenhang damit verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die mit Krystallwasser krystallisierenden β -Polyamylosen nach Verlust ihres Krystallwassers beim scharfen Trocknen ihre Krystallstruktur nicht einbüßen, was schon vor 14 Jahren bemerkt wurde²⁵⁾.

Bei unserer Nachprüfung der Umwandlung der Diamylose in α -Hexaamylose begnügten wir uns nicht mit dem Nachweis des Auftretens des charakteristischen glitzernden Schlammes; durch Acetylieren in Pyridin gewannen wir daraus das schon bekannte α -Hexaamylose-oktadecaacetat²⁶⁾, dessen Molekulargewicht wir in Eisessig und in Campher bestimmten. Die Höchstausbeute an α -Hexaamylose aus Diamylose betrug bei unseren Versuchen etwa 5%; wir nehmen an, daß die Umwandlung stets bis zu einem von der Konzentration abhängigen Gleichgewicht fortschreitet. Daraus erklärt sich, daß auch verd. wäßrige Diamylose-Lösungen stets von Spuren „Schlamm“ schwach getrübt sind und durch Filtrieren oder Zentrifugieren nicht geklärt werden können, weshalb die Bestimmung der spez. Drehung der Diamylose schon gelegentlich ihrer Entdeckung in verd. Alkohol ausgeführt werden mußte²⁷⁾.

Karrer²⁸⁾ hat vor 4 Jahren beobachtet, daß die acetylierte β -Hexaamylose (= Triamylose-nonaacetat) bei Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher Werte gibt, die auf ein Hexasaccharid-acetat stimmen. Wir können diese Angabe bestätigen, finden aber gleichzeitig, daß auch Diamylose-hexacetat, über dessen Molekulargröße keine Meinungsdivergenzen bestehen, in diesem Lösungsmittel zu Doppelmolekülen assoziiert ist. Bemerkenswert ist, daß nur die monomeren Acetate in Campher von der Assoziation betroffen werden, während die Acetyl- bzw. Methyl-Derivate der α -Hexaamylose (= trimere Diamylose) und der β -Hexaamylose (= dimere Triamylose) ihre Molekulargrößen beibehalten.

Die Erscheinung von in unserem Sinne „polymeren“ Kohlenhydraten steht nicht mehr vereinzelt da, nachdem die Untersuchungen Irvines²⁹⁾ über die synthetischen Dextrine aus Lävoglucosan den Nachweis der Existenz eines Tetra-lävoglucosans erbracht haben, das von einem Di-lävoglucosan strukturell nicht zu unterscheiden ist.

Bergmann³⁰⁾ charakterisiert die von Karrer³¹⁾ gegen unsere Stärke-Abbauprodukte, die Amylobiose und die Amylotriose, erhobene Kritik als „vernichtend“, weil wir nicht widerlegt hätten, daß man bei der Einwirkung kalter konz. Salzsäure auf Maltose zu einem Körper ähnlicher Drehung und Reduktionskraft — dessen Molekulargewicht zu ermitteln von Karrer nicht einmal versucht wurde — gelangen könne. Wir glaubten, uns die Fortführung dieser Kontroverse ersparen zu dürfen, nachdem wir inzwischen für den Kernpunkt unserer Anschauungen, die Abwesenheit von Maltose-Bindungen in der Stärke, experimentelle Beweise erbracht haben³²⁾. Wir überlassen es

²⁵⁾ H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2544 [1912].

²⁶⁾ H. Pringsheim und W. Persch, B. **55**, 1432 [1922].

²⁷⁾ H. Pringsheim und A. Langhans, B. **45**, 2545 [1912].

²⁸⁾ P. Karrer, B. **55**, 2854, und zwar S. 2862 [1922].

²⁹⁾ J. C. Irvine und J. W. H. Oldham, Soc. **127**, 2903, und zwar S. 2909 [1925]; vergl. H. Pringsheim und K. Schmalz, B. **55**, 3001 [1922].

³⁰⁾ M. Bergmann und E. Knehe, A. **448**, 82 (Anm.) [1926].

³¹⁾ P. Karrer, H. **148**, 62 [1925].

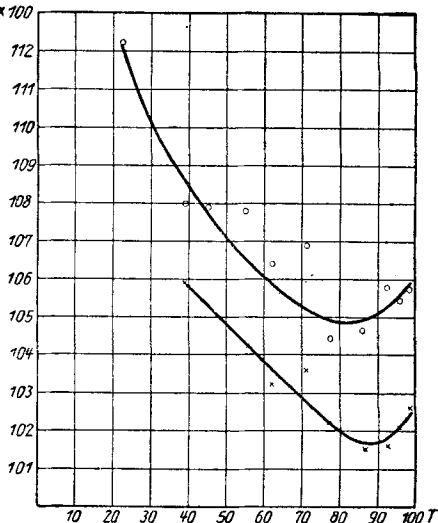
³²⁾ H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. **58**, 1262 [1925], **59**, 991 [1926].

den HHrn. Bergmann und Karrer, durch Säure-Hydrolyse aus Stärke zum ersten Mal Maltose zu gewinnen, was bisher nie geschehen ist. Ohne Kuhn gegenüber einen Prioritätsanspruch erheben zu wollen, muß Bergmann³⁰⁾ gegenüber weiter hervorgehoben werden, daß der Nachweis der strukturellen Umlagerung beim amylytischen Abbau der Stärke von uns gleichzeitig mit Kuhn geführt und einen Monat vor ihm publiziert worden ist³¹⁾. Da es nach den hier wiedergegebenen Erfahrungen offenbar verhängnisvoll ist, auf irgendeine noch so nebensächliche Kritik nicht zu erwidern, benutzen wir die Gelegenheit, Karrer³¹⁾ gegenüber die Übereinstimmung des Isolichenins mit der Inhalts-Substanz der Stärke aufrechtzuerhalten, trotz der in einigen Fällen möglichen Verunreinigung durch ca. 3% Mannan.

Beschreibung der Versuche.

Viscosimetrische Versuche.

Zur Bestimmung der relativen Viscosität wurden die Durchlaufzeiten gleicher Volumina Wasser und Polyamylosen-Lösungen durch einen Capillarquerschnitt bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20⁰ und 100⁰ bestimmt. Das Viscosimeter tauchte bis oberhalb der oberen Marke in ein weites, wassergefülltes Reagensglas, das sich in einem weiten und hohen Becherglas mit Wasser befand. Die Temperatur-Veränderungen wurden durch Erhitzen dieses Bades auf der freien Flamme hervorgerufen; die Temperaturen wurden innerhalb des Reagensglases mit in 1/5⁰ geteilten Thermometern bestimmt und sind auf 0.2⁰ genau. Für jede Einzelbestimmung wurden 5 Ablesungen mit einer in 1/10 Sekunden geteilten Stoppuhr vorgenommen. Die nebenstehenden Kurven enthalten die Quotienten Durchlaufzeit der Lösung/Durchlaufzeit des Wassers $\times 100$ als Funktionen der Temperatur.



○ ○ ○ 4.7-proz. Lösungen von Di- bzw. Tetraamylose,
 × × × 2.7-proz. Lösungen von Tri- bzw. β-Hexaamylose.

Molekulargewichts-Bestimmung der β-Hexa- und der Triamylose nach Barger-Rast¹⁷⁾.

Beim Arbeiten mit wäßrigen Lösungen bei Zimmer-Temperatur muß man, um deutliche Ausschläge zu erhalten, zwischen der ersten und der zweiten Ablesung 3–4 Tage verstreichen lassen. Durch Aufbewahren der gefüllten Capillaren bei erhöhter Temperatur (35–55⁰) kann die Versuchsdauer auf 24 Stdn. verkürzt werden; jedoch mißlingen die Versuche hierbei oft infolge der Herausbildung von Luftbläschen innerhalb der Flüssigkeitstropfen, die auch nach dem Wiederabkühlen auf Zimmer-Temperatur nicht verschwinden und eine genaue Ablesung unmöglich machen.

³⁰⁾ H. Pringsheim, B. 57, 1581 [1924].

Die β -Hexaamylose und die Triamylose wurden vor der Verwendung je 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert und hiernach in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 78° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Spez. Drehung: $+157.2^\circ$ bzw. $+151.5^\circ$.

Ber. $(C_6H_{10}O_5)_6$: $M = 972$; $(C_6H_{10}O_5)_3$: $M = 486$.

A. Lösung H: 0.1620 g Hexaamylose in 10 ccm Wasser.

„ T: 0.1620 g Triamylose in 10 ccm Wasser.

Die Zahlen bedeuten Okular-Mikrometer-Teilstriche:

1. $H + n/20$ -Glucose-Lösung: Verkürzung von H um 6.2.
2. $H + n/40$ -Glucose-Lösung: Verkürzung von H um 5.0.
3. $H + n/80$ -Glucose-Lösung: Verlängerung von H um 1.5.
4. $T + n/20$ -Glucose-Lösung: Verkürzung von T um 2.3.
5. $T + n/40$ -Glucose-Lösung: Verlängerung von T um 5.4.
6. $T + n/80$ -Glucose-Lösung: Verlängerung von T um 9.0.

Es ist also H konzentrierter als $n/80$ und verdünnter als $n/40$, T konzentrierter als $n/40$ und verdünnter als $n/20$; hieraus ergibt sich in erster Annäherung für die Hexaamylose $M = 648 - 1296$, für die Triamylose $M = 324 - 648$.

Zur Kontrolle wurden die Lösungen H und T zusammengestellt:

7. Verkürzung von H um 3.5.

Die Hexaamylose ist also höhermolekular als die Triamylose.

B. Lösung H: 0.1620 g Hexaamylose in 10 ccm Wasser.

„ T: 0.1215 g Triamylose in 10 ccm Wasser.

8. $H + n/30$ -Glucose-Lösung: Verkürzung von H um 2.5.
9. $H + n/60$ -Glucose-Lösung: Verkürzung von H um 0.5.
10. $H + n/90$ -Glucose-Lösung: Verlängerung von H um 4.5.
11. $T + n/30$ -Glucose-Lösung: Verkürzung von T um 3.1.
12. $T + n/60$ -Glucose-Lösung: Verlängerung von T um 5.5.

Aus 11 und 12 ergeben sich als oberster bzw. unterster Grenzwert für Triamylose: $M = 648$ bzw. 364.5 . Ebenso ergibt 8—10 für Hexaamylose: $M = 1458 - 972$, und zwar zeigt Versuch 9, daß M in unmittelbarer Nähe des kleinsten Wertes liegen muß.

13. $T + H$: Verlängerung von T um 5.8.

Das Verhältnis der Molekulargewichte von Tri- und Hexaamylose muß also kleiner als $\frac{3}{4}$ ($= 0.1215/0.1620$) sein.

Polymerisation der Diamylose zur α -Hexaamylose.

Die Diamylose wurde vor der Verwendung 4-mal aus verd. Alkohol umkrystallisiert. $[\alpha]_D = +136.5^\circ$. Sie löst sich leicht in kaltem Wasser, wobei jedoch stets eine schwache Trübung zurückbleibt, die auch in stark verdünnten Diamylose-Lösungen nicht verschwindet. Beim Umschütteln der Lösung zeigt sich das charakteristische Merkmal der feinen Suspensionen von α -Hexaamylose: Bildung schimmernder Schlieren, die nur bei starker Vergrößerung als aus einzelnen festen Teilchen bestehend erkennbar sind. Durch Zentrifugieren findet nur eine vorübergehende Klärung statt, vom gewöhnlichen Filter wird die Trübung nicht zurückgehalten. Der Versuch, sie auf einem gehärteten Filter zu sammeln, zeigte, daß es sich um fast unwägbare Mengen handelte. Im Gegensatz zur Diamylose kann man von Tetraamylose und von den β -Polyamylosen leicht völlig klare Lösungen herstellen.

3 g Diamylose wurden mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und bei Zimmer-Temperatur belassen. Schon nach 1 Stde. war beim Versetzen einer Probe mit viel Wasser eine beträchtliche Zunahme des Unlöslichen ersichtlich. Nach 4-tägigem Stehen wurde der Brei in ca. 50 ccm Wasser

gespült, wobei die Diamylose in Lösung ging und die entstandene α -Hexamylose als „Schlamm“ zurückblieb. Er wurde abzentrifugiert, durch wiederholtes Aufschlänmen in Wasser und Zentrifugieren ausgewaschen und nach dem Abdekantieren des letzten Waschwassers zunächst im Exsiccator, schließlich in der Trockenpistole getrocknet; Ausbeute 0.12 g. Der Körper wurde mit ca. 2 ccm einer Pyridin-Essigsäure-anhydrid-Mischung übergossen und bei 37° belassen; nach 24 Stdn. war alles gelöst. Beim Einleigen der Lösung in Wasser schied sich das Acetat als Öl ab, das allmählich hart und pulverisierbar wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus wenigen Tropfen warmen Benzols erhielten wir 0.11 g feiner, zu kugeligen Aggregaten zusammengewachsener Kryställchen.

Molekulargewichts-Bestimmungen: $[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{10}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_6]_3$. Ber. $M = 1728$.

In Campher³⁴⁾ ($K = 40000$): 6.3 mg Sbst., 79.4 mg Campher, $\Delta = 2.0^\circ$, $M = 1587$.

In Eisessig ($K = 3900$): $p = 0.91\%$, $\Delta = 0.021^\circ$, $M = 1690$.

In einem anderen Versuch erhielten wir aus 1 g Diamylose nach 3-tägigem Stehen mit Wasser 0.05 g Schlamm, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem 60-proz. Alkohol die charakteristischen 6-seitigen Täfelchen der α -Hexamylose ergab.

Molekulargewichts-Bestimmungen an Diamylose-hexacetat und Triamylose-nonacetat.

Diamylose-hexacetat $[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2]_2$ (576):

In Campher³⁴⁾: 10.6, 8.5 mg Sbst., 108.3, 112.0 mg Campher, $\Delta = 3.6^\circ$, 3.1° , $M = 1088$, 979.

In Eisessig³⁶⁾: $p = 1.20\%$, $\Delta = 0.083^\circ$, $M = 564$.

Triamylose-nonacetat $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5(\text{COCH}_3)_3]_3$ (864):

In Campher³⁴⁾: 10.9 mg Sbst., 121.5 mg Campher, $\Delta = 2.0^\circ$, $M = 1794$.

In Eisessig³⁶⁾: $p = 1.49$, 2.15% , $\Delta = 0.074$, 0.100 , $M = 786$, 838 .

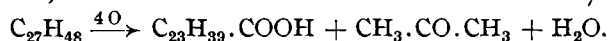
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für ihre Unterstützung.

323. Heinrich Wieland und Richard Jacobi: Die Synthese des Pseudo-cholestans aus Cholansäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August 1926.)

Die nahen konstitutionellen Beziehungen zwischen Cholesterin und Gallensäuren sind durch eine wichtige Untersuchung von Windaus und Neukirchen¹⁾ festgelegt. Der gesättigte Kohlenwasserstoff, der dem Cholesterin zugrunde liegt, das Cholestan, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}$, konnte durch Chromtrioxyd zu Aceton und einer Monocarbonsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2$ abgebaut werden, die mit der Stammsubstanz der bekannten Gallensäuren, der Cholansäure, diastereomer ist; sie wird als Allo-cholansäure bezeichnet²⁾:



Der zu dem Cholestan in demselben Isomerie-Verhältnis stehende Kohlenwasserstoff Pseudo-cholestan, dem das Koprosterin zugehört, lieferte

³⁴⁾ Die Bestimmungen nach Rast wurden mit einem in $1/6^\circ$ eingeteilten Thermometer ausgeführt.

³⁶⁾ Ausgeführt von Hrn. cand. phil. P. Mechlinski.

¹⁾ B. 52, 1915 [1919].

²⁾ Windaus, A. 447, 233 [1926].