

Drehungsbestimmungen der Polyamylosen in wäßrigem Pyridin (7:3).

1. α -Tetraamylose: $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.64^0) : (0.5 \times 0.0490) = +131$.
2. β -Hexaamylose: $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.69^0) : (0.5 \times 0.0525) = +131.5^0$.
3. α -Amylosan: $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.67^0) : (0.5 \times 0.0504) = +133^0$, ein weiterer Wert = $+133^0$.
4. β -Amylosan: $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.63^0) : (0.5 \times 0.0479) = +131.5^0$.
5. α -Iso-amylosan: $[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.67^0) : (0.5 \times 0.0494) = +135^0$, ein weiterer Wert = $+132^0$.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Bewilligung der Mittel zu dieser Arbeit unseren ehrerbietigen Dank aus.

**405. H. Pringsheim und J. Reilly:
Über Inulin (X. Mitteil.¹⁾; mitbearbeitet von W. G. Hensel und
W. Burmeister, P. P. Donovan und Miß N. Hayes).**

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Cork u. Berlin.]

(Eingegangen am 27. August 1930.)

I.

Der übereinstimmenden Beobachtung, daß sich Inulin im flüssigen Ammoniak, im geschmolzenen Acetamid und in Gestalt seines Acetates in Eisessig mit dem Molekülmfang eines Difuctose-anhydrids auflöst, und daß es sich ferner durch Hitze-Desaggregation und Benzol-sulfonsäure-Kochung seines Acetates, wie durch das Lösen in Acetamid zu einem Inulan von einem Verteilungszustand gleicher Molekülgröße in Wasser abbauen läßt²⁾, ist E. Berner³⁾ kürzlich entgegengetreten. Er will die von anderen und uns gemessenen Depressionen auf den Einfluß von Fremdstoffen wie Wasser und Alkohol beim Inulin und dazu noch auf ungenügend entferntes Acetamid im Inulan zurückführen, während in Wirklichkeit die Anwesenheit von Alkohol und Wasser im Inulin in der Arbeit von Berner durch ungenügendes Trocknen über Chlorcalcium und das Vorhandensein von Acetamid bis zu 1% im Inulan durch mangelhafte Waschung mit Alkohol verschuldet sind.

Wir haben uns davon überzeugt, daß das von uns früher verwandte Inulin nach der Jodoform-Reaktion frei von Alkohol ist, daß es vom lufttrocknen Zustande ausgehend, bei dem es nach zahlreichen Analysen die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ zeigt, beim Trocknen über Phosphor-pentoxyd bei 78° im Vakuum bis zu Gewichtskonstanz diese 10% Wasser meistens schon in $\frac{1}{2}$ Stde. verliert. Unsere früheren Inulan-Präparate gaben im Destillat ihrer alkalischen Lösung mit Neßlers Reagens entweder gar keine oder nur eine minimale Braunfärbung, ungefähr so, wie unser destilliertes Wasser⁴⁾, sie waren also frei von Acetamid. Im übrigen hätte sich Hr. Berner aus den zahlreichen, von uns publizierten Elementaranalysen,

¹⁾ IX. Mitteil.: H. Pringsheim u. W. G. Hensel, B. 63, 1096 [1930].

²⁾ Die Literatur in den früheren Mitteilungen. ³⁾ B. 63, 1356 [1930].

⁴⁾ Das Gleiche gilt auch für die Glykogen-Präparate von J. Reilly, H. Pringsheim u. P. P. Donovan, B. 63, 1093 [1930].

wie auch aus der Beobachtung, daß der Dispergierungs-Zustand unseres Inulans in Wasser bis zum kolloid-dispersen des Inulins rückläufig war, von der Unhaltbarkeit seiner Einwände sogleich überzeugen können.

Daß natürliches Inulin in Wasser je nach seinem Ursprung und seiner Vorbehandlung, zum Beispiel auch schon durch die vorherige Behandlung allein in Wasser, mehr oder weniger abgebaut sein kann, haben wir schon früher hervorgehoben. Daß man in seiner Gegenwart durch die Beifügung von Fremdstoffen entsprechend den Versuchen von Berner alle möglichen Depressionen bei der Kryoskopie erreichen kann, erscheint vielleicht zu elementar, um hier noch einmal betont zu werden.

In Anbetracht der Wichtigkeit unserer Beobachtungen speziell für die Chemie des Inulins, wie für die der komplexen Polysaccharide im allgemeinen, haben wir die einschlägigen Versuche unabhängig in Berlin und Cork unter Beobachtung der angezogenen Fehlerquellen eingehend wiederholt und durch Versuche in Formamid mit gleichen Ergebnissen bestätigt. In Acetamid, wie in gereinigtem Formamid (vergl. Versuchsteil) fanden wir unter Beachtung der von Freudenberg⁵⁾ verlangten Vorsichtsmaßregeln in den meisten Fällen bei der Kryoskopie wieder $2 \times C_6H_{10}O_5$, ein paarmal jedoch die doppelte Molekulargröße. Ob dies auf die Vorbehandlung bei der Darstellung und Reinigung oder darauf zurückzuführen ist, daß natürliches Inulin entsprechend dem Standpunkt von Schlubach⁶⁾ kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch hochmolekularer Polyylävane ist, müssen wir noch prüfen.

In unseren neuen Versuchen über das Inulan aus Acetamid und Formamid fanden wir bei genügender Verdünnung in Wasser kryoskopisch wieder die $2 \times C_6$ -Stufe, wobei auch das Inulan aus Formamid bei der Alterung im festen Zustande Molekül-Aggregation zeigte. Die Trocknung hat auf die ursprüngliche Wasser-Löslichkeit einen gewissen Einfluß. Durch besonders starkes Trocknen bei 110° wurde ein Präparat aus Acetamid in kaltem Wasser schwer löslich; aber auch dann zeigte es nach der Lösung in heißem Wasser zuerst einen Molekülfumfang, der nicht sehr wesentlich höher war als 324, nämlich 387, ohne daß seine Fähigkeit zur Ballung beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium dadurch gehindert war.

II.

In ihrer Untersuchung „Über die Natur des Inulans“ haben Schlubach und Elsner⁶⁾ beobachtet, daß bei der sauren Hydrolyse des Inulins neben Fructose eine kleine Menge Glucose entsteht, was etwa gleichzeitig auch von R. F. Jackson und S. M. Goergen gefunden wurde⁷⁾. Schlubach hat die Frage offen gelassen, ob die Glucose ein natürlicher Bestandteil des Inulins oder ein Umwandlungsprodukt der *h*-Fructose unter der Einwirkung der Säure sei. Nachdem wir im Säure-Inulin-Hydrolysat durch Differenz-Titration einerseits nach Bertrand und andererseits nach Willstätter-Schudel einen außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Aldosegehalt feststellen konnten, gingen wir daran, gestützt auf unsere Erfahrungen

⁵⁾ B. 62, 3078 [1929].

⁶⁾ B. 62, 1493 [1929].

⁷⁾ Bureau of Standards Scientif. Paper No. 79, 3, S. 27 [1929].

mit der Inulinase⁸⁾, die Angabe von Bourquelot und Bridel⁹⁾ nachzuprüfen, daß bei der enzymatischen Hydrolyse des Inulins keine Glucose auftritt. Zuerst beschäftigten wir uns eingehend mit Jod-Titrationsversuchen an reiner Fructose und Fructose-Glucose-Mischungen in Konzentrations-Verhältnissen, wie sie nach der Säure-Hydrolyse zu erwarten waren. Bei Einhaltung der von Willstätter gegebenen Titrations-Bedingungen fanden wir einen Angriff der Fructose durch das Jod, welcher im Durchschnitt 2.8% entsprach. Rechnen wir diese Fehlerquelle ein, so ergeben sich für das Säure-Hydrolysat des Inulins nicht 8%, sondern nur etwas mehr als 5% Glucose. Unter Berücksichtigung der Titrations-Fehler fanden wir nun tatsächlich im Hydrolysate der Pilz-Inulinase keine Glucose. Dadurch ist aber die Frage noch nicht zu ungunsten der Glucose als Konstituent des natürlichen Inulins entschieden; denn das Maximum der durch die Ferment-Hydrolyse gewinnbaren Hexosen betrug nach der Auswertung mit Fehling-scher Lösung gegen 90%, selbst bei Wochen und Monate langer enzymatischer Einwirkung. Weiter ist auch Bourquelot, wie man aus seinen Zahlen errechnen kann, in der Ferment-Spaltung nicht vorgeschritten. Es ist also nicht auszuschließen, daß die Aldose im ungespaltenen Teil zurückbleibt, solange keine quantitative Spaltung des Inulins auf fermentativem Wege durchführbar ist.

Beschreibung der Versuche.

I.

Das Acetamid wurde aus Methylalkohol und Äther umkrystallisiert und bei 78° im Vakuum getrocknet. Das Inulin trockneten wir bei 78° resp. bei 110° im Vakuum über P₂O₅.

Molekulargewichts-Bestimmung in Acetamid.

	Substanz	Acetamid	Konzentration	Depression	Mol.-Gew.
	g	g	in %		
Donovan	{ 0.1060	16.00	0.66	0.071°	343**)
	{ 0.1656	17.00	0.975	0.100°	350
Burmeister	{ 0.1764*)	19.05	0.93	0.080°	419
	{ 0.0938	16.08	0.58	0.034°	623
Hensel	0.1026	14.73	0.70	0.040°	632

*) 1½ Stdn. bei 78° im Vakuum über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

**)	Acetamid	Lösung
Badtemperatur	+77°	+77°
Dauer des Anstiegs	8 Min.	8—8½ Min.
Ablesungen	2.696—2.693° (6-mal) Mitt. 2.694°	2.624—2.622° (5-mal) Mitt. 2.623°
Streuung	+0.002°—0.001°	+0.001°—0.001°
Unterkühlung	0.53—0.57°	0.41—0.46°

Inulan.

1 g gereinigtes Inulin wurde 2 Stdn. bei 90° in geschmolzenem Acetamid gehalten, worauf die Lösung in 1—1.5 l absol. Alkohol eingegossen wurde.

⁸⁾ H. Pringsheim u. G. Kohn, Ztschr. physiol. Chem. **133**, 80 [1924]; H. Pringsheim u. R. Perewosky, ebenda **158**, 138 [1926].

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 946 [1921].

Nach 1—2-stdg. Stehen filtrierten wir und wuschen 7—8-mal unter völligem Durchtränken und Zerdrücken mit absol. Alkohol. Das über Chlorcalcium aufbewahrte Präparat wurde im gegebenen Falle 2 Stdn. bei 110° über P₂O₅ getrocknet. Nach dieser überforcierten Trocknung war es in Wasser nicht mehr leicht löslich und mußte zur Molekulargewichts-Bestimmung unter Erwärmen aufgelöst werden.

Molekulargewicht in Wasser (Donovan).

	Substanz g	Wasser g	Konzentration in %	Depression	Mol.-Gew.
Inulan	0.0936	15	0.624	0.030°	387*)
Drei Tage alt	0.1392	15	0.928	0.018°	950
Inulin (10 Stdn. bei 110° im Vakuum getr.)	0.3662	15	2.441	0.018°	2510

*) Wasser		Lösung
Badtemperatur	—6°	—6°
Dauer des Anstiegs	2 Min.	2—2½ Min.
Ablesungen	2.532—2.528° (6-mal), Mittel 2.530°	2.502—2.498° (5-mal), Mittel 2.500°
Streuung	+0.002—0.002°	+0.002—0.002
Unterkühlung	1.29—1.32°	1.74—1.87°

Formamid.

Bezüglich der Reinigung des Formamids vergleiche die voranstehende Mitteilung. Zur Vorreinigung kann man auch in einer Kältemischung von —15° ausfrieren. In Formamid vom Schmp. +1.5° wurde die Konstante mit Rohrzucker und Mannit nachgeprüft und etwas höher als der in der Literatur gegebene Wert von 38.5 gegen 40 gefunden.

Inulin.

Das Inulin wurde bei 78° und bei 110° im Vakuum getrocknet.

$$(A)_D = (10 \times -0.36^\circ) / (1 \times 0.1002) = -35.92^\circ \text{ in Wasser.}$$

Molekulargewichts-Bestimmung in Formamid.

	Substanz g	Formamid g	Konzentration in %	Depression	Mol.-Gew.
Miß Hayes (Kahlbaum-Inulin, gereinigt)	0.0681	16.0	0.43	0.050°	328*)
	0.0700	15.8	0.44	0.052°	323
	0.1346	15.3	0.87	0.079°	426
	0.1489	14.9	1.0	0.055°	700

Burmeister (Inulin, high purity, Detroit)	0.1016	17.0	0.60	0.030°	765
-------------------------------------------	--------	------	------	--------	-----

*) Formamid		Lösung
Badtemperatur	—12°	—12°
Dauer des Anstiegs	1½ Min.	1½ Min.
Ablesungen	2.239—2.242° (6-mal), Mittel 2.2405°	2.287—2.292° 1(3-mal), Mittel 2.290°
Streuung	+0.0015—0.0015°	+0.002—0.003°
Unterkühlung	0.36—0.74°	0.32—0.62°

Inulan.

Zur Darstellung des Inulans lösten wir 1 g gereinigtes Inulin von Kahlbaum bei Zimmer-Temperatur in 100 g Formamid. Wir warteten 2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur und fällten dann durch Zugabe von absol. Alkohol aus. Das Präparat, welches hier in viel feinerer Form als aus Acetamid ausfällt, wurde mit absol. Alkohol gewaschen, bis beim Destillieren mit Alkali kein Ammoniak bei der Nessler-Probe im Destillat nachweisbar war.

0.1320 g luft-trockne Substanz: 0.1930 g CO₂, 0.0790 g H₂O.

C₆H₁₀O₅ + H₂O. Ber. C 40.0, H 6.7. Gef. C 40.0, H 6.7.

$[\alpha]_D^{20} = (10 \times -0.36^0) / (1 \times 0.1008) = -35.7^0$ getrocknet. Sbst. in Wasser.

Molekulargewicht in 15 g Wasser (Miß Hayes).

Substanz g	Konzentration in %	Depression	Mol.-Gew.
0.1188	0.79	0.050 ⁰	295
0.1050	0.70	0.045 ⁰	289
0.1465	0.97	0.068 ⁰	267
0.1388	0.92	0.049 ⁰	348 [*])
0.0726	0.48	0.027 ⁰	333
0.2176	1.45	0.075 ⁰	359

*) Wasser	Lösung
Badtemperatur -5 ⁰	-5 ⁰
Dauer des Anstiegs 5—6 Min.	5 Min.
Ablesungen 3.330—3.332 ⁰ (4-mal), Mittel 3.331 ⁰	3.380 ⁰ (3-mal)
Streuung +0.01—0.01	0
Unterkühlung 1.15—1.18 ⁰	1.12—1.27 ⁰

II.

Säure-Hydrolyse von Inulin.

1. 0.994 g luft-trocknes Inulin von Kahlbaum wurden in 50 ccm 0.05-n. H₂SO₄ 10 Min. gekocht und die Lösung nach dem Abkühlen und nach dem Neutralisieren gegen Lackmus mit Natronlauge auf 100 ccm aufgefüllt.

Nach Bertrand: 2 ccm = 16.2, 17.2 mg Zucker; nach Willstätter: 10 ccm = 7.56, 8.21 mg Aldose; entsprechend 84% nach Bertrand, 7.93% nach Willstätter. Cu: J = 100: 9.4.

2. 0.611 g desselben Inulins wurden in derselben Weise hydrolysiert und die Lösung nach dem Abkühlen und Neutralisieren auf 250 ccm aufgefüllt.

Nach Bertrand: 10 ccm = 21.03, 21.53 mg Zucker; nach Willstätter: 25 ccm = 4.1, 4.1 mg Aldose; entsprechend 87% nach Bertrand, 6.73% nach Willstätter. Cu: J = 100: 7.7.

3. 0.5058 g nach Irvine und Steele gereinigtes Kahlbaumsches Inulin, 15 Min. im Vakuum bei 78⁰ über P₂O₅ getrocknet, wurden in derselben Weise hydrolysiert und nach dem Abkühlen und Neutralisieren auf 250 ccm aufgefüllt.

Nach Bertrand: 25 ccm = 46.1, 44.9, 44.6 mg Zucker; nach Willstätter: 50 ccm = 5.25, 6.8, 6.8 mg Aldose; entsprechend 80.3% nach Bertrand, 5.62% nach Willstätter. Cu: J = 100: 7.0.

Bestimmung des Jod-Fehlers der Fructose.

1. Fructose von Kahlbaum, etwa 1-proz. Lösung. Nach Bertrand: 10 ccm = 93.6 mg Zucker; nach Willstätter: wurden gebraucht für je 10 ccm 0.25 ccm bis

0.43 ccm, im Durchschnitt 0.335 ccm 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 3 mg Zucker oder $3.2 \pm 0.8\%$.

2. Dieselbe Fructose, aus Alkohol umkrystallisiert, etwa 1-proz. Lösung.

Nach Bertrand: 10 ccm = 90 mg Zucker; nach Willstätter wurden gebraucht für je 10 ccm 0.25—0.32 ccm, im Durchschnitt 0.28 ccm 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 2.5 mg Zucker oder $2.8 \pm 0.3\%$.

3. Wir stellten eine etwa 1-proz. Zucker-Lösung her, die 94.8% Fructose und 5.2% Glucose enthielt. Bei einem Jod-Fehler der Fructose von 2.8% hätte die Titration 8% geben müssen.

Nach Bertrand: 10 ccm = 95.6 mg Zucker; nach Willstätter: 10 ccm = 7.67 mg Glucose; also gefunden: 8.02% Aldose.

Ferment-Versuche.

Zur Gewinnung des Fermentes züchteten wir die Mycelien des *Aspergillus niger* in Reinkultur auf einer Rohrucker-Mineralsalz-Nährlösung, extrahierten den mit Sand zerriebenen Pilz darauf mit Citrat-Puffer von pH 3.8 und dialysierten in Fischblasen und im letzten Falle in einer Cellophan-Düte bis zum Verschwinden reduzierender Beimengungen.

1). Der Pilz wurde während 14 Tage in 14 Erlenmeyer-Kolben herangezüchtet. Die Dauer der Extraktion des Fermentes betrug 2 Tage und die Dialyse 1 Tag. Die Ferment-Hydrolyse ging bei 37° in 21 Tagen vor sich.

Es wurden zusammengestellt:

1. 80 ccm Ferment, 5 ccm Pufferlösung pH 3.8, 15 ccm 4-proz. Inulin-Lösung (von Kahlbaum luft-trocken 617 mg/15 ccm).

2. Desgleichen, aber 15 ccm Wasser statt Inulin-Lösung. Lösung 1 nach Bertrand: 10 ccm = 53.1, 52.8 mg Zucker. Lösung 2 (nach Bertrand: 20 ccm = 0.62 ccm 0.1-n. KMnO_4) bei der Rechnung abgezogen.

Lösung 1 (nach Willstätter: 20 ccm) es wurden verbraucht 0.46, 0.45 ccm, im Durchschnitt 0.445 ccm 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 3.95 mg Aldose.

Gef. 92% nach Bertrand, 3.3% nach Willstätter. Cu:J = 100:3.6.

2). Der Pilz wurde während 14 Tage in 6 Erlenmeyer-Kolben herangezüchtet. Extraktion: 3 Tage, Dialyse: 1 Tag, Dauer der Hydrolyse bei 37° : 6 Tage.

Zusammengestellt:

1. 20 ccm Ferment, 5 ccm Wasser, 5 ccm Puffer pH 3.8, 20 ccm einer Lösung 0.4065 g luft-trockenes Inulin von der Digestive Ferments Co., Detroit, in 20 ccm.

2. Zur Kontrolle desgleichen.

3. Dasselbe, aber 20 ccm Wasser statt Inulin-Lösung.

4. Dasselbe, aber 20 ccm Wasser statt Ferment-Lösung.

Nach Bertrand: 20 ccm verbrauchten 1. 22.79 ccm, 2. 22.87 ccm, 3. 0.95 ccm, 4. 1.18 ccm 0.1-n. KMnO_4 . Lösung 3 bei der Rechnung abgezogen. Durchschnitt von 1 und 2 entspricht 136.5 mg Cu oder 74.5 mg Zucker.

Nach Willstätter: 20 ccm verbrauchten 1. 2.06 ccm, 2. 2.13 ccm, 3. 1.63 ccm, 4. 0.59 ccm 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Lösungen 3 und 4 bei der Rechnung abgezogen. Durchschnitt von 1 und 2 entspricht 4.3 mg Aldose in 20 ccm oder 2.15 mg in 1 ccm.

Gef. 91.6% nach Bertrand, 2.7% nach Willstätter. Cu:J = 100:3.

3). Der Pilz wurde während 21 Tage in 13 Erlenmeyer-Kolben herangezüchtet. Extraktion: 1 Tag, Dialyse: 1 Tag, Dauer der Hydrolyse: 15 und 59 Tage.

1. 25 ccm einer Lösung von 3.334 g im Vakuum über P_2O_5 getrocknetes, nach Irvine und Steele gereinigtes Inulin pro 100 ccm, 50 ccm Ferment-Lösung, 10 ccm Puffer pH 3,8, 15 ccm Wasser.

2. Dasselbe, aber 50 ccm Wasser statt Ferment-Lösung.

3. Dasselbe, aber 25 ccm Wasser statt Inulin-Lösung. Die Mischungen wurden zur Kontrolle je 2-mal zusammengestellt, der erste Satz nach 15 Tagen titriert, der zweite nach 59 Tagen.

a) nach 15 Tagen: nach Bertrand: 5 ccm verbrauchten 1. 12.42 ccm, 2. 0.60 ccm, 3. 0.40 ccm 0.1-n. $KMnO_4$. Lösung 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 38.6 mg Zucker in 5 ccm; nach Willstätter: 10 ccm verbrauchten 1. 2.11 ccm, 2. 0.27 ccm, 3. 1.62 ccm 0.1-n. $Na_2S_2O_3$. 2 und 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 0.196 mg Aldose in 10 ccm; entsprechend 84% nach Bertrand, 2.1% nach Willstätter. Cu: J = 100: 2.5.

b) nach 59 Tagen: nach Bertrand: 5 ccm verbrauchten 1. 12.39 ccm, 2. 2.70 ccm, 3. 0.69 ccm 0.1-n. $KMnO_4$. Lösung 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 37.8 mg Zucker in 5 ccm; nach Willstätter: 10 ccm verbrauchten 1. 2.29 ccm, 2. 0.55 ccm, 3. 1.62 ccm 0.1-n. $Na_2S_2O_3$. Lösungen 2 und 3 bei der Rechnung abgezogen. Der Wert entspricht 0.107 mg Aldose in 10 ccm; entsprechend 82% nach Bertrand, 1.15% nach Willstätter. Cu: J = 100: 1.4.

Bei einem Versuche mit Taka-Diastase erreichten wir bisher nur 11-proz. Spaltung des Inulins.

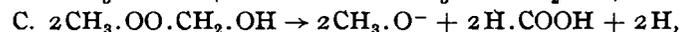
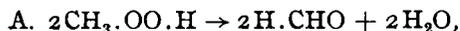
Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der erste von uns für ihre Unterstützung.

406. Alfred Rieche: Über Monoxy-dialkylperoxyde. (VI. Mittel. über Alkylperoxyde.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. September 1930.)

Bei dem Versuch, das Bariumsalz des Methyl-hydroperoxyds durch Eindunsten seiner wäßrigen Lösung zu erhalten, wurde das Peroxyd vollständig zersetzt, und es hinterblieb nur Bariumformiat. Die Zersetzung war von Gasentwicklung begleitet. Das entstehende Gas erwies sich als Wasserstoff. Dieser Zerfall des Methyl-hydroperoxyds durch Alkali war bereits Gegenstand einer eingehenden Untersuchung¹⁾, in deren Verlauf sich auch ergab, daß aus 3 Molekülen Methyl-hydroperoxyd 2 Mol. Ameisensäure, 1 Mol. Methylalkohol und 2 Atome Wasserstoff entstehen. Hierauf und auf die Tatsache, daß Zusatz von Formaldehyd zu einer starken Beschleunigung des Zerfalls, verbunden mit einer Steigerung der Wasserstoff-Ausbeute, führt, wurde das folgende Schema des alkalischen Methyl-hydroperoxyd-Zerfalls begründet:



¹⁾ A. Rieche u. F. Hitz, B. 62, 2458 [1929].