

Substanz	Einwaage mg	Verbrauch ccm Thiosulfat	Gef. % CH <sub>3</sub> O	Ber. % CH <sub>3</sub> O
Hempinsäure .....	4.569	7.28 <sup>1</sup> / <sub>30</sub> -n.	27.46	
	4.601	7.26 ..	27.19	
	4.271	6.85 ..	27.64	
	1.855	2.96 ..	27.50	27.45
	3.044	4.87 ..	27.57	
	2.257	3.59 ..	27.41	
	0.510	2.72 <sup>1</sup> / <sub>100</sub> -n.	27.58	
<i>m</i> -Nitro-benzoesäure- methylester .....	4.267	4.23 <sup>1</sup> / <sub>30</sub> -n.	17.09	
	4.320	4.36 ..	17.39	
	3.400	3.38 ..	17.13	17.12
	0.980	3.24 <sup>1</sup> / <sub>100</sub> -n.	17.09	
Dibrom-veratrumssäure..	5.788	6.13 <sup>1</sup> / <sub>30</sub> -n.	18.25	
	4.929	5.21 ..	18.22	18.25

## Äthoxyl-Bestimmungen.

Substanz	Einwaage mg	Verbrauch ccm Thiosulfat	Gef. % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	Ber. % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O
Äthyl-urethan .....	6.224	8.37 <sup>1</sup> / <sub>30</sub> -n.	50.47	
	3.151	4.28 ..	50.98	50.57
	6.675	13.46 ..	50.46	
Phenacetin .....	9.809	9.82 <sup>1</sup> / <sub>30</sub> -n.	25.05	
	4.754	4.76 ..	25.05	
	3.994	4.01 ..	25.12	
	2.582	2.59 ..	25.10	25.15
	6.858	6.88 ..	25.10	
	0.647	2.17 <sup>1</sup> / <sub>100</sub> -n.	25.18	
	1.025	3.42 ..	25.05	

#### 488. J. Reilly und H. Pringsheim: Die vermeintliche Depolymerisation des Glykogens.

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

(Eingegangen am 20. November 1930.)

Vor kurzem hat E. Berner<sup>1)</sup> die Behauptung aufgestellt, daß die von uns<sup>2)</sup> und anderen<sup>3)</sup> für kryoskopische Bestimmungen verwandten Inulin-Präparate reichlich mit Alkohol und Acetamid bzw. Glycerin verunreinigt waren. Zuerst hat sich Schlubach<sup>4)</sup> gegen die Bernersche Kritik gewandt, und bald darauf haben wir<sup>5)</sup> in einer eingehenden experimentellen Arbeit unter Nachprüfung durch verschiedene Mitarbeiter unabhängig in Cork und Berlin die Unhaltbarkeit der Bernerschen Ausstände erwiesen und unsere Molekulargewichts-Bestimmungen an Inulin-Präparaten bestätigt<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 63, 1356 [1930].

<sup>2)</sup> B. 62, 2378 [1929].

<sup>3)</sup> Vogel u. Pictet, *Helv. chim. Acta* 11, 215 [1928]; B. 62, 2980 [1929]; Schlubach u. Elsner, B. 63, 362 [1930].

<sup>4)</sup> Schlubach u. Elsner, B. 63, 2302 [1930].

<sup>5)</sup> B. 63, 2636 [1930].

<sup>6)</sup> Für die Ausführbarkeit kryoskopischer Molekulargewichts-Bestimmungen am Inulin tritt auch Staudinger, B. 63, 2319, 2902 [1930], ein.

Wir wiesen nach, daß die aus unserer achten<sup>2)</sup> Mitteilung über Inulin zurückgelassenen Präparate nach der Jodoform-Reaktion völlig frei von Alkohol waren, und daß im Destillat ihrer alkalisch gemachten Lösungen selbst mit Neßlers Reagens kein Ammoniak nachweisbar war, was eine Verunreinigung durch Acetamid natürlich ausschloß. In einer Anmerkung<sup>7)</sup> hoben wir hervor, daß wir die gleiche Nachprüfung mit demselben negativen Ergebnis auch an unseren Glykogen-Präparaten vorgenommen hätten.

Bevor Berner unsere Kritik seiner ersten Mitteilung kannte, hat er die gegen unsere Inulin-Arbeit gerichteten Angriffe in genau der gleichen Weise und, gestützt auf ein ganz analoges mangelhaftes Versuchsmaterial, gegen unsere Glykogen-Arbeit<sup>8)</sup>, wiederholt<sup>9)</sup>.

Unter Nichtachtung der von uns ausgeführten Analysen zieht Berner aus seinen ungenügend gereinigten und getrockneten Präparaten den Schluß, daß auch in den unseren bis zu 9% Alkohol und bis zu 6% Formamid vorhanden gewesen sei. Um Mißverständnisse zu vermeiden, heben wir hervor, daß die Analysen von Hrn. Dr. A. Schoeller in Berlin-Schmargendorf ausgeführt worden sind. Berner meint, daß die Präparate den Alkohol beim Trocknen im Vakuum schwerer als an der Luft abgeben. Aus unseren Analysen hätte er sich davon überzeugen können, daß wir von luft-trocknen Präparaten ausgegangen sind, die keinen Alkohol, sondern genau 10% Wasser, entsprechend der Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ , enthielten. Dieses eine Mol  $H_2O$  auf  $C_6H_{10}O_5$  verloren sie beim Trocknen und gaben dann auf  $C_6H_{10}O_5$  stimmende Kohlenstoff-Wasserstoff-Werte. Daß kein Alkohol bzw. keine Amide vorhanden waren, hoben wir schon hervor; auch die Drehwerte hätten unter der Annahme der Verunreinigungen unmöglich auf  $+194^0$  stimmen können, was ja in der Tat bei den Bernerschen verunreinigten Substanzen auch nicht der Fall war.

Bei unseren Versuchen haben wir wieder im Vakuum über  $P_2O_5$  bei  $80^0$ , Berner, wie in seiner Inulin-Arbeit, im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Molekulargewichts-Bestimmungen in Acetamid oder Formamid mit nach seinen Erfahrungen genügend getrockneten Präparaten führt Berner überhaupt nicht an, dagegen verwendet er erneut mit Alkohol und Formamid zugegebenermaßen verunreinigte Präparate zur Kryoskopie in Wasser und zieht daraus seine Schlüsse.

Berner trocknet sein Formamid 1 Stde. im Vakuum bei  $90-95^0$ , offenbar in dem Glauben, daß dieser hochsiedende und sehr hygroskopische Körper dabei das Wasser verlieren würde. Wir haben kürzlich die Reinigungs-Operationen beschrieben<sup>10)</sup>, die notwendig sind, um Formamid in genügender Weise für die Ziele unserer Arbeitsmethoden vorzubereiten. Aus ihnen geht hervor, daß das Trocknen im Vakuum, dazu noch ohne Entfernung der stets vorhandenen Ameisensäure, unmöglich dazu geeignet sein kann, ein Formamid vom Schmelzpunkt von mindestens  $1.8^0$  zu erhalten, wie es für die Depolymerisation verwendet werden muß. Wir wenden 0.5-1-proz. Lösungen von Glykogen in Formamid an, Berner die 5-fache Konzentration. Beim Mol.-Gew. 255 hat sich Berner 1 verrechnet; die richtige Zahl ist 173.

Es ist also nicht unsere Schuld, wenn Hr. Berner unsere Versuchsergebnisse nicht zu bestätigen vermag.

<sup>7)</sup> B. 63, 2636, Anm. 4 [1930].

<sup>8)</sup> B. 63, 1093 [1930].

<sup>9)</sup> B. 63, 2760 [1930].

<sup>10)</sup> B. 63, 2631 [1930].