

## Hexaamylose-acetat.

4.416 mg Sbst.: 7.985 mg CO<sub>2</sub>, 2.20 mg H<sub>2</sub>O, 0.013 mg Rest. Gef. C 49.5, H 5.59.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.82^0) : (0.5 \times 0.0571) = +143^0 \text{ (Chloroform)}$$

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.85^0) : (0.5 \times 0.0595) = +142^0 \text{ (Chloroform)}$$

## Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen der Acetate der Tri- und Hexaamylose.

	Lösungs- mittel g	Sbst. g	Konzentrat. %	Depress.	Molgew.	
Campher	Triamylose	0.3043	0.0324	10.6	4.5 <sup>0</sup>	946
		0.2948	0.0285	9.7	4.5 <sup>0</sup>	859
	Hexaamylose	0.3120	0.0292	9.0	2.2 <sup>0</sup>	1850
		0.3208	0.0238	7.4	2.5 <sup>0</sup>	1725
Naphthalin	Hexaamylose	27.0	0.1445	0.5	0.050 <sup>0</sup>	755
		27.07	0.2139	0.8	0.072 <sup>0</sup>	759
Dioxan	Hexaamylose	15.0	0.1317	0.9	0.058 <sup>0</sup>	749
		15.0	0.2071	1.4	0.086 <sup>0</sup>	795
Bromoform	Triamylose	42.6	0.0955	0.2	0.031 <sup>0</sup>	1041
		43.4	0.1956	0.5	0.042 <sup>0</sup>	1540
		42.6	0.2980	0.7	0.050 <sup>0</sup>	2015
		43.4	0.3123	0.7	0.062 <sup>0</sup>	1671
	Hexaamylose	43.4	0.2161	0.5	0.017 <sup>0</sup>	4218
	43.4	0.2874	0.7	0.012 <sup>0</sup>	7947	

Das zur Kryoskopie verwandte Dioxan wurde wie folgt gereinigt: Wir ließen das technische Dioxan 24 Stdn. über Natrium und Ätznatron stehen. Das von den Verunreinigungen dekantierte Produkt destillierten wir bei gewöhnlichem Druck und wandten zur Kryoskopie die Fraktion zwischen 97<sup>0</sup> und 100<sup>0</sup>. Diese Fraktion zeigte den Schmp. 6.5<sup>0</sup>. Wir prüften, ob unser Produkt die in der Literatur mit 4.95 angegebene kryoskopische Konstante besaß, und benutzten zur Kontrolle Pentacetyl-glucose. Wir fanden, daß für unser Dioxan die Konstante 4.95 einzusetzen ist<sup>1)</sup>.

Dioxan g	Glucose-pentacetat g	Depression	Molgew.
15.0	0.1254	0.11 <sup>0</sup>	376
15.0	0.2411	0.20 <sup>0</sup>	397

338. H. Pringsheim, A. Weidinger und P. Ohlmeyer: Über neue Polyamylosen, II. (Beiträge zur Chemie der Stärke, XXVI.)<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 21. März 1931.)

In unserer ersten Mitteilung über die Amylosane<sup>2)</sup> teilten wir anhangsweise mit, daß das  $\alpha$ -Amylosan, in Formamid gelöst, sich bei 6-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade in einen Körper umwandelt, der aus wäßrigem Alkohol in 6-seitigen Tafeln kristallisiert. Diese Krystalle werden hier in Fig. 1 der Tafel (S. 2128/29) abgebildet<sup>3)</sup>. Denselben Körper erhielten wir auf ähnlichem Wege, direkt von der  $\alpha$ -Tetraamylose ausgehend.

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. P. Ohlmeyer.

<sup>2)</sup> XXV. Mittell.: B. 64, 2117 [1931]. <sup>3)</sup> B. 63, 2628 [1930].

<sup>3)</sup> Wir danken der Firma Karl Zeiss, Berlin, für die Herstellung der Mikro-photogramme.

Ebenso gewannen wir durch Erhitzen von  $\beta$ -Hexaamylose in Formamid ein analoges Produkt der  $\beta$ -Reihe, das aus wäßrigem Alkohol gleichfalls in schön krystallisierter Form zu erhalten war, wie die Abbildung in Fig. 2 zeigt. Beide Körper erhielten wir in 70–80-proz. Ausbeute; sie zeigten wieder die Zusammensetzung  $C_6H_{10}O_5$  und die für die Polyamylosen charakteristische Eigenschaft, mit organischen Lösungsmitteln, z. B. Trichloräthylen, in Wasser schwerlösliche Additionsverbindungen zu geben. Das in schwarzgrünen Prismen krystallisierende Jodprodukt der  $\alpha$ -Reihe haben wir bereits in Fig. 8 der XXIV. Mitteilung<sup>2)</sup> abgebildet. Dagegen ist es uns nicht gelungen, in einwandfreier Weise ein charakteristisches Jodprodukt des  $\beta$ -Körpers zu erhalten, wohl deshalb, weil zusammen mit dem schwach braun gefärbten, prismatischen Jodkörper beim Erkalten aus konzentrierter wäßriger Lösung die Substanz selbst mit ausfällt.

Wegen der Schwerlöslichkeit ließ sich selbst die spezif. Drehung des  $\beta$ -Körpers in Wasser nicht bestimmen; wir verwandten ein Pyridin-Wassergemisch (7 : 3) und fanden  $+146^\circ$ . Bei dieser Gelegenheit prüften wir die Drehung der  $\beta$ -Hexaamylose im Pyridin-Gemisch nach und fanden unsere frühere Angabe<sup>4)</sup> bestätigt. Der  $\alpha$ -Körper drehte in Wasser  $+139^\circ$ . Sein Molekulargewicht ließ sich kryoskopisch in Wasser einwandfrei entsprechend einem Glucose-anhydrid ermitteln, eine Bestimmung, die natürlich beim  $\beta$ -Körper nicht ausführbar war. Beim Siedepunkt des Wassers gingen beide Substanzen, entsprechend dem allgemeinen Verhalten der Polyamylosen, wie das an der Diamylose<sup>5)</sup> und Triamylose<sup>6)</sup> schon früher ermittelt wurde, in den kolloid-dispersen Zustand über<sup>7)</sup>. Beide Körper verwandelten wir in ihre Acetate, deren Molekulargewicht wir in Dioxan ermittelten. Merkwürdigerweise fanden wir in beiden Fällen einen trimeren Wert.

Wir nennen die beiden durch Erhitzen in Formamid gewonnenen, neuen krystallisierten Zucker  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Allo-amylosan.

Nachdem wir in bezug auf die spezif. Drehung der Tetraamylose eine Korrektur um ca.  $9^\circ$  hatten einführen müssen, prüften wir die früheren Drehwerts-Bestimmungen nach. Und zwar mit folgendem Ergebnis:

$\beta$ -Hexaamylose zeigt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet,  $+158^\circ$ , bei weiterem Erhitzen steigt die Drehung innerhalb 1 Stde. auf  $+172^\circ$  und bleibt dann innerhalb weiterer 2 Stdn. Erhitzung konstant. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol geht der Drehwert wieder auf  $+159^\circ$  zurück, läßt sich dann aber durch Erhitzen nicht wieder in die Höhe treiben. Dasselbe war auch beim Umkrystallisieren aus Wasser der Fall. Dieselbe auffallende Erscheinung (Einzelheiten vergl. Versuchs-Teil) beobachteten wir beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Iso-amylosan, nicht jedoch bei den Amylosanen. Zur nochmaligen Unterscheidung der Amylosane von den Iso-amylosanen stellten wir auch die Acetate der letzteren her, an denen wir die zu erwartenden Unterschiede von  $10$ – $15^\circ$  im Drehwert gegenüber den Amylosan-acetaten beobachteten.

$\alpha$ -Amylosan zeigte im ultravioletten Lichte eine stärkere Fluorescenz als  $\alpha$ -Iso-amylosan. In der  $\beta$ -Reihe konnten wir bei sehr schwachem Leuchten keine Unterschiede feststellen. Die Schmelzpunkte unserer Polyamylosen lagen sehr hoch, zwischen  $300^\circ$  und  $310^\circ$ . Einwandfrei ließ sich nur feststellen, daß am selben Thermometer Tetraamylose etwas höher als die unter sich gleich schmelzenden  $\alpha$ -Amylosane, und  $\beta$ -Hexaamylose etwas niedriger als die gleich schmelzenden Präparate der  $\beta$ -Amylosan-Reihe schmolzen.

<sup>4)</sup> B. 68, 2636 [1930].    <sup>5)</sup> B. 56, 1520 [1923].    <sup>6)</sup> B. 55, 1433 [1922].

<sup>7)</sup> Wegen der experimentellen Einzelheiten vergl. H. Pringsheim u. C. Lamm, Kolloid-Ztschr. 54, 36 [1931].

Hr. Dr. Michael stellte über den Geschmack der Amylosane das Folgende fest:  $\alpha$ -Amylosan ist äußerst schwach süß, fast geschmacklos,  $\beta$ -Amylosan ist dagegen entschieden süß. Infolge des schwachen Geschmacks des  $\alpha$ -Amylosans war eine Entscheidung über die „Geschmacks-Helligkeit“ nicht möglich.

Bekanntlich hat Karrer die Umwandlung der Polyamylosen auf dem Wege über die Aceto-brommaltose und die Heptacetyl-maltose in Maltose erreicht<sup>8)</sup>. Er ließ zu diesem Zwecke Acetyl-bromid auf die Polyosen einwirken und behandelte die dabei gebildete Aceto-brommaltose durch Schütteln in ätherischer Lösung mit Silbercarbonat; so entstand krystallisierte Heptacetyl-maltose, die gewogen und durch Schmelzpunkt und Drehwert identifiziert wurde. Die Ausbeute war bei den Polyamylosen wesentlich geringer als bei der Stärke. Noch niedriger war sie bei den Amylosanen, z. B. 120 mg Heptacetyl-maltose aus  $\frac{1}{2}$  g  $\alpha$ -Amylosan. Hier reichte die Substanz zu Mischschmelzpunkts- und Drehungs-Bestimmung, bei  $\beta$ -Amylosan nur zu ersterer. Der wesentlich interessantere Fall ist der des  $\alpha$ -Amylosans: ausgehend von einem Zucker, der in Wasser auf ein Glucose-anhydrid stimmende Werte ergab, entstand nach der Karrerschen Methode ein Derivat der Maltose, ein sicherer Beweis dafür, daß in der hier eingeleiteten Reaktionsfolge weder bei den Polyamylosen, noch bei der Stärke Maltose im Abbau entstanden ist. Wie schon des öfteren betont, handelt es sich hierbei um eine synthetische Bildung der Maltose aus den labilen  $\gamma$ -glucosidischen Bruchstücken der fraglichen Polyosen, die nicht als Beweis für das Vorhandensein von Maltose-Bindungen in ihnen herangezogen werden darf.

Zum Schluß haben wir die beiden Amylosane und Iso-amylosane noch als Substrat für Fermentversuche benutzt und festgestellt, daß sie weder durch die  $\alpha$ -Glucosidase der Hefe, noch die  $\beta$ -Glucosidase des Emulsins, noch die Malz-Amylase, dagegen aber durch die in der Taka-Diastase enthaltenen Fermente gespalten werden. Auch in dieser Beziehung ist das Verhalten dieser Körper ganz analog zu dem der Polyamylosen<sup>9)</sup>. Die Präparate der  $\beta$ -Reihe wurden von den Taka-Fermenten stärker als die der  $\alpha$ -Reihe gespalten, in sehr viel höherem Maße ist das bei den  $\beta$ -Amylosanen der Fall.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\alpha$ -Allo-amylosan.

3 g  $\alpha$ -Tetraamylose wurden  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $78^{\circ}$  über  $P_2O_5$  getrocknet, dann in 100 ccm Formamid (Schmp.  $+2^{\circ}$ ) gelöst. Diese Lösung wurde 4 Stdn. am Rückflußkühler im Vakuum gekocht und das entstandene  $\alpha$ -Allo-amylosan mit einer Alkohol-Äther-Mischung ausgefällt. Die abgesaugte Substanz wurde mit Alkohol gewaschen, aus verd. Alkohol mehrmals umkrystallisiert und über  $P_2O_5$  bei  $78^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.532 mg Subst.: 7.315 mg  $CO_2$ , 2.58 mg  $H_2O$ . Gef. C 44.03, H 6.37.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.57^{\circ}) : (0.5 \times 0.0410) = +139^{\circ}$  (in Wasser) (weitere Werte:  $+141^{\circ}$ ,  $+138^{\circ}$ ).

Die Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Wasser ergab:

0.1135, 0.2288 g Subst. in 15 g Lösungsmittel:  $\Delta = 0.076^{\circ}$ ,  $0.129^{\circ}$ . Molgew. ber. 162, gef. 184, 215.

<sup>8)</sup> P. Karrer u. C. Nägeli, *Helv. chim. Acta* 4, 169, 179 [1921].

<sup>9)</sup> B. 46, 2959 [1913], 59, 2738 [1926].

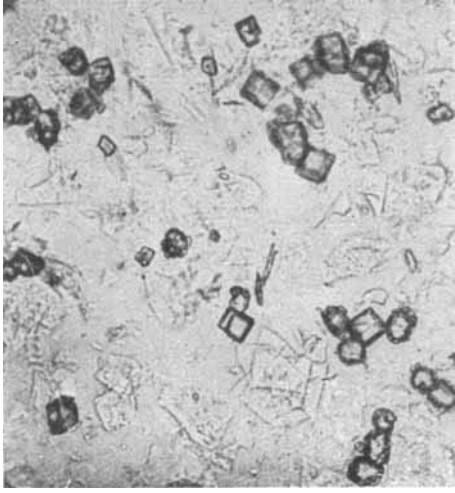
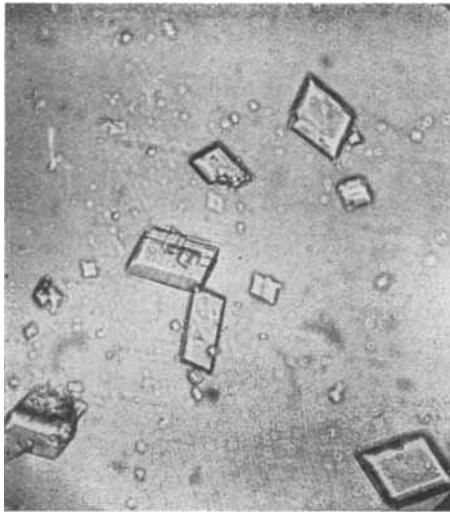


Fig. 1.  $\alpha$ -Allo-amylosan.



H. Pringsheim, A. Weidinger und P. Ohlmeyer, B. 64, 2125 [1931].

Beim Versuch, das Molekulargewicht von  $\alpha$ -Allo-amylosan nach der Siedepunkts-Methode in Wasser zu bestimmen, ergab sich in ca. 6-proz. Lösung eine Depression.

#### $\beta$ -Allo-amylosan.

$\beta$ -Allo-amylosan wurde auf dieselbe Weise wie  $\alpha$ -Allo-amylosan aus  $\beta$ -Hexaamylose dargestellt und getrocknet.

4.600 mg Sbst.: 7.480 mg CO<sub>2</sub>, 2.67 mg H<sub>2</sub>O. Gef. C 44.36, H 6.50.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.77^\circ) : (0.5 \times 0.0524) = 146^\circ$  (in Pyridin-Wasser [7:3]) (weiterer Wert +144°).

Beide Präparate wurden mit der üblichen Pyridin-Essigsäure-anhydrid-Mischung acetyliert und die aus Toluol umkrystallisierten Produkte analysiert.

#### $\alpha$ -Allo-amylosan-acetat.

5.437 mg Sbst.: 9.990 mg CO<sub>2</sub>, 2.715 mg H<sub>2</sub>O. Gef. C 50.2, H 5.58.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +3.6^\circ) : (0.5 \times 0.0320) = +112^\circ$  (in Chloroform) (weiterer Wert: +113°).  
0.1430 g Sbst. in 15 g Dioxan:  $\Delta = 0.054^\circ$ . Molgew. ber. auf 3 × C<sub>6</sub> 864, gef. 874.

#### $\beta$ -Allo-amylosan-acetat.

4.947 mg Sbst.: 9.030 mg CO<sub>2</sub>, 2.340 mg H<sub>2</sub>O. Gef. C 49.8, H 5.29.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +5.1^\circ) : (0.5 \times 0.0412) = +124^\circ$  (in Chloroform).  
0.1436, 0.2400 g Sbst. in 15.0 g Dioxan:  $\Delta = 0.060^\circ, 0.090^\circ$ . Molgew. ber. auf 3 × C<sub>6</sub> 864, gef. 790, 880.

#### Änderung der Drehung der $\beta$ -Hexaamylose und des $\alpha$ - und $\beta$ -Iso-amylosans durch Erhitzen.

$\beta$ -Hexaamylose wurde in  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.68^\circ) : (0.5 \times 0.0426) = +159^\circ$  (in Wasser).

Nach 1-stdg. Erhitzen wurde gefunden:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.78^\circ) : (0.5 \times 0.0454) = +171^\circ$ ,

nach 3 Stdn.:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.74^\circ) : (0.5 \times 0.0427) = +173^\circ$ ,

nach 3-stdg. Erhitzen des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.79^\circ) : (0.5 \times 0.0501) = +157^\circ$ .

Aus Wasser umkrystallisierte  $\beta$ -Hexaamylose wurde im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 78° bis zur Gewichtskonstanz innerhalb ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. getrocknet:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.68^\circ) : (0.5 \times 0.0429) = +158^\circ$  (Wasser).

Nach 1-stdg. Erhitzen wurde gefunden:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.75^\circ) : (0.5 \times 0.0436) = +172^\circ$  (Wasser),

nach 3-stdg. Erhitzen blieb die Drehung unverändert. Nach 3-stdg. Erhitzen des aus Wasser umkrystallisierten Produktes:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.59^\circ) : (0.5 \times 0.0375) = +157^\circ$  (Wasser).

#### $\beta$ -Iso-amylosan.

Nach Trocknen bis Gewichtskonstanz (30 Min.):

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.74^\circ) : (0.5 \times 0.0492) = +150^\circ$ ,

nach 3 Stdn. langem Erhitzen:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.78^\circ) : (0.5 \times 0.0457) = +172^\circ$ ,

nach 3 Stdn. langem Erhitzen des umkrystallisierten Produktes:

$[\alpha]_D^{20} = (5 \times +0.61^\circ) : (0.5 \times 0.0400) = +152^\circ$ .

$\alpha$ -Iso-amylosan.

Nach Trocknen bis Gewichtskonstanz:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.57^0) : (0.5 \times 0.0442) = +129^0,$$

nach 3-stdg. Erhitzen:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 + 0.70^0) : (0.5 \times 0.0463) = +151^0,$$

nach 3-stdg. Erhitzen des umkrystallisierten Produktes:

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.61^0) : (0.5 \times 0.0468) = +130^0.$$

Drehung der  $\beta$ -Hexaamylose in wäßrigem Pyridin (7:3)

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.76^0) : (0.5 \times 0.0574) = +133^0.$$

 $\alpha$ -Iso-amylosan-acetat.4.800 mg Sbst.: 8.720 mg CO<sub>2</sub>, 2.39 mg H<sub>2</sub>O. Gef. C 49.5, H 5.57.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.65^0) : (0.5 \times 0.0615) = +105^0 \text{ (in Chloroform) (weiterer Wert } +106^0).$$

 $\beta$ -Iso-amylosan-acetat.4.820 mg Sbst.: 8.790 mg CO<sub>2</sub>, 2.42 mg H<sub>2</sub>O, 0.018 mg Rest. Gef. C 49.9, H 5.64.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.72^0) : (0.5 \times 0.060) = +120^0 \text{ (in Chloroform) (weiterer Wert } +122^0).$$

Heptacetyl-maltose aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylosan.

0.5 g  $\alpha$ -Amylosan wurden in einem kleinen Rundkolben, der mit einem Chlorcalcium-Rohr versehen war, mit 50 ccm Acetylbromid übergossen, anfangs mit Eis gekühlt und dann bei Zimmer-Temperatur solange stehen gelassen, bis der größte Teil des  $\alpha$ -Amylosans in Lösung ging, was nach ca. 5 Stdn. der Fall war. Die so entstandene trübe Lösung wurde in Eiswasser gegossen. Es fiel dabei ein weißer, amorpher Körper aus, die Aceto-brommaltose. Nach dem Absaugen wurde die noch feuchte Substanz in Äther gelöst und mit frisch gefälltem Silbercarbonat 2 Stdn. geschüttelt. Die Heptacetyl-maltose scheidet sich dabei aus und wird zusammen mit den Silberrückständen abgenutscht und die ganze Reaktionsmasse während mehrerer Stunden mit viel Chloroform gekocht. Die abfiltrierte Chloroform-Lösung der Heptacetyl-maltose wird zur Trockne verdampft und der rohe Rückstand aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Ausbeute an reiner Heptacetyl-maltose: 120 mg. Der Schmp. 178–179<sup>0</sup>, Misch-Schmp. 176<sup>0</sup>.

$$[\alpha]_D^{20} = (5 \times 0.38^0) : (0.5 \times 0.050) = +76^0 \text{ (in Acetylen-tetrachlorid).}$$

0.5 g  $\beta$ -Amylosan haben wir auf dieselbe Weise verarbeitet. Die Reaktion geht dabei viel schneller vor sich, was auch durch Einstellen in Eiswasser nicht verhindert werden kann. Die Ausbeute an Heptacetyl-maltose war so gering, daß wir auf eine Drehungs-Bestimmung verzichten und uns nur auf die Identifizierung durch Schmp. (177<sup>0</sup>) und Misch-Schmp. (176–177<sup>0</sup>) beschränken mußten.

## Ferment-Versuche.

	$\alpha$ -Glucosidase	$\beta$ -Glucosidase	Malz-Amylase	Taka-Diastase
$\alpha$ -Amylosan.....	—	—	—	+
$\beta$ -Amylosan.....	—	—	—	+
$\alpha$ -Iso-amylosan .....	—	—	—	+
$\beta$ -Iso-amylosan .....	—	—	—	+

$\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosidase wurden gegen Maltose resp. Milchzucker, Malz-Amylase gegen Stärke geprüft.

Im folgenden geben wir die Daten der Spaltungsversuche mit Taka-Diastase:

Die Stammlösungen:  $\alpha$ -Amylosan 0.4942 g,  $\beta$ -Amylosan 0.4997 g,  $\alpha$ -Iso-amylosan 0.5004 g in je 50 ccm, und  $\beta$ -Iso-amylosan 0.3150 g in 30 ccm Wasser. Von diesen Lösungen wurden je 5 ccm genommen und mit je 2 ccm dialysierter Lösung von 120 mg Taka-Diastase in 40 ccm Wasser und 3 ccm Puffer-Lösung ( $p_H = 4.5$ ) 24 Stdn. bei 37° stehen gelassen. Titration mit  $1/60$ -n. Kaliumpermanganat.

	mg Cu	mg Zucker	% Spaltung
$\alpha$ -Amylosan .....	4.4	2.2	4.4
$\beta$ -Amylosan .....	41.3	20.6	41.2
$\alpha$ -Iso-amylosan ....	3.8	1.9	3.7
$\beta$ -Iso-amylosan ....	40.0	20.0	38.1

In einer anderen Versuchsreihe haben wir die Versuche mit der doppelten Menge Taka-Diastase während 48 Stdn. durchgeführt und folgende Resultate erzielt.

	mg Cu	mg Zucker	% Spaltung
$\alpha$ -Amylosan .....	8.9	4.6	9.3
$\beta$ -Amylosan .....	55.6	28.1	56.3
$\alpha$ -Iso-amylosan ....	8.5	4.4	8.7
$\beta$ -Iso-amylosan ....	54.0	27.3	52.0

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

### 339. N. D. Zelinsky und N. S. Koslow: Über Phytosterine und Abietinsäure als Muttersubstanzen der optisch aktiven Bestandteile des Erdöls.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]  
(Eingegangen am 16. Juni 1931.)

Die Theorie eines organischen Ursprungs des Erdöls fand in den Untersuchungen von Zelinsky und seinen Mitarbeitern Lawrowsky und Semiganowsky<sup>1)</sup>, die zur Darstellung von künstlichen, optisch aktiven Mineralölen durch trockne Destillation des Cholesterins und der Harzsäuren in Gegenwart von Aluminiumchlorid führten, ihre volle Bestätigung. Aber nicht nur Cholesterin, ein nicht unwesentlicher Bestandteil der Organe und Zellen der höheren und niederen Tierorganismen, bedingt in seinen Zerfallprodukten die optische Aktivität des Erdöls. Auch organische Stoffe pflanzlicher Herkunft nehmen unzweifelhaft an den erdölbildenden Prozessen teil, und es soll nun gezeigt werden, welche Stoffe der Pflanzenwelt bei ihrem allmählichen Zerfall zur Bildung von optisch aktiven Kohlenwasserstoffen Veranlassung geben könnten.

Zelinsky und Semiganowsky stellten fest, daß die Harzsäuren zu diesen Stoffen zu zählen sind, die bei ihrer Zersetzung in Gegenwart von Aluminiumchlorid eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen geben, deren höhere Fraktionen optisch aktiv sind. Das tierische Cholesterin und alle Phytosterine stehen in genetischer Beziehung zueinander, ungeachtet der sehr großen Zahl von Pflanzen-Sterinen; auch das Grundskelett der

<sup>1)</sup> B. 60, 1793 [1927], 61, 1291 [1928], 62, 2202 [1929].