

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1932, Nr. 5.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

4. Mai.

135. Endre Berner und Rolf Petersen: Über die sogenannten Hexosane aus Stärke.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Höiskole, Trondheim.]
(Eingegangen am 15. März 1932.)

In einer Reihe von Abhandlungen haben A. Pictet und Mitarbeiter¹⁾ die Depolymerisation der Stärke durch Erhitzen mit Glycerin beschrieben. Ausgehend von dem bekannten Verfahren von Zulkowski²⁾, nach welchem Stärke durch Erhitzen mit Glycerin wasser-löslich gemacht wird, ohne die blaue Jod-Reaktion zu verlieren, haben die genannten Forscher das Erhitzen, bei erhöhter Temperatur, auf längere Zeit ausgedehnt. Dadurch stellten sie fest, daß sich die Jod-Reaktion nach und nach über violett, rot und gelb ändert, bis schließlich, nach ungefähr $\frac{3}{4}$ Std., keine Färbung mehr auftritt. Nach dem Erhitzen wurde die Hauptmenge des Glycerins im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Alkohol behandelt, wobei ein festes, hygroskopisches Pulver zurückblieb, dessen Analyse mit der Formel $[C_6H_{10}O_5]_n$ — also einem Trihexosan — übereinstimmte. Sein Drehungsvermögen wurde zuerst zu $+162^\circ$ angegeben, später aber von Pictet³⁾ selbst auf $+154^\circ$ korrigiert. H. Pringsheim und K. Wolfsohn⁴⁾, die die Darstellung des Trihexosans bestätigt haben, geben den Wert $+166^\circ$ an. Nach R. Kuhn und W. Ziese⁵⁾ ist das Drehungsvermögen $+164^\circ$. Wurde das Erhitzen mit Glycerin abgebrochen, wenn die Rotfärbung durch Jod am stärksten war und das Produkt in ähnlicher Weise mit Alkohol gereinigt, so entstand ein Hexahexosan mit dem Drehungsvermögen $+173^\circ$. Endlich meinen Pictet und Mitarbeiter die vollständige Depolymerisation der Stärke bis zu einem Monohexosan bewerkstelligt zu haben, nämlich durch 15-stdg. Erhitzen des Trihexosans mit Glycerin auf $200-210^\circ$. Zwar soll dabei nicht das freie Monohexosan entstehen, sondern eine anhydridische Verbindung mit 1 Mol. Glycerin von dem Drehungsvermögen $+69^\circ$.

Erfahrungen über die Schwierigkeiten, die bei der Reinigung von Polysacchariden auftreten, welche der eine von uns⁶⁾ während seiner Untersuchungen über die vermeintliche Depolymerisation des Inulins und Glykogens

¹⁾ A. Pictet u. R. Jahn, Helv. chim. Acta 5, 640 [1922]; A. Pictet u. P. Stricker, Helv. chim. Acta 7, 932 [1924]; A. Pictet u. R. Salzmann, Helv. chim. Acta 7, 934 [1924], 10, 276 [1927]; A. Pictet u. H. Vogel, Helv. chim. Acta 12, 700 [1929].

²⁾ B. 18, 1395 [1880].

³⁾ Helv. chim. Acta 9, 33 [1926].

⁴⁾ B. 57, 887 [1924].

⁵⁾ B. 59, 2314 [1926].

⁶⁾ E. Berner, B. 63, 1356, 2760 [1930], 64, 842, 1531 [1931]. — Anmerk.: Das in kaltem Wasser leichtlösliche Inulin habe ich damals als die amorphe Form des Kohlenhydrates gedeutet. Dies ist neuerdings röntgenspektrographisch von J. R. Katz und A. Weidinger, Rec. trav. chim. Pays-Bas 50, 1133 [1931], bestätigt worden.

E. Berner.

machte, legten es nahe, auch die erwähnten Depolymerisationsprodukte der Stärke näher zu untersuchen. Erstens haben wir dabei bestätigen können, daß die von Pictet und Mitarbeitern beschriebene Behandlung der Stärke mit Glycerin gewöhnlich zu Produkten führt, deren Zusammensetzung scheinbar den oben erwähnten Hexosanen entspricht. Zweitens haben wir aber festgestellt, daß diese sog. Hexosane nur aus undefinierbaren, mit Alkohol und Glycerin stark verunreinigten Abbauprodukten der Stärke bestehen. Beispielsweise haben wir nach Pictets Angaben ein „Hexahexosan“ dargestellt, das ein scheinbares Molekulargewicht von 983 besaß (ber. für $[C_6H_{10}O_5]_6$ 972). Die Analyse zeigte indessen, daß dieses Präparat 2.45 % Glycerin und 3.25 % Alkohol enthielt. zieht man bei dem kryoskopischen Versuch die von diesen Verunreinigungen hervorgerufenen Depressionen von der beobachteten ab, so ergibt sich ein mittleres Molekulargewicht des Abbauproduktes von ungefähr 20000. Für das Drehungsvermögen dieses zuerst dargestellten Präparates von „Hexahexosan“ fanden wir +186°, bei anderen Versuchen Werte wie +173° und +178°.

Bei der Darstellung des „Trihexosans“ erhielten wir z. B. ein Präparat mit dem scheinbaren Molekulargewicht 461 (berechnet für $[C_6H_{10}O_5]_3$ 486). Es enthielt jedoch 4.66 % Alkohol und 8.80 % Glycerin; das mittlere Molekulargewicht des Abbauproduktes ist folglich ungefähr 4500. Bei anderen Versuchen fanden wir etwas wechselnde Werte für das scheinbare Molekulargewicht und für den Gehalt an Alkohol und Glycerin. Anderes ist auch nicht zu erwarten, denn es ist nicht möglich, immer genau dieselbe Zeit auf das Abdestillieren des Glycerins zu verwenden; ferner ist nicht immer derselbe Anteil des Glycerins abzudestillieren. Daher schwankten auch die Werte des Drehungsvermögens der verschiedenen Präparate; z. B. fanden wir Werte wie +143°, +156° und +166°. Die Elementar-Analysen entsprachen vollständig den durch die Analysen gefundenen Mengenverhältnissen von Abbauprodukt $[C_6H_{10}O_5]_n$, Alkohol und Glycerin. Daß der Glycerin-Gehalt des „Trihexosans“ sich nur äußerst schwierig durch Waschen entfernen läßt, haben wir durch Versuche festgestellt, die im Versuchs-Teil näher beschrieben sind. Hier sei nur erwähnt, daß das Schütteln, 1 Woche lang bei 40°, mit absolutem Alkohol und nachfolgendes Kochen, 1 Woche lang mit demselben (mehrmales erneuerten) Lösungsmittel, den Glycerin-Gehalt eines bestimmten Präparates von 12.5 % auf 5.7 % erniedrigte.

Die Glycerin-Verbindung des Monohexosans, die Pictet und Mitarbeiter, wie erwähnt, durch längeres Erhitzen des Trihexosans mit Glycerin erhalten zu haben meinen, besitzt nach ihren Angaben ein Drehungsvermögen von +69°, ungefähr das berechnete Molekulargewicht 236 und eine Elementar-Zusammensetzung, die der Formel $C_9H_{16}O_7(C_6H_{10}O_5 + C_3H_8O_3 - H_2O)$ entspricht. Wir haben nach demselben Verfahren ähnliche Präparate gewonnen: das Drehungsvermögen war ungefähr +70°, die Gefrierpunkts-Depressionen in Wasser entsprachen Molekulargewichten von rund 240, und auch die anderen Eigenschaften, z. B. die Löslichkeit, waren die von Pictet angegebenen. Die Präparate des „Monohexosans“ stellten glasige Massen dar, die bei ungefähr 40° erweichten. Der Glycerin-Gehalt wechselte etwas von Präparat zu Präparat, entsprach aber ungefähr 1 Mol. Glycerin auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$. Dagegen konnten wir die von Pictet gefundene Elementar-Zusammensetzung nicht bestätigen. Bei sämtlichen Versuchen fanden wir einen um etwa 2 % zu niedrigen Kohlenstoff-Gehalt. Der von uns gefundene

Kohlenstoff-Prozentgehalt war allerdings immer größer als berechnet für eine Mischung der analytisch bestimmten Glycerin-Menge mit Abbauprodukten von der Zusammensetzung $[C_6H_{10}O_5]_n$. Etwas Wasser muß daher während des Erhitzen abgespalten sein. Da wir uns durch Versuche davon überzeugt haben, daß Glycerin für sich unter denselben Bedingungen nicht nennenswerte Mengen Wasser abgibt, kann der Wasser-Verlust entweder dadurch verursacht werden, daß ein kleinerer Teil des Glycerins sich unter Wasser-Abspaltung mit den Abbauprodukten verbunden hat, oder dadurch, daß die Abbauprodukte allein während des 15-stdg. Erhitzen auf 200—210° Wasser abgespalten haben. Für die letzte Auffassung spricht die starke Dunkelfärbung, die an das Caramelisieren der Zucker erinnert; wahrscheinlich wird aber das Wasser auf beide Weisen abgespalten. Jedenfalls müssen die analysierten Präparate nach unseren Befunden reichliche Mengen freies Glycerin enthalten. Dies haben wir bestätigen können durch Abtreiben von freiem Glycerin in hohem Vakuum bei einer Temperatur, die bedeutend niedriger war als die bei der Darstellung der Präparate verwendete. Ferner wurde die Inhomogenität der Präparate sichergestellt: 1) durch Schütteln mit Aceton oder Essigester, wobei Extrakte, die sehr reich an Glycerin waren, erhalten wurden, und 2) durch Umfällen aus Alkohol-Äther, wobei der Glycerin-Gehalt der Präparate stark herabgedrückt wurde. Bei den kryoskopischen Versuchen wird auch in diesem Falle ein wesentlicher Teil der Depression durch freies Glycerin (und in kleinen Mengen immer anwesenden Alkohol) hervorgerufen.

Als Resultat unserer Untersuchungen möchten wir zum Schluß hervorheben, daß die Deutung, die Pictet und Mitarbeiter in bezug auf die thermische Depolymerisation der Stärke gegeben haben, nicht zutrifft. Beim Arbeiten nach den von den genannten Forschern ausgearbeiteten Vorschriften erhält man Präparate, die nur scheinbar die Zusammensetzung der Hexosane besitzen; die Anwendung analytischer Methoden, sowie einfacher Reinigungs-Operationen lehrt aber unwiderlegbar, daß die „Hexosane“ keine chemischen Individuen sind.

Beschreibung der Versuche.

Für die meisten Versuche wurde eine Kartoffel-Stärke von Kahlbaum (hier mit K bezeichnet), für einige Versuche eine Stärke von The British Drug Houses (B. D. H.) benutzt. Das Glycerin war immer frisch im Vakuum destilliert.

„Hexahexosan“⁷⁾.

10 g Stärke (K) und 100 g Glycerin wurden in einem Rundkolben unter Umrühren langsam auf 205° erhitzt und so lange (rund 15 Min.) bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Probe mit Jod eine tiefrote Farbe gab. Das Erhitzen wurde dann sofort abgebrochen und der Kolben-Inhalt in dünnem Strahl unter gutem Rühren in 500 ml absol. Alkohol gegossen. Der Niederschlag wurde mit 300 ml absol. Alkohol verrieben und nach dem Filtrieren in wenig Wasser gelöst. Nach erneutem Fällen mit absol. Alkohol wurde der Niederschlag nochmals mit demselben Lösungsmittel verrieben und auf dem Filter gewaschen. Nach dem Trocknen bei 105° bis zur Gewichtskonstanz wurde das Präparat untersucht.

0.991 g Sbst. in 25 g Wasser, Gefrierpunkt-Depression: $\Delta = 0.075^{\circ}$. Scheinbares Molekulargewicht = 983; ber. für $(C_6H_{10}O_5)_6 = 972$.

⁷⁾ Helv. chim. Acta 7, 932 [1924].

Die für die Kryoskopie benutzte Lösung wurde nun auf das doppelte Volumen verdünnt und die Hälfte in einem Apparat aus Duran-Glas abdestilliert. Das Destillat, in dem Alkohol qualitativ mittels der Jodoform-Reaktion nachgewiesen wurde, zeigte gegenüber reinem Wasser eine Gefrierpunkts-Depression von 0.052° . Dies entspricht einer Menge von 0.0322 g oder 3.25% Alkohol. In dem Rest von der Destillation wurde, nach dem Abdampfen des Wassers, das Glycerin nach der Methode von Zeisel und Fanto ermittelt. Gef. $0.0620\text{ g AgJ} = 0.0243\text{ g}$ oder 2.45% Glycerin, was einer Depression von 0.0195° entspricht. Wird diese zusammen mit der von dem Alkohol bewirkten Depression von der beobachteten abgezogen, so resultiert eine kleine Depression, der ein mittleres Molekulargewicht des Abbauproduktes von rund 20000 entspricht.

Drehungsvermögen: $0.156\text{ g Sbst. in }9.515\text{ g Wasser (2-dm-Rohr)}$: $\alpha_D^{20} = +6.02^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = +186^{\circ}$.

In einem anderen Fall wurde ein „Hexahexosan“ mit dem Drehungsvermögen $+173^{\circ}$ dargestellt. Durch 1-maliges Umpfälzen dieses Präparates stieg das scheinbare Molekulargewicht auf 1300 und das Drehungsvermögen auf $+178^{\circ}$.

„Trihexosan“⁸⁾.

10 g Stärke (K) wurden mit 100 g Glycerin auf 205° erhitzt, bis mit Jod keine Färbung mehr entstand. Die Hauptmenge des Glycerins wurde im Hochvakuum abdestilliert, der Rückstand in der 4-fachen Menge Wasser gelöst und einige Zeit mit Tierkohle geschüttelt. Der filtrierten, klaren und farblosen Lösung wurden 350 ml absol. Alkohol zugesetzt und die ausgeschiedene zähe Masse solange mit absol. Alkohol verrieben, bis ein trocknes Pulver entstand. Dieses wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung im dünnen Strahl unter gutem Rühren in absol. Alkohol eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, auf der Nutsche wiederholt mit absol. Alkohol gewaschen und dann bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das weiße, amorphe Pulver war leichtlöslich in Wasser und Pyridin, fast unlöslich in Eisessig und ganz unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Es reduzierte die Fehlingsche Lösung nicht.

Bei einem ersten Versuch (Präp. III, 1) fanden wir ein scheinbares Molekulargewicht von 461 (ber. 486). Das Präparat enthielt nach unserer Analyse 4.66% Alkohol und 8.80% Glycerin. Bei einem zweiten Versuch (III, 2) wurde das „Trihexosan“ außer im Trockenschrank bei 105° auch $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 78° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dadurch wurde natürlich etwas mehr Alkohol vertrieben und das scheinbare Molekulargewicht folglich etwas erhöht.

Wir geben hier die analytischen Daten des Präparates III, 2 wieder:

$0.0710\text{ g Sbst. in }9.760\text{ g Wasser (2-dm-Rohr)}$: $\alpha_D^{20} = +2.25^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = +155.8^{\circ}$.
 $0.1682\text{ g Sbst.: }0.2725\text{ g CO}_2$, $0.0981\text{ g H}_2\text{O}$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 44.42, H 6.22. Gef. C 44.18, H 6.53.

$0.485\text{ g Sbst. in }20\text{ g Wasser}$: $\Delta = 0.075^{\circ}$; $M = 602$.

Die Lösung wurde dann verdünnt und destilliert. 20 ml Destillat : $\Delta = 0.0275^{\circ}$, was 0.0136 g oder 2.80% Alkohol entspricht. Der Alkohol wurde mittels der Jodoform-Probe nachgewiesen. Die Glycerin-Bestimmung im Rückstand ergab: $0.1070\text{ g AgJ} = 0.0419\text{ g}$ oder 8.65% Glycerin. Für eine aus $88.55\% [\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6]_{\text{in}}$, 8.65% Glycerin

⁸⁾ Helv. chim. Acta 5, 640 [1922].

und 2.80% Alkohol bestehende Substanz berechnet sich eine elementare Zusammensetzung von C 44.18 und H 6.63, was in guter Übereinstimmung mit der gefundenen steht. Das auf alkohol- und glycerin-freie Substanz berechnete Molekulargewicht ist 8000.

Ein drittes Präparat (III, 3) wurde für Glycerin-Extraktionen benutzt; es wurde analysiert, nachdem es zuerst bei 105° und dann 2 Std. bei 78° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet worden war.

0.1035 g Sbst. in 8.912 g Wasser (2-dm-Rohr): $\alpha_D^{20} = +3.30^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +143.5^\circ$.

0.2141 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.1269 g H₂O. Gef. C 43.92, H 6.63.

0.503 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.087^\circ$; M = 538.

Verdünnt und destilliert (20 ml Destillat): $\Delta = 0.0155^\circ$, entsprechend 0.00767 oder 1.52% Alkohol (Jodoform-Probe positiv). Glycerin-Bestimmung: 0.1599 g AgJ = 0.0627 g oder 12.45% Glycerin. Die für 86.03% C₆H₁₀O₅ + 12.45% Glycerin + 1.52% Alkohol berechnete Elementar-Zusammensetzung ist: C 43.88, H 6.64. Molekulargewicht der alkohol- und glycerin-freien Substanz = 5000.

Die nachfolgenden Versuche zeigen, wie schwierig sich das Glycerin durch Auswaschen entfernen lässt.

2 g von Präp. III, 3 wurden 2-mal 24 Std., jedesmal mit 50 ml reinem Aceton, geschüttelt. Der Glycerin-Gehalt wurde dadurch nur auf 12.27% heruntergebracht; nach fortgesetztem Schütteln (2-mal 24 Std. mit 50 ml absol. Alkohol) war der Glycerin-Gehalt 11.45%.

1.5 g von Präp. III, 3 wurden 1 Woche bei 40° mit 50 ml absol. Alkohol geschüttelt (der Alkohol wurde 1-mal erneuert). Das extrahierte Präparat enthielt 8.85% Glycerin. Dieses Präparat wurde nun 1 Woche mit absol. Alkohol gekocht, wobei der Alkohol 3-mal erneuert wurde; nach dem Trocknen, erst 5 Std. bei 105° und dann 1½ Std. bei 78° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd, wurde es analysiert.

0.1774 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.1009 g H₂O. — Gef. C 44.18, H 6.36.

0.425 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.042^\circ$; M = 940.

Verdünnt und destilliert (20 ml Destillat): $\Delta = 0.0095^\circ$, entspr. 0.0047 g oder 1.10% Alkohol. Glycerin-Bestimm.: 0.0622 g AgJ = 0.0244 g oder 5.74% Glycerin.

Elementar-Zusammensetzung ber. aus der Analyse: C 44.20, H 6.44. Molekulargewicht der alkohol- und glycerin-freien Substanz = 4700, also innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe wie vor der Extraktion.

Durch Acetylieren des „Trihexosans“ erhielten wir Acetate, deren Drehungsvermögen, wie zu erwarten, abhängig von dem Drehungsvermögen des Ausgangsproduktes war. Ein „Trihexosan“ von +166° gab ein Acetat von +141° und ein „Trihexosan“ von +151° ein Acetat von +122°. Die Zusammensetzung der Acetate entsprach ungefähr einem Triacetat von C₆H₁₀O₅.

0.1607 g Sbst.: 0.2925 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₆H₇O₅(CO.CH₃)₃. Ber. C 49.98, H 5.60. Gef. C 49.64, H 5.63.

Pictet und Jahn erhielten aus ihrem „Trihexosan“ von +162° ein „Trihexosan-nonoacetat“ mit dem Drehungsvermögen +126°.

„Monohexosan“⁹⁾.

7 g „Trihexosan“ und 15 g Glycerin wurden im Ölbad 15 Std. auf 200–210° erhitzt. Die Hauptmenge des Glycerins wurde dann im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand in absol. Alkohol gelöst. Auf Zusatz

⁹⁾ Helv. chim. Acta 10, 276 [1927].

von wasser-freiem Äther schied sich eine voluminöse Substanz aus, die schnell zu einer klebrigen Masse zusammenbackte. Diese wurde noch einmal in absolutem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz in einem mit Phosphorpentooxyd getrockneten Luftstrom bei 100° erstarrte das Produkt zu einer glasigen Masse, die bei ungefähr 40° weich wurde.

0.2015 g Sbst. in 5.449 g Wasser (2-dm-Rohr): $\alpha_D^{20} = +4.95^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +69.4^\circ$.

0.2082, 0.1947 g Sbst.: 0.3325, 0.3111 g CO₂, 0.1299, 0.1217 g H₂O. — Gef. C 43.56, 43.58, H 6.98, 6.99.

0.228 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.092^\circ$; M = 230.

Verdünt und destilliert (20 ml Destillat): $\Delta = 0.007^\circ$, entspr. 0.0035 g oder 1.5% Alkohol (Jodoform-Probe positiv). Glycerin-Bestimmung im Rückstand von der Destillation: 0.2200 g AgJ = 0.0863 g oder 37.85% Glycerin.

Um die nachfolgende Überlegung zu vereinfachen, wurden die gefundene Elementar-Zusammensetzung und der Glycerin-Gehalt auf alkohol-freie Substanz umgerechnet. Die Resultate sind: C 43.43, H 6.89 und Glycerin 38.43%. Die von Pictet vorausgesetzte Verbindung aus 1 Mol. eines Mono hexosans mit 1 Mol. Glycerin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser hätte die Zusammensetzung C 45.73 und H 6.83. Dies entspricht einem Wasser-Verlust von 7.33%. Eine Mischung aus 61.57% [C₆H₁₀O₅]_n und 38.43% Glycerin würde C 42.38 und 7.20 ergeben. Die von uns gefundene Zusammensetzung entspricht folglich einem Wasser-Verlust von nur 2.42% (ber. C 43.43, H 7.07). Nimmt man an, daß die ganze Wasser-Menge von einer Reaktion zwischen Abbauprodukt und Glycerin herröhrt, so ist ungefähr $\frac{1}{3}$ des Glycerins gebunden. Ein Teil des Wassers dürfte aber, wie schon früher erwähnt, aus den Abbauprodukten allein herröhren; wahrscheinlich wird daher die Menge des gebundenen Glycerins noch kleiner sein.

Der Nachweis des freien Glycerins geschah in der folgenden Weise: 0.73 g des „Monohexosans“ wurden in einem kleinen Kolben bei 0.03 mm Hg $\frac{3}{2}$ Stde. im Ölbad auf 160° erhitzt: überdestilliert 0.0725 g Glycerin, das als Tribenzoylverbindung identifiziert wurde (Schmp. 76°, unverändert nach Mischung mit einem aus reinem Glycerin dargestellten Präparat).

1.25 g des beschriebenen „Monohexosan“-Präparates wurden in 50 ml absolutem Alkohol gelöst und wieder mit 100 ml wasser-freiem Äther gefällt. Diese Operation wurde noch einmal wiederholt und das Produkt, nach 4-stdg. Trocknen bei 100°, analysiert.

0.0561 g Sbst. in 9.999 g Wasser (2-dm-Rohr): $\alpha_D^{20} = +0.73^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +65.5^\circ$.

0.1757 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.1124 g H₂O. — Gef. C 44.41, H 7.16.

0.239 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.0855^\circ$; M = 260.

Verdünt und destilliert (20 ml Destillat): $\Delta = 0.028^\circ$, entspr. 0.0138 g oder 5.8% Alkohol (Jodoform-Probe positiv).

Glycerin-Bestimm.: 0.1558 g AgJ = 0.0611 g oder 25.57% Glycerin.

Elementar-Analyse und Glycerin-Gehalt, umgerechnet auf alkohol-freie Substanz: C 43.94, H 6.79 und 27.14% Glycerin. Eine Mischung aus 72.86% C₆H₁₀O₅ und 27.14% Glycerin hätte C 42.98, H 6.91 ergeben müssen. Die gefundene Zusammensetzung entspricht daher einem Wasser-Verlust von 2.18% (ber. C 43.94, H 6.79).

Von unseren Versuchen führen wir noch den folgenden an, bei dem Stärke (B. D. H.) mit der 5-fachen Menge Glycerin 30 Stdn. auf 200—210° erhitzt wurde. Die Substanz wurde erst 12 Stdn. im Trockenschrank bei

105° aufbewahrt und dann unmittelbar vor der Analyse 2 Stdn. in einem mit Phosphorpanoxyd getrockneten Luftstrom auf 100° erhitzt.

0.0350 g Sbst. in 7.484 g Wasser (2-dm-Rohr): $\alpha_D^{20} = +0.68^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +73^\circ$.

0.1941 g Sbst.: 0.3066 g CO₂, 0.1244 g H₂O. — Gef. C 43.08, H 7.17.

0.269 g Sbst. in 20 g Wasser: $\Delta = 0.1075^\circ$, M = 233.

20 ml Destillat: $\Delta = 0.0045^\circ$. Alkohol: 0.0022 g oder 0.82% (Jodoform-Probe positiv). Glycerin-Bestimmung: 0.2510 g AgJ = 0.0984 g oder 36.60% Glycerin. Umgerechnet auf alkohol-freie Substanz C 43.01, H 7.12 und 36.90% Glycerin. Die Elementar-Analyse entspricht einer Abgabe von 1.28% Wasser (ber. C 43.01, H 7.09).

0.65 g des letzten Präparates wurden in wenig Wasser gelöst, mit 20 g geblümtem Natriumsulfat vermischt und die Mischung dann fein zerrieben. Das trockne Pulver wurde 4 Tage mit 100 ml reinem Essigester geschüttelt. Nach Abdestillieren des Essigesters und Trocknen bei 80° erhielten wir 0.0782 g eines ölichen Produktes, das 0.1118 g AgJ ergab und folglich 0.0438 g oder 56% Glycerin enthielt.

Diese Arbeit ist mit Unterstützung von Statens Videnskapelige Forskningsfond in Oslo ausgeführt.

136. C. Weygand und H. Baumgärtel: Über die metastabilen Modifikationen der *cis*-Zimtsäure.

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

(Eingegangen am 14. März 1932.)

Nach den bisherigen, meist an Lösungen durchgeführten Versuchen existierten von der *cis*-Zimtsäure drei verschiedene Modifikationen, die Allo- und die beiden *iso*-Säuren, die wir im folgenden in Anlehnung an H. Stobbe und C. Schönburg¹⁾ nach ihren Schmelzpunkten einfach als 68°, 58° und 42°-Formen bezeichnen.

Wir bekamen bei der katalytischen Reduktion der Phenylpropiolsäure nach C. Paal stets die 58°-Form, und da in den von uns benutzten Räumen seit mehreren Jahren nicht mit *cis*-Zimtsäure gearbeitet worden war, blieb sie monatelang unverändert. Bei der Untersuchung nach der Deckglas-Methode²⁾ unter dem Polarisations-Mikroskop konnten wir zunächst die 42°-Modifikation aus der Schmelze auf keine Weise erhalten. Wir versuchten dann, eine Substanz zu finden, welche die *cis*-Zimtsäure-Schmelze zur Krystallisation anzuregen vermöchte, und fanden eine solche nach vielen vergeblichen Versuchen überraschenderweise in der gewöhnlichen *trans*-Zimtsäure. Die *cis*-Schmelze reagiert bei Zimmer-Temperatur auf Berührung mit *trans*-Säure-Partikeln, gleichgültig ob diese aus Lösung oder aus der erstarrten *trans*-Schmelze stammen, alsbald durch Erstarrung zur 42°-Form.

Wir hatten das Ausgangsmaterial anfangs nur aus Petroläther umkristallisiert. Obwohl die anfallende Modifikation den richtigen Schmelzpunkt (58°) zeigte, wurde trotzdem eine neue Portion nach C. Liebermann³⁾ über das Anilin-Salz gereinigt. Der Schmelzpunkt blieb zwar unverändert, aber die aus dem gereinigten Produkt bereiteten Schmelzen verhielten sich

¹⁾ A. 402, 187 [1914].

²⁾ C. Weygand, A. 469, 248; 472, 173 [1929]. C. Weygand u. W. Grünzig, Mikrochemie X, 1 [1931]. ³⁾ B. 24, 1102 [1891], 27, 2038 [1894].