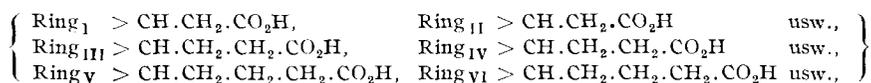


310. Julius v. Braun, Ludwig Mannes und Martin Reuter: Untersuchungen über die Bestandteile des Erdöls, II. Mitteil.: Darstellung der ersten einheitlichen Naphthensäure¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

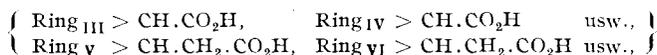
(Eingegangen am 6. September 1933.)

Von allen Forschern, die sich bisher mit den Naphthensäuren beschäftigt haben, ist festgestellt worden, daß es kaum möglich ist, aus dem in der Regel komplizierten Isomeren-Gemisch, das in einer Säure bestimmter Zusammensetzung vorliegt, auch nur ein Individuum sauber herauszuarbeiten: weder die fraktionierte Destillation der Säure, noch die der Ester, noch die Krystallisation der Salze oder der Amide führt zum Ziel; auch die Trennung durch die Ureide, auf die wir bei unseren vor mehreren Jahren begonnenen Untersuchungen über die Naphthensäuren²⁾ zunächst große Hoffnungen setzten, hat sich nur in wenigen Ausnahme-Fällen, und auch da nicht restlos, bewährt. Was sich aber in einheitlicher Form erfassen läßt, das sind Abbauprodukte der Naphthensäuren, insbesondere die aus ihnen entstehenden Ringketone. Liegt ein isomeres Säure-Gemisch:

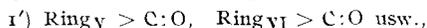


vor, so läßt es sich durch passenden Abbau unter Wegnahme von zwei C-Atomen verwandeln in das leicht trennbare Gemisch:

- 1) von isomeren Ketonen: Ring I > C:O, Ring II > C:O usw.
2) von isomeren Säuren:

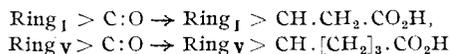


und das Keton-Gemisch 1) gestattet mit Hilfe von Keton-Reagenzien, insbesondere von Semicarbazid, mindestens ein, zuweilen auch mehr Ketone in einheitlicher Form zu isolieren. Die Übertragung des Abbaues auf die Abbausäuren 2) verläuft dann sinngemäß und kann z. B. die Ketone:



liefern, bei denen wiederum eine Trennung einsetzen kann.

Ist nun ein solches Keton in seiner Konstitution klargestellt, so kann unter Berücksichtigung des Abbau-Weges die Formel der ihm entsprechenden, im ursprünglichen Gemisch enthaltenen Naphthensäure abgeleitet werden: so z. B. muß einem durch einmaligen Abbau gebildeten Keton: Ring I > C:O die Säure: Ring I > CH · CH₂ · CO₂H, einem durch zweimaligen Abbau gebildeten Keton: Ring V > C:O die Säure: Ring V > CH · [CH₂]₃ · CO₂H entsprechen. Und wenn es gelingt, ein solches Keton in genügender Menge zu fassen, so kann versucht werden, einen solchen Übergang:



auch experimentell durchzuführen und so auf synthetischem Wege aus durch Abbau gewonnenem und dann getrenntem Material zu einzelnen, einheitlichen Naphthensäuren rückwärts zu gelangen.

¹⁾ Kurz referiert auf dem World Petroleum Congress, London, Juli 1933.

²⁾ A. 490, 100 [1931].

einheitliche Naphthensäure darstellt. Weitere einheitliche Säuren mit Hilfe der von uns benutzten Abbau-, Trennungs- und Aufbau-Methoden zu gewinnen, wird nur eine Frage der Zeit sein.

Beschreibung der Versuche.

I. *m*- und *p*-Äthyl-cyclohexanon (II und III)⁵⁾.

Von den beiden äthylierten Cyclohexanonen war III mit Hilfe des bekannten *p*-Äthyl-phenols leicht zugänglich; für die Gewinnung von II schlugen wir den Weg: $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow$ (1.) $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}_5 \rightarrow$ (2.) $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \rightarrow$ (3.) $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow$ (4.) $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{Br} \rightarrow$ (5.) $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN} \rightarrow$ (6.) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \rightarrow$ II. ein.

Das in der bekannten Weise aus Äthyl-benzol über die *p*-Äthyl-benzol-sulfonsäure dargestellte *p*-Äthyl-phenol nimmt im Rühr-antoklaven in Gegenwart von Ni leicht 6H auf. Wir arbeiteten ohne Lösungsmittel, nahmen das flüssige Hydrierungsprodukt mit Äther auf und wuschen mit Alkali. Sdp. 194–196°. Ausbeute 80%.

0.1887 g Sbst.: 0.5166 g CO₂, 0.2122 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 74.92, H 12.59. Gef. C 74.66, H 12.59.

$d_4^{21} = 0.9194$, $n_D^{20} = 1.4663$; Mol.-Refrakt. ber. 38.47, gef. 38.54.

Mit Phenylisocyanat vereinigt sich *p*-Äthyl-cyclohexanol, das hier in den zwei raum-isomeren Formen vorliegt, leicht unter Erwärmung zu einer wachs-artigen Masse. Zerreibt man mit Petroläther, so bleibt ungelöst der höher schmelzende Teil, der nach dem Umlösen aus verd. Alkohol bei 116° schmilzt und unter 0.6 mm um 165° unzersetzt und, ohne den Schmp. zu ändern, destilliert (C₁₅H₂₁O₂N. Ber. C 72.82, H 8.56. Gef. C 72.57, H 8.79). Der in Petroläther gehende Teil erstarrt nach dem Überdestillieren im Hochvakuum und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 57–59° (C₁₅H₂₁O₂N. Ber. N 5.67. Gef. N 5.95).

Das mit Beckmannscher Mischung erhaltene Keton wurde mit Bisulfit geschüttelt, die körnige Bisulfit-Verbindung gut gewaschen und mit Soda zersetzt. Sdp. des Ketons 192–194°; Ausbeute 75%.

0.1691 g Sbst.: 0.4700 g CO₂, 0.1702 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.12, H 11.18. Gef. C 75.81, H 11.26.

$d_4^{18} = 0.9214$, $n_D^{20} = 1.4532$; Mol.-Refrakt. ber. 36.96, gef. 37.08.

Der Geruch des Ketons ist von dem des Trimethyl-cyclopentanons I deutlich verschieden.

Das Oxim ist wie dort dickkölig, nicht krystallisierbar (Sdp.₁₀ 120–124°. Ber. N 9.92. Gef. N 10.14), aber das Semicarbazon schmilzt bei 174° (C₉H₁₇N₃O. Ber. C 58.97, H 9.36. Gef. C 58.71, H 9.46)⁶⁾ und die in Alkohol mit einer Spur Alkali sich bildende, gelbe Di-*p*-nitrobenzyliden-Verbindung nach dem Umlösen aus Benzol bei 156° (C₂₂H₂₀O₅N₂. Ber. N 7.14. Gef. N 6.87); das *p*-Nitrophenyl-hydrazon zeigt den Schmp. 101° (C₁₄H₁₉O₂N₃. Ber. N 16.08. Gef. N 15.89^{6a)}).

⁵⁾ Bearbeitet von Dr. E. Friehmelt.

⁶⁾ Mischprobe mit dem Semicarbazon von I: 155–160°.

^{6a)} Aus den Eigenschaften des Ketons folgt, daß die für das Santoron mit in Betracht gezogene Formel des *p*-Äthyl-cyclohexanons (Beilstein, VII, 25) nicht zutreffen kann.

Äthyl-malonester (1.25 Mol.), NaOC_2H_5 (1 Mol.) und β -Chlorpropionsäure-äthylester (1 Mol.) reagieren in Alkohol leicht miteinander. Nach mehrmaligem Fraktionieren erhält man 1 vom Sdp.₁₁ 169—172°. Durch Kochen mit konz. HCl und Eindampfen gewinnt man die ölige Tricarbonsäure, die in Äther aufgenommen, abgeäthert und im Vakuum decarboxyliert wird. Die Dicarbonsäure 2 siedet, einen höher übergelassenen Rückstand hinterlassend, unter 11 mm um 175° und erstarrt nicht.

0.0969 g Sbst.: 0.2000 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 52.47, H 7.56. Gef. C 52.65, H 7.74.

Ihr Äthylester zeigt den Sdp.₁₁ 120—123°:

0.1080 g Sbst.: 0.2418 g CO_2 , 0.0916 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 61.06, H 9.43. Gef. C 61.06, H 9.49.

$d_4^{22} = 0.9946$, $n_D^{20} = 1.4295$.

Reduziert man den Ester in der üblichen Weise mit Na (30 At.) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{.OH}$ und destilliert das Glykol 3 nach dem Abtreiben des Alkohols mit überhitztem Wasserdampf über, so kann es aus dem trüben Destillat durch Fraktionieren gewonnen werden. Es geht nach Weggang des Wassers als viscoses Öl vom Sdp.₁₁ 140—142° über.

0.1111 g Sbst.: 0.2577 g CO_2 , 0.1191 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 63.57, H 12.21. Gef. C 63.26, H 11.99.

Mit rauchender BrH bei 120—130° wird es glatt in das bei 120°/11 mm siedende Bromid 4 verwandelt:

0.2215 g Sbst.: 0.3212 g AgBr.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2$. Ber. Br 61.97. Gef. Br 61.71,

und dieses setzt sich mit NaCN zum Nitril 5 der β -Äthyl-pimelinsäure um, das den Sdp.₁₁ 175—180° zeigt.

0.1199 g Sbst.: 19.35 ccm N (21°, 766 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$. Ber. N 18.65. Gef. N 18.88.

Die β -Äthyl-pimelinsäure selber — gewonnen mit HCl bei 3-stdg. Erhitzen auf 120° — ist im Hochvakuum glatt destillierbar (Sdp._{0.4} 205°).

0.0745 g Sbst.: 0.1564 g CO_2 , 0.0568 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 57.41, H 8.57. Gef. C 57.26, H 8.53.

Ihr durch Eindampfen mit Ca(OH)_2 gewonnenes Ca-Salz lieferte beim Trockendestillieren in erheblicher Menge ein hellgelbes Destillat; erst zum Schluß traten Zersetzungs-Dämpfe auf. Das Destillat wurde an Bisulfit gebunden, mit Soda zerlegt und destilliert, wobei mit 60% Ausbeute das bei 192—194° siedende Keton II resultierte. Farblose Flüssigkeit, deren Geruch von I auch deutlich verschieden war.

0.1218 g Sbst.: 0.3390 g CO_2 , 0.1217 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 76.12, H 11.18. Gef. C 75.91, H 11.18.

$d_4^{18} = 0.9196$, $n_D^{20} = 1.4543$; Mol.-Refrakt. ber. 36.96, gef. 37.24.

Auch hier stellt das Oxim ein viscoses Öl dar vom Sdp.₁₀ 116—118 ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$. Ber. N 9.92. Gef. N 10.03), während Semicarbazon, *p*-Nitrophenyl-hydrazon und Di-*p*-nitrobenzyliden-Verbindung gut kristallisieren. Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umlösen aus Methanol bei 184° ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$. Ber. C 58.97, H 9.36. Gef. C 58.81, H 9.49), das *p*-Nitrophenyl-hydrazon bei 130°, das *p*-Nitro-benzaldehyd-Kondensationsprodukt bei 176° ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.35).

II. Abbau des 3.3.4-Trimethyl-cyclopentanons-(I) (I).

Das Keton wurde für die nachfolgend und die unter III beschriebenen Versuche teils aus rumänischen, teils aus californischen Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ durch Abbau zum Keton-Gemisch $C_8H_{14}O$, dessen Verwandlung in Semicarbazon und Krystallisation bis zum Schmp. 161^0 gewonnen. Wird das bei $116-120^0$ unter 14 mm siedende Oxim des Ketons⁷⁾ mit $Na + C_2H_5.OH$ reduziert, so erhält man mit 82% Ausbeute das Amin IV als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $164-168^0$ und der Dichte (d_4^{20}) 0.8458.

0.0955 g Subst.: 0.2652 g CO_2 , 0.1170 g H_2O .

$C_8H_{17}N$. Ber. C 75.51, H 13.48. Gef. C 75.76, H 13.71.

Das Chlorhydrat ist hygroskopisch, das Pikrat schmilzt bei $174-176^0$, das krystalline, gelbe, in Wasser schwer lösliche Pt-Salz verfärbt sich bei 250^0 und zersetzt sich bei 255^0 .

Wird die Base mit Alkali und Dimethylsulfat erschöpfend behandelt, das dickkölige quartäre Methosulfat in $CHCl_3$ aufgenommen, mit H_2SO_4 gekocht, mit Baryt entsulfuriert und die quartäre Base nach Zusatz von Alkali destilliert, so erhält man zu 30% das der primären Base IV entsprechende tertiäre dimethylierte Amin (A) und zu 53% das Kohlenwasserstoff-Gemisch V (B).

A siedet bei $183-186^0$ und besitzt nicht unangenehmen, basischen Geruch.

0.1195 g Subst.: 0.3392 g CO_2 , 0.1473 g H_2O .

$C_{10}H_{21}N$. Ber. C 77.33, H 13.64. Gef. C 77.41, H 13.79.

Das Chlorhydrat ist ungemein hygroskopisch, das aus Wasser in langen Nadeln krystallisierende Pikrat schmilzt bei $153-155^0$, das erst ölig ausfallende, beim Reiben schnell krystallin werdende Pt-Salz bei $160-161^0$, das sich ähnlich verhaltende Au-Salz bei $60-62^0$, das Jodmethylat bei $242-243^0$.

B zeigt den Sdp. $117-123^0$ und die Dichte (d_4^{20}) 0.782.

0.0958 g Subst.: 0.3058 g CO_2 , 0.1117 g H_2O .

C_8H_{14} . Ber. C 87.27, H 12.73. Gef. C 87.06, H 13.05.

Behandelt man es unter Zusatz von etwas Soda mit einer 4 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge verdünnter $KMnO_4$ -Lösung, so tritt schon in der Kälte beim Schütteln sehr schnell Oxydation ein. Man treibt mit Wasserdampf Spuren eines scharf riechenden Öls ab, filtriert vom Braunstein, dampft unter Einleiten von CO_2 stark ein, säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Äther gut aus. Das in den Äther gehende dicke Öl liefert beim Destillieren unter 0.5 mm bei $80-120^0$ einen ganz geringfügigen Vorlauf, dann geht alles ohne Rückstand bei $160-170^0$ über.

33.5 mg Subst.: 68.4 mg CO_2 , 23.1 mg H_2O .

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 55.69, H 7.72.

Die Säure, die im Gegensatz zu den beiden einheitlichen Trimethylglutarsäuren VI⁸⁾ nicht krystallisiert, löst sich wie diese leicht in Wasser und liefert wie diese auf Zusatz von Ammoniak und Silbernitrat das schwerlösliche, krystalline Ag-Salz, dessen Zusammensetzung die Gegenwart von 2 Carboxylgruppen bestätigt.

0.0831 g Subst.: 0.0458 g Ag.

$C_8H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 55.63. Gef. Ag 55.18.

⁷⁾ vergl. A. 490, 132 [1931].

⁸⁾ Beilstein, II 704, 705.

Die Menge reichte leider zum Abbau zur Trimethyl-bernsteinsäure nicht aus. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß schon das bisherige Resultat unserer Oxydation die Gegenwart eines 3- und 4-Ringes im Keton $C_8H_{14}O$ ausschließt (im ersteren Falle müßte unter allen Umständen⁹⁾ eine Keto-säure, im zweiten eine sich beim Destillieren anhydrierende Bernsteinsäure gebildet werden), und daß ferner unsere Oxydation die Formel eines β - und γ -Methyl-suberons für $C_8H_{14}O$ ganz unwahrscheinlich macht: denn aus ihnen müßte ein höher siedendes Gemisch von α - und β -, bzw. β - und γ -Methyl-pimelinsäure entstehen, so daß, da natürlich auch die Cyclo-octanon-Formulierung für $C_8H_{14}O$ ausscheidet, die Formel I dafür wohl als bewiesen gelten kann.

III. Synthese der [3.3.4-Trimethyl-cyclopentyl]-essigsäure (IX).

3.3.4-Trimethyl-cyclopentanon (1 Mol.), Brom-essigsäure-äthylester (1 Mol.) und Zink (1 At.) setzen sich in Benzol-Lösung beim Anwärmen leicht um. Der in der üblichen Weise isolierte Oxy-ester VII siedet in engen Grenzen um 140^0 (15 mm) als farblose Flüssigkeit von mittlerer Beweglichkeit; $d_4^{20} = 0.9813$. Ausbeute 75 %.

0.1520 g Subst.: 0.3764 g CO_2 , 0.1425 g H_2O .

$C_{12}H_{22}O_3$. Ber. C 67.23, H 10.36. Gef. C 67.52, H 10.49.

Erhitzt man ihn mit der etwa 5-fachen Menge Kaliumbisulfat 5 Stdn. auf 150^0 , so erhält man ein unter 13 mm von 110^0 bis über 150^0 siedendes Reaktionsprodukt, von dem der größere Teil (fast 60 % d. Th.) beim sorgfältigen Fraktionieren sich als analysenreine ungesättigte Verbindung in den Grenzen $112-120^0$ (12 mm) auffangen läßt. Der gedehnte Siedepunkt ist vermutlich durch Vorliegen eines Gemisches von Verbindungen mit semicyclischer und mit im Ring gelegener Doppelbindung (Formel VIII) bedingt. Oxydationsversuche, die diese Annahme hier, wie in ähnlichen Fällen vermutlich leicht hätten bestätigen können, haben wir, um das wertvolle Material zu schonen, unterlassen.

0.1993 g Subst.: 0.5335 g CO_2 , 0.1829 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.39, H 10.28. Gef. C 73.01, H 10.27.

$d_4^{20} = 0.9444$, $n_D^{16} = 1.4607$; Mol.-Refrakt. ber. 56.60, gef. 56.80.

Mit Pd + H_2 nimmt der Ester leicht zwei Atome H auf und liefert den Äthylester von IX als angenehm riechende Flüssigkeit, die unter 14 mm im wesentlichen zwischen 113^0 und 115^0 destilliert.

0.1571 g Subst.: 0.4198 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

$C_{12}H_{22}O_2$. Ber. C 72.65, H 11.19. Gef. C 72.87, H 11.01.

$d_4^{20} = 0.8285$, $n_D^{20} = 1.4472$; Mol.-Refrakt. ber. 57.07, gef. 57.06.

Die bei der alkalischen Verseifung entstehende Säure IX ist wasserhell, siedet, indem ein ganz kleiner Teil von 142^0 ab und ein ebenso kleiner bis 146^0 übergeht, zwischen 144^0 und 145^0 (14 mm) und besitzt einen fettigen, nicht ausgesprochen naphthensäure-artigen Geruch.

0.1041 g Subst.: 0.2670 g CO_2 , 0.0994 g H_2O .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.21, H 10.68.

$d_4^{20} = 0.9783$, $n_D^{15} = 1.4609$; Mol.-Refrakt. ber. 47.74, gef. 47.70.

⁹⁾ Ganz abgesehen von der Unverträglichkeit mit der Gruppierung $-CH_2.CO.CH_2-$.

Das mit Thionylchlorid gewonnene Säure-chlorid (Sdp.₁₆ 105—108°) lieferte mit trockenem NH₃-Gas in Äther das nach dem Verdampfen des Äthers fest zurückbleibende Säure-amid, dessen Schmp. (116—118°) beim Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol zu 121—124° wurde, um dann konstant zu bleiben (122—123°).

3.185 mg Sbst.: 0.2352 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₀H₁₉ON. Ber. N 8.28. Gef. N 8.57.

Das ebenfalls in Äther gewonnene Anilid hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers als Öl. Destilliert man es aber im Hochvakuum (Sdp._{0.5} etwas über 180°), so beginnt es, im Gegensatz zu den Aniliden aller bisher untersuchten Naphthensäure-Gemische C₁₀H₁₈O₂, bald zu krystallisieren und schmilzt dann recht scharf bei 55—58°. Durch Umkrystallisieren ist es nicht fest zu erhalten.

3.183 mg Sbst.: 0.1568 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₆H₂₃ON. Ber. N 6.71. Gef. N 5.72.

Durch kurzes Stehenlassen des Säure-chlorids in der Kälte mit Harnstoff, anschließendes 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade und Zerreiben mit bicarbonat-haltigem Wasser erhält man das feste Ureid der Säure. Es schmilzt nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 194—197°; der Schmp. wird beim zweiten Umkrystallisieren auf 197—198° erhöht, um dann konstant zu bleiben.

3.035 mg Sbst.: 0.3479 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₁H₂₀O₂N₂. Ber. N 13.20. Gef. N 13.35.

311. K. Hess, R. Pfleger und C. Trogus: Die Quellung von Kartoffel-Stärke in Pyridin-Wasser (3. Mitteil. über Stärke¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 23. August 1933.)

In der Untersuchung von K. Hess und F. A. Smith ist nachgewiesen worden, daß Kartoffel-Stärke in 80-proz. wäßrigen Pyridin bei Raum-Temperatur stark quillt und im Endgleichgewicht der Quellung mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin bei Raum-Temperatur quantitativ zu Triacetylstärke veresterbar ist. Die große Reaktions-Bereitschaft derartig gequollener Stärke-Körner, für die in einer nachfolgenden Mitteilung²⁾ weitere Beispiele gegeben werden, hat uns veranlaßt, den Vorgang der Einwirkung von Pyridin-Wasser auf Kartoffel-Stärke näher zu untersuchen.

1) Abhängigkeit des Quellgrades von der Pyridin-Konzentration.

In Fig. 1, Kurve I ist das Quellvolumen natürlicher, luft-trockener Kartoffel-Stärke (Amylum solani der Firma Merck, Feuchtigkeit 16—17%) in Pyridin-Wasser-Gemischen angegeben, die zwischen 0—100% Pyridin enthalten. Die Messung der Volumen-Zunahme wurde nach der Standzylinder-Methode in bekannter Weise nach Einstellung des Quellungs-

¹⁾ 2. Mitteil.: K. Hess u. F. A. Smith, B. **62**, 1619 [1929]; vergl. auch H. Friese u. F. A. Smith, B. **61**, 1975 [1928].

²⁾ Annal. (im Druck).