

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).

Gleichgewichtes bei Raum-Temperatur³⁾ durchgeführt. Aus der Kurve geht hervor, daß zwischen 30–40 Vol.-% Pyridin die Andeutung eines ersten Quellungs-Maximums (Volumen-Zunahme etwa 100 %) und zwischen 80–90 Vol.-% Pyridin ein gut ausgebildetes zweites Quellungs-Maximum (Volumen-Zunahme etwa 500 %) auftritt.

2) Abhängigkeit der Quellungs-Kurve von der Vorbehandlung der Stärke.

Kurve II in Fig. 1 zeigt die Volumen-Zunahme bei der Quellung des bei 95–100° über P_2O_5 bei 15 mm Hg bis zur Konstanz entwässerten Präparates.

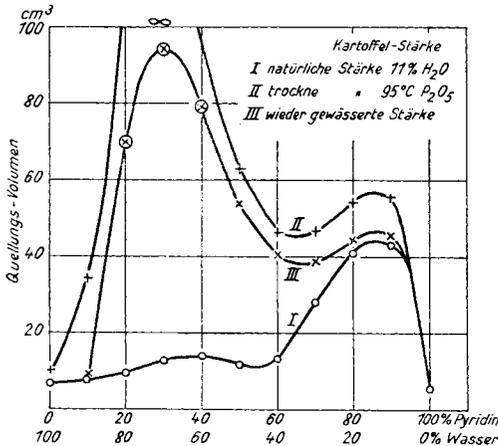


Fig. 1.

In Kurve III der Figur ist das entsprechende Ergebnis für das Stärke-Präparat wiedergegeben, das nach der Entwässerung durch monatelanges Aufbewahren im geschlossenen Gefäß über Wasser bei Raum-Temperatur annähernd wieder den ursprünglichen Feuchtigkeits-Gehalt (16 %) angenommen hatte. Bei den so vorbehandelten Präparaten unterscheidet sich der Verlauf des Quellungs-Volumens in Abhängigkeit von der Pyridin-Konzentration charakteristisch dadurch, daß das erste, bei der natürlichen Stärke nur schwach angedeutete Quellungs-Maximum außerordentlich stark hervortritt und das zweite Maximum, das für die 3 Präparate etwa gleich hoch ist, wesentlich übersteigt. Dabei ist das erste Quellungs-Maximum für die hochgetrocknete Stärke nicht mehr sicher bestimmbar, da unter den gewählten Meßbedingungen die gequollene Stärke bei diesem Präparat die gesamte Flüssigkeit gleichmäßig erfüllt. Für die wiedergewässerte Stärke wird im ersten Maximum eine Volumen-Zunahme von etwa 1250 % gefunden. Mit Wasser und absol. Pyridin ist eine Quellung der untersuchten Präparate bei der verwendeten Methode nicht feststellbar⁴⁾.

3) Geschwindigkeit der Einstellung des Quellungs-Gleichgewichtes.

Wie bereits in der 2. Mitteilung festgestellt wurde⁵⁾, erfolgt die Einstellung des Endvolumens bei der Quellung in Pyridin-Wasser mit geringer

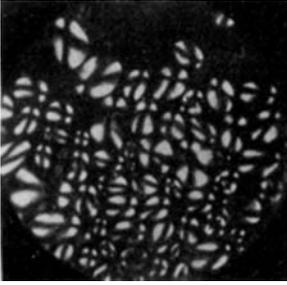
³⁾ Quantitative Versuche über den Einfluß der Temperatur sind nicht ausgeführt worden. Wir haben nur qualitativ festgestellt, daß die Quellung mit abnehmender Temperatur zunimmt.

⁴⁾ Die frühere Angabe (B. 62, 1620 [1929]), daß natürliche wasser-haltige Stärke in trockenem Pyridin eine gewisse Quellung zeigt, muß berichtigt werden. Vermutlich war das bei den früheren Versuchen verwendete Pyridin nicht völlig wasser-frei; wir haben bei unseren weiteren Versuchen den Eindruck gewonnen, daß absol. Pyridin auf luft-trockne Stärke eher volum-vermindernd wirkt.

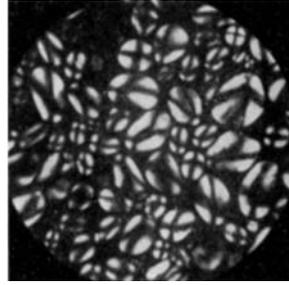
⁵⁾ l. c., S. 1619.

Quellung von Kartoffel-Stärke in Pyridin-Wasser bei Raum-Temperatur;
Angaben in % Pyridin.

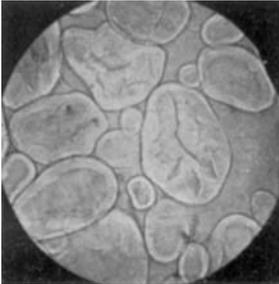
Luft-trockene natürliche Stärke (16% H₂O).



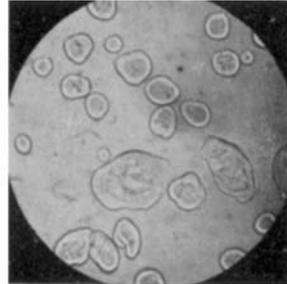
Abbild. 1. 10 %.



Abbild. 2. 40 %.

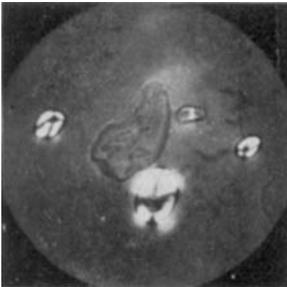


Abbild. 3. 80 %.

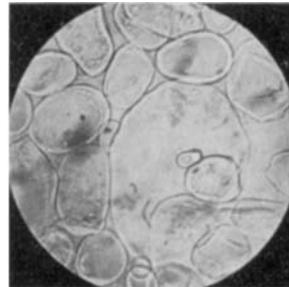


Abbild. 4. 100 %.

Getrocknete Stärke (95^o, 15 mm Hg, P₂O₅).



Abbild. 5. 10 %.



Abbild. 6. 40 %.

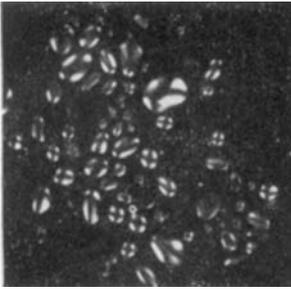


Abbild. 7. 80 %.

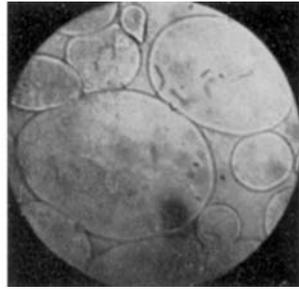


Abbild. 8. 100 %.

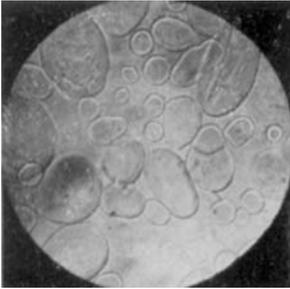
Wiedergewässerte Stärke (16—17% H₂O).



Abbild. 9. 10%.



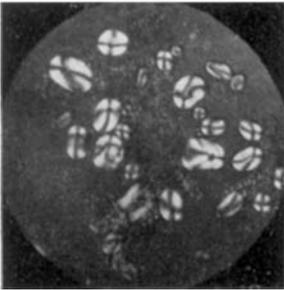
Abbild. 10. 40%.



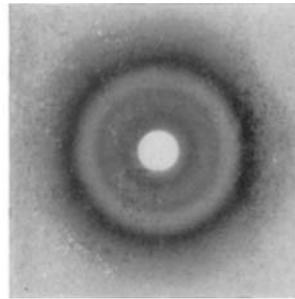
Abbild. 11. 60%.



Abbild. 12. 80%.



Abbild. 13. 100%.



Abbild. 14. „Pyridin-Stärke“.

Geschwindigkeit. In Fig. 2 ist der zeitliche Verlauf der Volumen-Zunahme für ein wiedergewässertes Stärkepräparat wiedergegeben. Es geht daraus hervor, daß das Quellvolumen bei allen Pyridin-Konzentrationen praktisch nach etwa 3 Tagen konstant ist⁶⁾. Der Figur ist weiterhin zu entnehmen, daß der Verlauf der Volumen-Zunahme recht unregelmäßig ist (Störungen^{6a)} infolge der heterogenen Natur der Umsetzung).

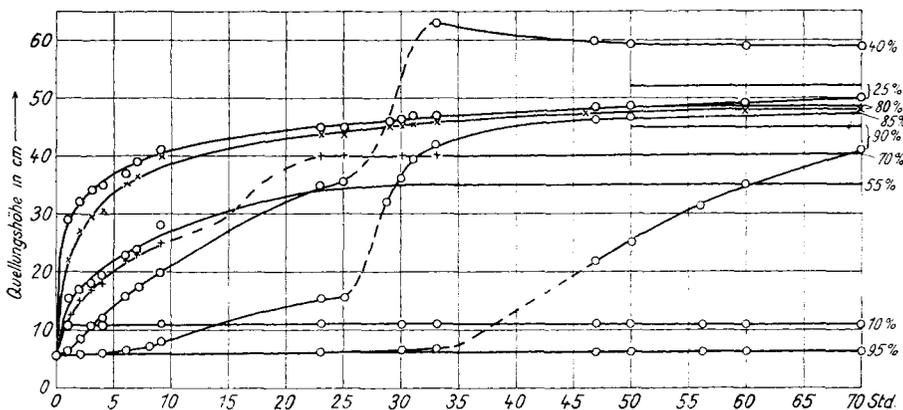


Fig. 2. (Kinetische Kurven zu Fig. 1.)

4) Reproduzierbarkeit der Quellungs-Versuche.

Die beschriebenen Versuche sind an ein und demselben Stärkepräparat mehrfach wiederholt worden und führen wie Fig. 3 (natürliche luft-trockne Stärke) zeigt, zu einer bei derartigen Versuchen befriedigenden Reproduzierbarkeit. Das Gleiche gilt für die beiden anderen Stärkepräparate. Gewisse Unterschiede im Wasser-Gehalt der luft-trocknen Stärke (z. B. 12.3 % gegenüber 17 %) beeinflussen das Ergebnis nicht wesentlich.

Obwohl die Reproduzierbarkeit der Quellungs-Versuche befriedigend gelingt, ergibt sich, daß der Vorgang durchaus nicht reversibel ist. Die Versuche zur Einstellung des Endgleichgewichtes von verschiedenen Seiten her (Konzentrierung und Verdünnung des Pyridins) führen bei

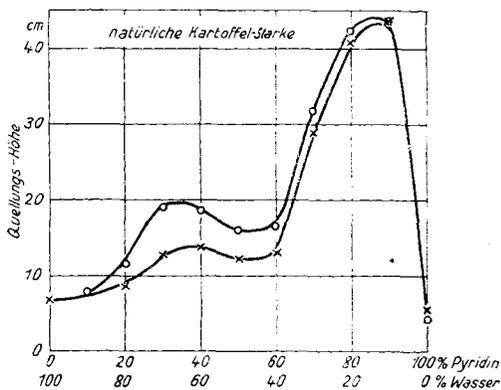


Fig. 3.

⁶⁾ Wir haben die Quellungs-Ausätze noch monatelang kontrolliert. In Fig. 2 ist die bei dieser Kontrolle bestimmte asymptotische Näherung angedeutet.

^{6a)} Zu Beginn des gestrichelten Kurven-Abschnittes war der Standzylinder geschüttelt worden.

übereinstimmenden Pyridin-Konzentrationen im Gleichgewicht zu sehr verschiedenen Werten. So zeigt z. B. luft-trockne Stärke, direkt in 10 % Pyridin-Wasser eingetragen, ein Quellvolumen von 8 ccm im Gleichgewicht; ein Quellungs-Ansatz in 80 % Pyridin-Wasser (Quellvolumen 42 ccm) allmählich durch Verdünnen mit Wasser auf 10 % Pyridin gebracht, zeigt aber nach Einstellung des Endwertes ein Quellvolumen von 72 ccm (Konstanz 8 Tage lang kontrolliert). Die Irreversibilität des Quellungs-Vorganges ist durchaus den bei der Quellung von Cellulosefasern in Alkali und Hydrazin unlängst beschriebenen Beobachtungen⁷⁾ an die Seite zu stellen.

5) Änderungen der morphologischen Struktur des Stärkekorns durch die Quellung.

Für die mikroskopische Betrachtung der Stärkekörner in den verschiedenen Quellungs-Stadien (Endgleichgewichte) wurden die Präparate der Fig. 1, Kurve I bis III, verwendet.

Bei natürlicher Kartoffel-Stärke beobachtet man bis zu 60 % Pyridin das für Stärke-Körner typische Polarisations-Kreuz im Polarisations-Mikroskop, über 60 % (ausschließlich 100%) Pyridin tritt keine Doppelbrechung mehr auf. Trockne Stärke zeigt bei 10 % Pyridin nur vereinzelte doppelbrechende Körner, bei absol. Pyridin sind fast ausnahmslos alle Körner doppelbrechend. Bei 20–90 % Pyridin sind die Körner isotrop.

Das Gleiche gilt für wiedergewässerte Stärke, allerdings mit dem Unterschied, daß die Zahl der doppelbrechenden Körner bei 10 % Pyridin-Wasser bei der wiedergewässerten Stärke größer ist als bei der hochgetrockneten.

Im Konzentrationsgebiet der Quellungs-Maxima nimmt der mittlere Durchmesser der Einzelkörner sehr erheblich zu, wobei sie eine ähnliche Blasenform annehmen, wie bei der Verkleisterung mit warmem Wasser (Abbild. 1–13⁸⁾).

6) Röntgenographischer Nachweis einer Verbindung zwischen Pyridin und Stärke.

Aus dem Vergleich der Röntgen-Diagramme sämtlicher in Fig. 1, Kurve I–III untersuchten Quellungs-Stadien (Tabelle 1) geht hervor, daß im Bereich des I. Quellungs-Maximums nur die unveränderten Interferenzen der natürlichen Kartoffel-Stärke erkennbar sind. Im Gebiet des II. Quellungs-Maximums treten die Interferenzen des Ausgangsmaterials nicht mehr auf; stattdessen beobachtet man neue Interferenzen (Abbild. 14), die gemäß Tabelle 2 nicht mit den Interferenzen der anderen bekannten Stärke-Modifikationen⁹⁾ identisch sind. Die Verschiedenheit der neuen Interferenzen wurde

⁷⁾ C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) **22**, 134 [1933].

⁸⁾ Die anisotropen Präparate (ausschließlich Präparat entsprechend Abbild. 4) sind im polarisierten Licht, die isotropen im gewöhnlichen Licht aufgenommen. Die photographische Aufnahme verdanken wir Hrn. Dr. B. Rabinowitsch.

⁹⁾ Nach J. R. Katz, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 37 [1930], geht das Diagramm der natürlichen Kartoffel-Stärke („B-Spektrum“) beim Verkleistern in ein von ihm als „V-Spektrum“ bezeichnetes Diagramm über, das bei längerem Lagern der Präparate in Gegenwart von Wasser in das ursprüngliche Diagramm zurückverwandelt wird. Außer dem B- und V-Diagramm ist noch ein drittes Diagramm für Stärke (von J. R. Katz „A-Spektrum“ [Weizen-Stärke] genannt) beobachtet worden.

Tabelle 1: Röntgen-Diagramme von Stärke in Pyridin-Wasser in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Pyridin-Konzentration.

	Pyridin in Vol.-%	Röntgen-Diagramm bei		
		natürl. Stärke	völlig ge- trocknet. Stärke	wiederge- wässert. Stärke
I. Quell.-Max. ----->	10	B-Diagramm	B-Diagramm	B-Diagramm
	20		B-Diagramm Gesamtintensität schwächer	
	30			
	40			
	50		B-Diagramm Gesamtintensität stärker	
II. Quell.-Max. ----->	60	B-Diagramm Gesamtintensität schwächer	Pyridin-Stärke	Pyridin-Stärke
	70	Pyridin-Stärke		
	80			
	90			
	100	B-Diagramm unverändert		

durch Aufnahmen der neuen Verbindung zusammen mit den bekannten Stärke-Modifikationen in der Verschiebe-Camera bestätigt.

Da das neue Diagramm nur bei Gegenwart von Pyridin entsteht, liegt die Annahme nahe, daß ihm die Bildung einer Doppelverbindung zwischen Pyridin und Stärke zugrunde liegt.

Die Bildung einer derartigen Doppelverbindung steht in Analogie zu dem Verhalten von Cellulose, für die in zahlreichen Fällen bei der Quellung die Bildung chemischer Verbindungen mit dem Quellmittel nachgewiesen werden konnte.

Da die Interferenzen des neuen Diagrammes mit Pyridin-Wasser entsprechender Konzentration immer auftreten, bei Verwendung von reinem Pyridin aber ausbleiben, ist an der Bildung der Verbindung Wasser beteiligt, wobei diese Beteiligung sich entweder auf einen unmittelbaren Einbau von Wasser neben Pyridin in das Molekül der Verbindung oder auf eine Art katalytischer Vermittelung der Umsetzung zwischen Stärke und Pyridin bezieht, etwa in dem Sinne wie die Bildung der Doppelverbindung aus Trinitro-cellulose und *m*-Xylol durch Vermittelung von Aceton¹⁰⁾ (Bildung von Aceton-Nitro-cellulose als Zwischenverbindung) erfolgt.

Über die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Doppelverbindung zwischen Pyridin und Stärke lassen sich vorläufig noch keine Aussagen machen. Die in anderen Fällen¹¹⁾ in erster Näherung brauchbare Differenz-Methode führte bisher noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

¹⁰⁾ T. Tomonari, C. Trogus u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) **17**, 246 [1932].

¹¹⁾ Man vergl. z. B. C. Trogus, T. Tomonari u. K. Hess, Ztschr. physikal. Chem. (B) **16**, 365 [1932], sowie T. Tomonari, C. Trogus u. K. Hess, l. c., S. 241.

Tabelle 2: Vergleich der Interferenzen der „Pyridin-Stärke“ mit denen der verschiedenen Stärke-Modifikationen¹²⁾.

Ring Nr.	„Pyridin-Stärke“		A-Stärke (Weizen-Stärke)		B-Stärke (Kartoffel-Stärke)		V-Stärke (verkleistert. Stärke)		VT-Stärke ¹³⁾	
	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität	d in Å	Intensität
1	12.7	sch.	—	—	(15.90) 15.60	st.	(12.0)	sch.	(12.3)	sch.
2	7.14	m. st.	—	—	(8.34) 8.00 ¹⁴⁾	sch.	12.4 (7.0) 7.39	zieml. sch.	—	—
3	—	—	(5.95) 5.74	m. st.	a) (6.13) b) (5.84) 6.12	m. st. m. st.	—	—	(6.62)	st.
4	4.92	s. st.	(5.10) 4.97	st.	(5.10) 5.07	st.	—	—	(5.26)	st.
5	—	—	(4.35) 4.33	sch.	(4.40) 4.44	sch.	(4.45) 4.21	st.	(4.39)	st.
6	—	—	(3.81) 3.76	m. st.	a) (3.98) b) (3.61) 3.95 3.63	m. st. m. st.	—	—	—	—
7	—	—	(3.39)	s. sch.	(3.38) 3.35	s. sch.	—	—	—	—
8	—	—	(2.96) 2.86	sch.	(2.92) 2.86	sch.	3.00	m. st.	—	—
9	—	—	(2.65)	sch.	(2.60) 2.54	sch.	2.81	sch.	—	—
10	—	—	(2.34)	s. sch.	(2.34)	s. sch.	—	—	—	—
11	—	—	(2.07)	s. sch.	—	s. sch.	—	—	—	—
12	—	—	(1.09)	s. sch.	—	s. sch.	—	—	—	—

Obwohl nach dem Vorangehenden und namentlich auch im Hinblick auf die Tatsache, daß das neue Diagramm nur bei hoher Pyridin-Konzentration auftritt, die Annahme der Bildung einer Verbindung, an der Pyridin beteiligt ist, sehr nahe liegt, soll die Möglichkeit nicht unerwähnt bleiben, daß in der dem neuen Diagramm zugrunde liegenden Substanz ein pyridin-freies neues Hydrat oder eine neue Modifikation der Stärke vorliegt. Trotz dieser Möglichkeit schlagen wir aber vor, die dem neuen Diagramm zugrunde liegende Verbindung als „Pyridin-Stärke“ zu bezeichnen, wobei die Betonung zunächst weniger auf die Zusammensetzung dieser Substanz gelegt sei, als vielmehr auf die Art ihrer Gewinnung.

Die Bildung der „Pyridin-Stärke“ ist die Ursache für die überraschend große Reaktionsfähigkeit der Stärke im Bereich des II. Quellungs-Maximums.

¹²⁾ Die in Klammer gesetzten *d*-Werte entsprechen Angaben von J. R. Katz, vergl. Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 37 [1930]. Die nicht eingeklammerten Werte sind das Ergebnis eigener Vermessungen; Fehlergrenze ± 0.1 Å.

¹³⁾ Verkleisterte Stärke, „intensiv“ getrocknet; vergl. J. R. Katz u. J. C. Derksen, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 108 [1930]. ¹⁴⁾ Unschärfe Interferenz.

Methodisches zur röntgenographischen Untersuchung.

Vor der Röntgen-Aufnahme wurde die Quellflüssigkeit jeweils abzentrifugiert, das Zentrifugat auf Filtrierpapier gebracht, durch das die Hauptmenge der anhaftenden Flüssigkeit entfernt wurde. Die noch feuchten Präparate wurden sofort in ein Keesom-Röhrchen eingefüllt, das abgeschmolzen durchleuchtet wurde. Wird die Quellflüssigkeit nicht in der angegebenen Weise entfernt, so treten im Falle pyridin-reicher Quellflüssigkeit starke Flüssigkeits-Interferenzen im Diagramm auf, die die Interferenzen der Pyridin-Stärke überdecken.

J. R. Katz und J. C. Derksen¹⁵⁾ geben an, daß das Gitter der natürlichen Kartoffel-Stärke beim Trocknen über P_2O_5 bei etwa 100° allmählich verschwindet. Wir haben diesen Effekt an unseren Präparaten nicht beobachtet. Bei den bei $95-100^\circ$ über P_2O_5 im Vakuum bis zur Konstanz getrockneten Präparaten konnten wir nur das unveränderte Diagramm des Ausgangsmaterials feststellen.

7. Zur Frage der Ausbildung der beiden Quellungs-Maxima.

Zur Beurteilung der Einwirkung von Pyridin-Wasser auf Stärke muß in Betracht gezogen werden, daß stark wasser-haltige Pyridin-Lösungen einen erheblichen Gehalt an Ionen besitzen, der mit zunehmender Pyridin-Konzentration stark abnimmt. Wir halten es für wahrscheinlich, daß das I. Quellungs-Maximum, das in den Bereich niederer Pyridin-Konzentrationen (30–40 % Pyridin) fällt, durch Hydratation infolge von Ionen-Adsorption an die Stärke-Micelle zustande kommt, die nach Versuchen von W. M. Beijerinck¹⁶⁾, sowie von K. Hess und B. Rabinowitsch¹⁷⁾ bis zur Verflüssigung des Korn-Inhaltes gehen kann. Möglicherweise liegen derartig weitgehend veränderte Stärke-Körner in den großen Blasen¹⁸⁾ im I. Quellungs-Maximum (Abb. 5 und 9) vor. Die auftretenden Röntgen-Interferenzen beziehen sich dann auf den Anteil an Stärke-Körnern, der noch nicht derartig weit umgesetzt ist.

Die Vermutung, daß das I. Quellungs-Maximum durch Hydratation infolge von Ionen-Adsorption zustandekommt, steht in bester Übereinstimmung mit den Erscheinungen bei der Quellung von Stärke in wäßriger Natronlauge, für die im Gebiet geringer Konzentration zunächst mit zunehmender Konzentration zunehmende Quellung, dann klare Lösung und bei weiterer Zunahme der Natronlauge-Konzentration wieder abnehmende Quellung beobachtet wird (Tabelle 3). Pyridin verhält sich also im I. Quellungs-Maximum wie verdünntes Alkali.

Das II. Quellungs-Maximum (zwischen 80–90 % Pyridin, etwa entsprechend 1 Mol. Pyridin : 1 Mol. Wasser), ist durch die Bildung der Pyridin-Stärke bedingt, die, ähnlich wie z. B. Natron-Cellulose I¹⁹⁾ oder Kupfer-Alkali-Cellulose²⁰⁾, im Quellmedium teilweise löslich ist.

¹⁵⁾ J. R. Katz u. J. C. Derksen, Ztschr. physikal. Chem. (A) **150**, 100 [1930].

¹⁶⁾ W. M. Beijerinck, Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam **1912**, 1252.

¹⁷⁾ K. Hess u. B. Rabinowitsch, Kolloid-Ztschr. (im Druck).

¹⁸⁾ Gelegentlich haben wir in derartigen Blasen nach Behandlung mit verd. Essigsäure bzw. Alkohol Brownsche Molekular-Bewegungen im Innern feststellen können; vergl. K. Hess u. B. Rabinowitsch, l. c.

¹⁹⁾ K. Hess u. C. Trogus, Ztschr. physikal. Chem. (B) **11**, 403 [1931].

²⁰⁾ K. Hess, C. Trogus u. K. Uhl, Ztschr. physikal. Chem. (A) **145**, 401 [1929].

Tabelle 3: Quellung von Kartoffel-Stärke²¹⁾ in Natronlauge bei Raum-Temperatur.

NaOH in Gew.-%	Volumen-Zunahme des Bodenkörpers ²²⁾ in %		Bemerkungen
	Versuch 1	Versuch 2	
0.0625	120	115	Oberer Rand des Stärke-Sedi- ments gegen Flüssigkeit scharf abgegrenzt.
0.125	150	130	
0.25	200	130	
0.5	630	1140 ²³⁾	
0.7	Flüssigkeits-Volumen völlig gelatiniert		
0.8			
0.9	viscose Lösung		klar.
1.0			
20	Lösung		trüb.
30	650	650	Oberer Rand des Stärke-Sedi- ments gegen Flüssigkeit scharf abgegrenzt.

Im Gegensatz zu Kartoffel-Stärke zeigt Weizen-Stärke in Pyridin-Wasser-Gemischen auffallenderweise fast keine Quellung.

312. Adolf Sonn und Wolfgang Litten: Über den γ -Phenyl-acetessigester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 30. August 1933.)

Vor zehn Jahren haben Attwood, Stevenson und Thorpe¹⁾ die Darstellung von γ -Phenyl-acetessigester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, beschrieben; sie glaubten, ihn durch Ester-Kondensation aus Phenyl-essigester und Essigester erhalten zu haben. Es erschien wahrscheinlicher, daß diese Kondensation zu dem isomeren α -Phenyl-acetessigester führen müßte, und in der Tat hatte schon Beckh²⁾ vor langer Zeit gefunden, daß bei diesem Versuch beträchtliche Mengen Acetessigester und, neben Diphenyl-acetessigester, andere hochsiedende, schwer trennbare Öle entstanden, unter denen sich auch geringe Mengen des α -Phenyl-acetessigesters befanden. Ohne besondere Schwierigkeit erhielt Beckh²⁾ den gewünschten α -Ester, als er an Stelle des Phenyl-essigesters Phenyl-acetonitril mit Essigester kondensierte und das so gebildete Aceto-benzylcyanid über den salzsauren Imido-äther in den Ester umwandelte³⁾. Die Eigenschaften des α -Phenyl-acetessigesters²⁾ stimmen mit denen des

²¹⁾ Reis-Stärke liefert ein ähnliches, in der Lage der Quellungs-Stadien aber etwas abweichendes Bild. ²²⁾ Endgleichgewicht.

²³⁾ In diesem Konzentrations-Bereich ist die Reproduzierbarkeit der Versuche unbefriedigend.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 1755 [1923]. ²⁾ B. **31**, 3160 [1898].

³⁾ vergl. auch Scheibler, Emden u. Krabbe, B. **63**, 1562 [1930]; sie erhielten den α -Phenyl-acetessigester durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kalium-Phenyl-essigester.