

Wie ein Vergleich von a) und b) zeigt, wird die Kartoffelstärke rascher verflüssigt wie die „lösliche“ Stärke; es mag dies zum Teil mit der besonders feinen Dispersion ihrer Lösungen zusammenhängen. Im gemischten Spaltansatz c) ist der Anteil der „löslichen“ Stärke dagegen grösser. Noch ausgesprochener wie bei der Maisstärke, ist hier die Gesamtverzuckerung nahezu soweit fortgeschritten wie die Summe der beiden Einzelversuche.

Schlussbetrachtung und Ausblick.

Da grundsätzlich jede Stärkeart in „lösliche“ Form gebracht werden kann, steht der beschriebenen paarweisen Betrachtungsweise jede mögliche Kombination offen, so z. B. auch dieselbe Stärke in unvorbehandeltem und „löslich“ gemachten Zustand, wo sich also die verschiedene Dispersion im Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Verflüssigung auswirken würde. Die vom zellphysiologischen Standpunkte aus besonders interessierende Sol-Gel Beziehung kann hiemit enzymchemisch ausgewertet werden. Ebenso können Gemische von Stärkesorten pflanzlicher und tierischer Provenienz vergleichend geprüft werden. Neue Einblicke in die Spezifitätsverhältnisse können sich ergeben, wenn dazu wechselweise Speichel- oder Pankreas-amylase einerseits und Gersten- oder Malz-amylase andererseits benutzt wird. Die vorliegenden Untersuchungen wollten in erster Linie die Brauchbarkeit der Methodik erweisen und damit den Weg ebnen zur systematischen Bearbeitung. In den 4 untersuchten pflanzlichen Stärkesorten sind α - und β -Stärke in wechselnder Weise gemischt. Da nun im Speichel in erster Linie α -Amylase wirksam ist, werden jene Stärkesorten bevorzugt abgebaut, die überwiegend aus α -Stärke bestehen. Hierdurch, sowie zufolge ungleicher Dispersion, wird es erklärlich, dass die Geschwindigkeit der Verzuckerung solche Unterschiede aufweist.

Meilen, Laboratorium für biochemische
Mikromethoden.

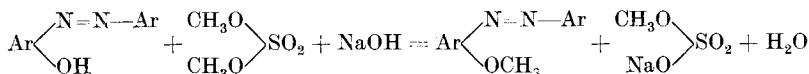
50. L'alchilazione degli orto-ossiazocomposti e la riduzione anomala degli eteri ottenuti

di Elisa Ghigi.

(26. II. 40.)

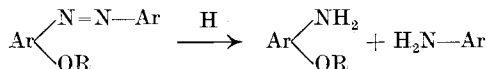
H. E. Fierz-David in un suo recente lavoro in collaborazione con *Hans Ischer* (Helv. Chim. Acta **21**, 679 (1938)) pone in dubbio la possibilità di ottenere gli eteri del fenilazo- β -naftolo per alchilazione del corrispondente o-ossiazocomposto esprimendosi testualmente così: „Die einfachste Methode, die Reduktion von Benzol-azo-o-methoxy-naphthalin, scheidet trotz gegenteiligen Literaturangaben an der Unmöglichkeit, die Hydroxyl-

gruppe des o-Oxyazokörpers zu alkylieren“ (*Weinberg*, B. **20**, 3172 (1887); *Charrier e Ferreri*, G. **41**, II, 717 (1911); **42**, II, 121, 144 (1912); **43**, I, 550, II, 223 (1913); *Cassella & Co.*, D.R.P. 44209, 44770, 45827; Pat.-Anm. C. 2403). Nel corso delle mie ricerche ho invece potuto constatare che la preparazione degli eteri sudetti può essere effettuata, seguendo le indicazioni di *G. Charrier e G. Ferreri*, cioè facendo agire i solfati alchilici sulla soluzione o sospensione dell'o-ossiazocomposto in NaOH al 30%. Tale reazione che decorre secondo lo schema:

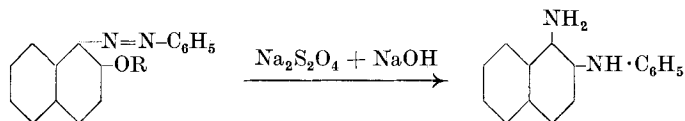


fu applicata all'1-fenilazo- β -naftolo e al 3-fenilazo-4-ossitoluolo e fornì con rendimento quantitativo gli eteri metilico ed etilico corrispondenti. Nel primo caso però, a causa della completa insolubilità dell'1-fenilazo- β -naftolo in NaOH, si dovette impiegare un forte eccesso di solfato alchilico, che dapprima scioglie l'o-ossiazocomposto permettendone la reazione. Tuttavia mentre la reazione decorre nel modo più semplice e facile e provoca la separazione di un prodotto oleoso, costituito dall'etere dell'o-ossiazocomposto, la purificazione di questo a causa del suo basso punto di fusione, richiede cure particolari. Forse a ciò si deve attribuire il risultato non soddisfacente ottenuto da *H. E. Fierz-David e H. Ischer*. Anche gli eteri allo stato grezzo possono però essere impiegati con buoni risultati in numerose reazioni.

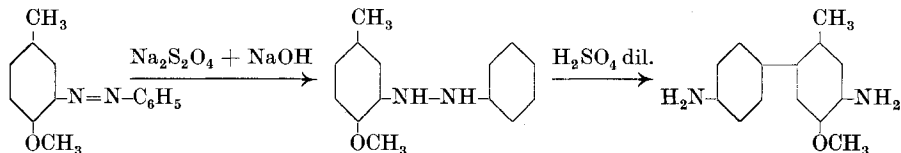
Su gli eteri alchilici ottenuti nel modo precedentemente indicato, vennero poi eseguiti tentativi di riduzione allo scopo di fornire un metodo semplice e pratico per la preparazione degli eteri degli o-ossiaminoderivati che avrebbero dovuto formarsi secondo lo schema:



Si dovette però constatare che la riduzione degli eteri del fenilazo- β -naftolo con zinco ed acido acetico non raggiunge rendimenti sufficienti da permettere di proporre questo metodo per la preparazione in grande degli eteri dell' α -amino- β -naftolo. Analoghi risultati si ebbero con ferro ed acido acetico e con ferro o zinco in NaOH. Per riduzione con idrosolfito sodico si ottenne invece l' N_2 -fenilnaftilendiamina-(1,2) con rendimento quantitativo:



La reazione fu poi applicata all'etere metilico del 3-benzolazo-4-ossitoluolo. Da questo per riduzione con idrosolfito sodico non si ebbe nè la formazione del 3-amino-4-metossi-toluolo, la di cui produzione era prevedibile se la riduzione fosse avvenuta in modo normale, nè la formazione del 3-amino-4-anilino-toluolo, che avrebbe potuto formarsi in analogia col caso prima studiato, ma si ottenne invece il 3-metil-6-metossidrazobenzolo, da cui con facilità si può ottenere la benzidina corrispondente:



Risulta pertanto dalle mie ricerche che tolto ogni dubbio sulla possibilità di formazione degli eteri alchilici degli o-ossiazocomposti, la riduzione di questi, coi metodi

da me studiati, non può consentire la preparazione in grande degli eteri degli o-ossi-aminoderivati aromatici, ma essa va studiata caso per caso per le numerose anomalie che può presentare.

La memoria che ho inviata alla Società svizzera di chimica per la stampa sugli *Helvetica Chimica Acta*, completa e corredata della parte sperimentale verrà pubblicata sulla *Gazzetta Chimica Italiana*.

Ringrazio il Prof. Dott. *Fr. Fichter*, Presidente del Consiglio di redazione degli *Helvetica Chimica Acta* per l'ospitalità che ha accordato nella rivista a questo breve sunto del mio lavoro.

Bologna, Istituto di Chimica farmaceutica
della R. Università. 24 febbraio 1940. XVIII^o.

51. Propriétés des polymères en solution. XII.

Energie libre et chaleur de dilution. Système caoutchouc-toluène

par Kurt H. Meyer, Eberhard Wolff et Ch. G. Boissonnas.

(23. II. 40.)

1. Introduction.

Dans un travail précédent¹⁾, nous avons montré que le système nitrocellulose-cyclohexanone s'écarte considérablement de la loi de *Raoult*. Si a_1 et N_1 désignent l'activité et la fraction moléculaire du dissolvant (cyclohexanone), l'écart entre la solution de nitrocellulose ($a_1/N_1 < 1$) et une solution idéale ($a_1/N_1 = 1$) est causé à la fois par le dégagement de chaleur accompagnant la dilution et par le fait que l'entropie de dilution est plus grande que celle de la solution idéale ($-R \ln N_1$). Le dégagement de chaleur ne suffit donc pas à rendre compte de l'écart constaté.

Ce résultat est en accord avec ceux qui ont été obtenus dans ce même laboratoire pour des solutions dont les molécules sont des chaînes de longueur moyenne, telles que celles des esters thapsique et oléique d'oléyle²⁾ et celles des sébaçate et valérianate de butyle³⁾. Pour toutes ces solutions, l'entropie de dilution observée est plus grande que l'entropie de dilution « idéale » ($-R \ln N_1$). Il semble donc qu'il s'agisse là d'une règle à laquelle obéissent généralement les solutions des molécules en longues chaînes.

Il nous a paru intéressant de compléter nos recherches par la mesure des énergies libres et des chaleurs de dilution de solutions d'autres substances à molécules très grandes.

¹⁾ *Ch. G. Boissonnas et Kurt H. Meyer*, *Helv.* **20**, 783 (1937).

²⁾ *Kurt H. Meyer et R. Lühdemann*, *Helv.* **18**, 307 (1935).

³⁾ *Ch. G. Boissonnas*, *Helv.* **20**, 768 (1937).