

**301. Hermann O. L. Fischer und Carl Taube:  
Über Glycerinaldehyd und Glykolaldehyd.**

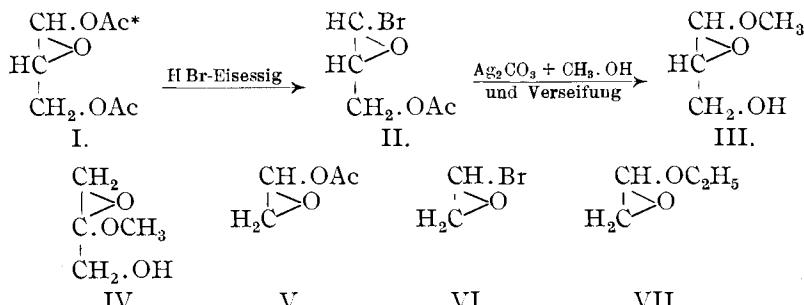
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juni 1927.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> haben wir das Diacetat des dimolekularen Glycerinaldehyds beschrieben und übereinstimmend mit den Anschauungen von Max Bergmann nach I formuliert. Behandelt man dieses Acetat mit Eisessig-Bromwasserstoff bei Zimmer-Temperatur, so lässt sich eine Acetylgruppe durch Brom ersetzen, und man erhält einen Monoacetyl-brom-glycerinaldehyd (II). Der Bromkörper lässt sich in wasser-haltigem Aceton mit Silbercarbonat zum Monoacetyl-glycerinaldehyd und mit Methylalkohol und  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  zum Methyl-cycloacetal des Monoacetyl-glycerinaldehyds umsetzen. Durch Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak erhält man aus dem letzteren das Methyl-cycloacetal des Glycerinaldehyds (III).

Das Methyl-cycloacetal des  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-acetons (IV) stellten wir seinerzeit aus  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-aceton und orthoameisensaurem Methyl dar<sup>2)</sup> und beschreiben heute im Versuchsteil eine zweite Darstellungsmethode mit methylalkoholischer Salzsäure. Es sind somit die Methyl-cycloacetale beider Triosen bekannt. Zum besseren Vergleich haben wir vom  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-aceton-cycloacetal auch noch die Monacetylverbindung bereitet; die Acetyldeivate sind ebenso wie die freien Cycloacetale durchaus voneinander verschieden.

Die glatte Darstellung des Aceto-brom-glycerinaldehyds lud zur Übertragung der Reaktion auf das einfachste Beispiel der Reihe, den Acetyl-glykolaldehyd (V), ein, und in der Tat ließ sich der Brom-glykolaldehyd (VI) in einer Ausbeute von ca. 65 % d. Th. in schön krystallisiertem Zustande gewinnen. Seine Konstitution wurde sichergestellt durch die Überführung mit Silbercarbonat und Methyl- bzw. Äthylalkohol in das Methyl- bzw. Äthyl-glykolosid (VII), welches letztere bekanntlich von Max Bergmann und Miekeley<sup>3)</sup> aus Vinyl-äthyl-äther durch Oxydation mit Benzopersäure dargestellt wurde.



\* Die Verbindungen I bis VII haben alle doppeltes Molekulargewicht.

Die neuen Bromide der 1.2-Oxy-aldehyde geben nunmehr ganz allgemein die Möglichkeit, von den Aldehyden ausgehend, die Cycloacetale zu bereiten, während alkohol. Salzsäure und Orthoameisensäure-ester im Gegensatz

<sup>1)</sup> B. 60, 479 [1927].

<sup>2)</sup> B. 57, 1504 [1924].

<sup>3)</sup> B. 54, 2150 [1921].

zu ihrem Verhalten gegenüber Oxy-ketonen bei den Aldehyden die normalen Acetale liefern<sup>4)</sup>.

Die Darstellungsweise des Brom-glykolaldehyds und des Aceto-brom-glycerinaldehyds hat eine auffallende Ähnlichkeit mit der wohlbekannten Herstellungsmethode der Aceto-brom-glucose aus Glucose-pentacetat, und ebenso zeigen die Bromide selbst weitgehende Analogien zu dem Glucose-Derivat. Wir sind damit beschäftigt, diese weiter zu verfolgen.

Hrn. Prof. Max Bergmann in Dresden danken wir herzlich für die freundliche Überlassung einer Probe seines kostbaren Äthyl-glykolosids, die uns die Identifizierung unseres Präparates durch Misch-Schmelzpunkt gestattete.

### Beschreibung der Versuche.

#### Aceto-brom-glycerinaldehyd (dimer. $\gamma$ -Brom-glycid-acetat) (II).

3.5 g Diacetyl-glycerinaldehyd (I) werden in 30 ccm Bromwasserstoff-Eisessig „Kahlbaum“ bei Zimmer-Temperatur gelöst und die Lösung 30 Min. aufbewahrt. Hierbei scheiden sich nach etwa 10 Min. gut ausgebildete Krystalle ab. Die Reaktionslösung wird nun in 150 ccm Eiswasser gegossen, filtriert und die farblosen Krystalle auf Ton gestrichen. Ausbeute 3.4 g oder 85 % d. Th. Aus trocknem, alkohol-freiem Chloroform umkristallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 168—169° unt. Zers. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich löslich in Chloroform.

0.1818 g Sbst.: 0.2028 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.1646 g Sbst.: 0.1585 g AgBr.  
C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Br (194). Ber. C 30.77, H 3.62, Br 41.0. Gef. C 30.42, H 3.40, Br 40.9.

#### Acetyl-glycerinaldehyd-methyl-cycloacetal (dimer. $\gamma$ -Methoxy-glycid-acetat).

2.2 g Aceto-brom-glycerinaldehyd werden in 11 ccm trocknem Methylalkohol mit 2.2 g Silbercarbonat gelinde erwärmt, bis die Kohlensäure-Entwicklung aufhört (5 Min.). Hierauf wird filtriert, das Silbercarbonat mit wenig heißem Methylalkohol ausgezogen und die vereinigten Filtrate bei Zimmer-Temperatur im Luftstrom verdunstet. Ausbeute 1.2 g = 70 % d. Th. Aus Methylalkohol umkristallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 101.5—102.5°.

0.1008 g Sbst.: 0.1830 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.1281 g Sbst. verbrauchten 8.8 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (nach Zeisel).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146). Ber. C 49.3, H 6.9, CH<sub>3</sub>O 21.2. Gef. C 49.51, H 7.18, CH<sub>3</sub>O 21.3.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Benzol bestimmt:

$$M = 50 \times (100 \times 0.1698) / (12.02 \times 0.266). \\ [C_6H_{10}O_4]_2. \quad \text{Ber. M 292. Gef. M 266.}$$

#### Glycerinaldehyd-methyl-cycloacetal (dimer. $\gamma$ -Methoxy-glycid) (III).

0.7 g Acetyl-glycerinaldehyd-methyl-cycloacetal werden mit 10 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methylalkohol versetzt und die Lösung über Nacht bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Hierauf wird

<sup>4)</sup> vergl. Bergmann und Miekeley, loc. cit., Bergmann und Ludewig, A. 436, 173 [1923] a. a. O., ferner Dissertat. Baer, Berlin 1927 und Dissertat. Feldmann, Berlin 1927.

filtriert, die Lösung in einer Krystallisierschale im Luftstrom stark eingeengt und der zu verfilzten Nadeln erstarre Rückstand auf Ton gestrichen. Ausbeute 0.4 g = 80% d. Th. Aus Aceton umkristallisiert, zeigt die Verbindung den Schmp. 158.5—159.5°.

0.0922 g Sbst.: 0.1551 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O. — 0.1239 g Sbst. verbrauchten 11.9 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (nach Zeisel).

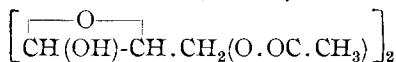
C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (104). Ber. C 46.2, H 7.7, OCH<sub>3</sub> 29.8. Gef. C 45.88, H 8.13, OCH<sub>3</sub> 29.77.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Wasser bestimmt:

$$M = 18.5 \times (100 \times 0.2803) / (10.951 \times 0.252).$$

[C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Ber. M 208. Gef. M 188.

Monacetyl-glycerinaldehyd (*dimer. γ-Oxy-glycid-acetat*)



2.0 g Diacetyl-glycerinaldehyd werden auf die Aceto-bromverbindung verarbeitet (s. o.) und das noch feuchte, rohe Bromid in 50 ccm wäßriges Aceton (45 ccm käufliches Aceton und 5 ccm Wasser) eingetragen und mit 3 g Silbercarbonat 30 Min. mit der Hand geschüttelt. Hierbei entweicht Kohlensäure, und der Korken muß häufig gelüftet werden. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, wird über Nacht auf der Maschine geschüttelt, filtriert, im Vakuum bei 25—30° Badtemperatur eingeengt und der Rückstand nach abermaligem Filtrieren im Vakuum-Exsiccator zur Trockne verdampft. Ausbeute 0.8 g = 55% d. Th. Auf diese Weise isoliert, zeigt die Verbindung den Schmp. 118.5° und ist analysenrein (s. u.). Das nicht weiter gereinigte Monacetat gibt mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin reacetyliert das bekannte Diacetat vom Schmp. 155°. Versucht man, das Monacetat durch Umkristallisieren aus 50-proz. Alkohol oder aus Äther-Petroläther umzukristallisieren, so drückt dies den Schmelzpunkt auf 108—112° herunter (Acyl-Wanderung?).

0.3259 g Sbst.: 0.5390 g CO<sub>2</sub>, 0.1824 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (132). Ber. C 45.4, H 6.1. Gef. C 45.11, H 6.26.

*α,α'-Dioxy-aceton-methyl-cycloacetal*  
(*dimer. β-Methoxy-glycid*) (IV).

7 g dest. und aus Alkohol umkristallisiertes Dioxy-aceton werden in 100 ccm trocknem Methylalkohol, welcher 0.5% Salzsäure enthält, gelöst und über Nacht aufbewahrt. (Es erfolgt sogleich klare Lösung, ist aber das Ausgangsmaterial nicht absolut rein, so bleibt eine Trübung, die bei der Aufarbeitung die Krystallisation des Cycloacetals verhindert.) Hierauf wird 1 Stde. mit überschüssigem Silbercarbonat auf der Maschine geschüttelt, filtriert und das Filtrat in einer großen Krystallisierschale mit einem Fön schnell eingeengt. Beim Anreiben krystallisiert das Methyl-cycloacetal in einer Ausbeute von 3.5 g = 45% d. Th. aus. Aus Aceton umkristallisiert, enthält die Verbindung 1 Mol. Krystallwasser und zeigt den Schmp. 91°. Bei 95° im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, schmilzt die wasserfreie Substanz bei 131—132°; das isomere Cycloacetal des Glycerinaldehyds dagegen hat den Schmp. 158.5—159.5°.

0.1251 g Sbst.: 0.2148 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (104). Ber. C 46.2, H 7.7. Gef. C 46.83, H 7.97.

0.4009 g Sbst. verloren bei 75° und 30 mm über Phosphorpentoxid 0.0646 g H<sub>2</sub>O.

Für 1 Mol. Krystallwasser, ber. H<sub>2</sub>O 14.75, gef. H<sub>2</sub>O 15.75.

Acetyl- $\alpha, \alpha'$ -dioxy-aceton-methyl-cycloacetal  
(dimer.  $\beta$ -Methoxy-glycid-acetat).

1.6 g Dioxy-aceton-methyl-cycloacetal, bei  $75^{\circ}$  im Vakuum getrocknet, werden in einem Gemisch von 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 ccm Pyridin gelöst und über Nacht aufbewahrt. Hierauf wird die Lösung auf  $0^{\circ}$  abgekühlt und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Ausbeute 1.9 g = 85 % d. Th. Aus Methylalkohol krystallisiert die Substanz in rhombischen Blättchen vom Schmp.  $138^{\circ}$ .

0.1375 g Sbst.: 0.2474 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1831 g Sbst. verbrauchten 12.8 ccm  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub> (nach Zeisel).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146). Ber. C 49.3, H 6.9, OCH<sub>3</sub> 21.2. Gef. C 49.07, H 7.06, OCH<sub>3</sub> 21.67.

Glykolaldehyd.

37 g trockne Dioxy-maleinsäure<sup>5)</sup> werden mit 92 ccm Pyridin übergossen und in einem Bade von  $50-55^{\circ}$  bis zur klaren Lösung erwärmt. Hierauf wird aus einem Bade von  $30-35^{\circ}$  im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert. Das Innen-Thermometer steht zunächst auf  $22^{\circ}$ ; wenn es auf  $25-27^{\circ}$  steigt, wird die Destillation abgebrochen, der Vorlauf (Pyridin) entfernt und der Rückstand unter Steigerung der Badtemperatur bis auf  $150^{\circ}$  ohne Rücksicht auf den Stand des Innen-Thermometers überdestilliert. Das sirupöse Destillat wird im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure vom Pyridin befreit. Der Rückstand krystallisiert nach Animpfen über Nacht vollständig aus; er wird zur Reinigung mit wenig Aceton verrieben und filtriert. Ausbeute 9 g oder 75 % d. Th.

Die vorstehende Darstellung von Glykolaldehyd, die eine Vervollständigung der sehr kurzen Angaben von Mc Cleland<sup>6)</sup> darstellt, hat sich als die bequemste bewiesen. Wir möchten aber nicht unerwähnt lassen, daß unser Mitarbeiter, Hr. L. Feldmann<sup>7)</sup>, reinen Glykolaldehyd in erträglicher Ausbeute aus Allylalkohol und Zimtalkohol nach der Ozon-Methode von Harries bereitet hat. Die Ozonide wurden in der üblichen Weise hergestellt und dann nach Helperich<sup>8)</sup> mit Zinkstaub und Eisessig reduziert; bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse war es wegen der Wasser-Löslichkeit des Glykoldehyds nötig, die überschüssige Essigsäure dem Äther durch festes Kaliumbicarbonat zu entziehen.

Erwähnenswert scheint uns ferner noch das Verhalten des Glykolaldehyds bei der Destillation: Destilliert man reinsten Glykolaldehyd im Hochvakuum und kühlt die Dämpfe sofort mit flüssiger Luft ab, so zeigt das Präparat ein schnelles und starkes Ansteigen der Refraktion. Bei dem einzigen Versuch, den wir anstellten, stieg die Refraktion des zuerst erhaltenen dünnflüssigen Öles von  $n_D^{19} = 1.4603$  nach 15 Min. auf  $n_D^{19} = 1.4703$  und nach 5 Stdn. auf den Endwert  $n_D^{19} = 1.4772$ , ein Verhalten, das uns auf intramolekulare Umlagerung hinzudeuten scheint<sup>9)</sup>. Das Präparat mit der zuletzt genannten Refraktion krystallisierte nach dem Animpfen ungewöhnlich rasch.

Acetyl-glykolaldehyd (dimer.  $\alpha$ -Acetoxy-äthylenoxyd) (V).

(Experimentell mitbearbeitet von Hrn. Leonhard Feldmann.)

5 g Glykolaldehyd werden in einer Mischung von 25 ccm trocknem Pyridin und 15 ccm Essigsäure-anhydrid bei  $0^{\circ}$  durch heftiges Schütteln in  $1/2$  Stde. in Lösung gebracht. Nach 15 Min. beginnt die Abscheidung des

<sup>5)</sup> Fenton und Jackson, Journ. chem. Soc. London **75**, 575 [1899].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **99**, 1829 [1911].

<sup>7)</sup> vergl. Dissertat. Feldmann, Berlin 1927. <sup>8)</sup> B. **52**, 1128, 1811 [1919].

<sup>9)</sup> vergl. Bergmann und Ludewig, A. **436**, 176 [1923] a. a. O.

dimolekularen Acetates, die nach 1 Stde. beendet ist; es wird abfiltriert und mit reichlich Äther gewaschen. Ausbeute 3.8 g oder 45% d. Th. Aus absol. Alkohol umkristallisiert, zeigt die Verbindung den Schmp. 157–158°.

0.1350 g Sbst.: 0.2340 g CO<sub>2</sub>, 0.0758 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (102). Ber. C 47.1, H 5.9. Gef. C 47.27, H 6.28.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde in Bromoform ausgeführt.

$$M = 143 \times (100 \times 0.1561) / (30.23 \times 0.333).$$

[C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, Ber. M 204. Gef. M 222.

### Brom-glykolaldehyd (*dimer. α*-Brom-äthylenoxyd) (VI).

3.5 g Acetyl-glykolaldehyd werden mit 25 ccm Bromwasserstoff-Eisessig „Kahlbaum“ übergossen und mit einem Nickelspatel etwa 5 Min. gut durchgerührt. Die breiige Masse wird 30 Min. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt, durch ein schnell filtrierendes Jenaer Glasfilter filtriert, gut abgesaugt, die farblosen Krystalle mit 15 ccm trocknem, stark gekühltem Äther durchgerieben (zur Entfernung des überschüssigen Bromwasserstoffs), wieder filtriert und sofort aus 15 ccm trocknem, alkohol-freiem Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 2.8 g = 65% d. Th. Die Verbindung krystallisiert in kurzen, schief abgeschnittenen Prismen. Schmp. ca. 136° unter vollkommener Zersetzung. Zur Darstellung der Substanz ist große Schnelligkeit notwendig, da sie gegen Luft-Feuchtigkeit überaus empfindlich und auch im Exsiccator nur in reinem Zustande haltbar ist.

0.2425 g Sbst.: 0.1742 g CO<sub>2</sub>, 0.0557 g H<sub>2</sub>O. — 0.1218 g Sbst.: 0.1872 g AgBr. C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OB<sub>r</sub> (123). Ber. C 19.51, H 2.46, Br 64.97. Gef. C 19.50, H 2.57, Br 65.41.

### Glykolaldehyd-methyl-cycloacetal

(*dimer. α*-Methoxy-äthylenoxyd, Methyl-glykolosid).

1.5 g Brom-glykolaldehyd werden mit 15 ccm trocknem Methylalkohol und 3 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht. Nach 20 Min. wird filtriert, der Methylalkohol bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und der Rückstand bei 90–100° Badtemperatur im Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrt sofort eisblumen-artig. Ausbeute 0.2 g = 22% d. Th. Die Substanz zeigt nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 72° und erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch.

4.799, 5.030 mg Sbst.: 8.570, 8.930 mg CO<sub>2</sub>, 3.58, 3.72 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0689 g Sbst. verbrauchten 9.1 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (nach Zeisel).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (74). Ber. C 48.65, H 8.1, OCH<sub>3</sub> 41.9. Gef. „, 48.72, 48.59, „, 8.35, 8.30, „, 40.94.

Die Bestimmung des Molekulargewichts wurde in Benzol ausgeführt.

$$M = 50 \times (100 \times 0.2572) / (9.9270 \times 0.928).$$

(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. M 148. Gef. M 140.

### Glykolaldehyd-äthyl-cycloacetal

(*dimer. α*-Äthoxy-äthylenoxyd, Äthyl-glykolosid) (VII).

2.2 g Brom-glykolaldehyd werden mit 3.7 g Silbercarbonat, die mit 20 ccm trocknem Äthylalkohol angerieben sind, unter heftigem Schütteln zur Reaktion gebracht. Nach 30 Min. wird filtriert, die Silbersalze mit wenig Äther ausgewaschen und die vereinigten Filtrate bei gewöhnlichem Druck eingeengt. Der Rückstand geht im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe bei einer Badtemperatur von 110–120° über und erstarrt beim Anreiben zu großblättrigen Krystallen. Ausbeute 0.12 g. (Die schlechten Ausbeuten sind ver-

mutlich durch die überaus leichte Bildung des normalen Acetals durch den überschüssigen Alkohol und die intermediär entstehende Bromwasserstoffsäure bedingt.) Die Substanz wird auf Ton sorgfältig abgepreßt und zeigt den Schmp. 59.5° unter Wiedererstarren beim Abkühlen. Hr. Prof. Bergmann hatte uns als Vergleichspräparat freundlichst eine Probe seines aus Vinyl-äthyl-äther und Benzopersäure hergestellten Äthyl-glykolosids zur Verfügung gestellt. Eine Mischprobe gleicher Teile seiner und unserer Substanz zeigte ebenfalls den Schmp. 59.5° unter Wiedererstarren.

Die Äthoxy1-Bestimmung nach Zeisel wurde mit unserer Substanz in der üblichen Weise vorgenommen, jedoch unter der Vorsicht, daß die Substanz vor dem Anheizen des Jodwasserstoffsäure-Gefäßes erst einige Stunden bei Zimmer-Temperatur in der Jodwasserstoffsäure gelöst blieb.

0.0307 g Sbst.: 0.0776 g AgJ. — Ber. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 51.2. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 48.5.

**302. Hans Pringsheim und Paul Meyersohn:**  
**Über die Dispergierung der Polyamylosen.**  
**(Beiträge zur Chemie der Stärke, XX<sup>1</sup>).**

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

(Eingegangen am 24. Juni 1927.)

I.

Die Konstitution der Polyamylosen ist in ihren Einzelheiten noch nicht geklärt. Vor 2 Jahren<sup>2</sup>) wurde mit Hilfe der Hudsonschen Regel gezeigt, daß man sich die Triamylose aus der Diamylose durch Ringerweiterung unter Einschiebung des γ-Glucose-Bruchstückes (L + A'), welches 1-mal in der Amylobiose, 2-mal in der Amylotriose und dem Dihexosan, und 3-mal in dem Trihexosan enthalten ist, hervorgegangen denken kann.

Weitere Berechnungen ergeben nun, daß dieses γ-Glucose-Bruchstück auch 1-mal in der Diamylose und 2-mal in der Triamylose vorhanden ist. Die Rechnung ergibt für die molekulare Drehung der Diamylose:

$$M_{\text{Diamylose}} = 324 \times 136.3^0 = 44200.$$

Zieht man von diesem Wert die molekulare Drehung des γ-Glucose-Bruchstückes  $M_{(L+A')} = 28000$  ab, so erhält man als Differenz die molekulare Drehung des unbekannten Bruchstückes der Diamylose = 16200.

Macht man nun die Annahme, daß in der Triamylose 2-mal das γ-Glucose-Bruchstück und 1-mal das unbekannte Bruchstück der Diamylose vorhanden ist, so kommt man zu der Gleichung:

$$M_{\text{Triamylose}} = 2 \times 28000 + 16200 = 72200.$$

Die molekulare Drehung der Triamylose errechnet sich nach den experimentellen Daten:

$$M_{\text{Triamylose}} = 3 \times 162 \times 151 = 73400.$$

<sup>1</sup>) 19. Mitteil.: J. Leibowitz und P. Mechlinski, B. **59**, 2738 [1926].

<sup>2</sup>) H. Pringsheim und J. Leibowitz, B. **58**, 2808 [1925].