

Für den Elementarkörper ergeben sich aus Schichtlinien-Aufnahmen um die drei rhombischen Achsen die Dimensionen:

$$a = 14.46 \text{ \AA.-E.}, b = 20.85 \text{ \AA.-E.}, c = 5.69 \text{ \AA.-E.}$$

Der Vergleich mit der Dichte (0.94) führt auf die Zahl von 8 Formelgewichten $B_{10}H_{14}$ in diesem Elementarkörper.

Das Studium der Auslöschungsgesetze wurde mit dem Weissenbergschen Röntgen-Goniometer durchgeführt. Es ergab sich gesetzmäßige Auslöschung der Flächen $\{hkl\}$ für $h+k$ ungerade, der Flächen $\{hk0\}$ für h oder k ungerade. Dieses Auslöschungsgesetz wird von den Raumgruppen C_{2v}^{15} und V_h^{21} gefordert. Da die Symmetrieklasse C_{2v} durch die Symmetrie der Ätzgrübchen ausgeschlossen wird, ist die Raumgruppe des $B_{10}H_{14}$ eindeutig zu V_h^{21} bestimmt.

Die Raumgruppe V_h^{21} bietet für die Lokalisierung von Molekül-Schwerpunkten nur vierzählige Punktlagen dar, und zwar solche mit der Eigensymmetrie V , C_{2h} und C_{2v} . Da wir im Elementarkörper 8 Mol. $B_{10}H_{14}$ gefunden haben, ergibt sich, daß im Krystall 2 Mol. $B_{10}H_{14}$ zu einem Doppelmolekül assoziiert sein müssen. Für die Symmetrie des Doppelmoleküls b eiben die Möglichkeiten V , C_{2h} und C_{2v} offen. Das einfache Molekül $B_{10}H_{14}$ zeigt mindestens zweizählige Symmetrie; doch kann zwischen den Möglichkeiten C_1 , C_2 oder C_s nicht entschieden werden. Eindeutigen Aufschluß über Symmetrie und Form des Moleküls, insbesondere ob Kettenbildung oder Ringschluß nach Art der Naphthalin-Struktur vorliegt, kann nur die Kenntnis der Lage der einzelnen Atome geben. Der Versuch, die Atomlagen aus den Intensitäten der Interferenzen zu berechnen, scheitert jedoch an der zu großen Zahl der zu bestimmenden Parameter."

Es ist schade, daß sich aus der röntgenographischen Untersuchung nichts Näheres über den Bau des $B_{10}H_{14}$ -Moleküls ableiten läßt. Nach dem chemischen Verhalten scheint sich das $B_{10}H_{14}$ im ganzen den einfacheren Borhydriden, B_2H_6 , B_4H_{10} usw., anzuschließen. Man ist nicht gezwungen, bei ihm eine grundsätzlich andere Konstitution anzunehmen. Die immerhin sehr merklichen quantitativen Abweichungen, z. B. im Verhalten gegenüber Wasser, Ammoniak und Halogenen, könnten wohl durch die größere Länge der B-Kette erklärt werden.

Wir danken Hrn. Dr. H. J. Emeléus, der an unseren Untersuchungen teilgenommen hat, und auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung.

10. Percy Brigl und Richard Schinle: Kohlenhydrate, VII.¹⁾: Zur Kenntnis des Stärke-acetates.

[Aus d. Landesanstalt für landwirtschaftl. Chemie an d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]

(Eingegangen am 19. November 1928.)

Während das Acetat der Cellulose wegen seiner technischen Wichtigkeit gut bekannt ist, war das Acetat der Stärke bis vor wenigen Jahren kaum untersucht. In Fortsetzung der Arbeiten des einen²⁾ von uns wurde die Acetyl-stärke dargestellt, um sie der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Inzwischen ist, ohne daß darüber eine Ver-

¹⁾ VI. Mitteilung, Ztschr. physiol. Chem. **179** (im Druck) [1928].

²⁾ P. Brigl, Ztschr. physiol. Chem. **116**, 1 [1921]; P. Brigl und P. Mistele, ebenda **126**, 120 [1923].

einbarung erfolgt wäre, diese Reaktion von E. Peiser³⁾ untersucht worden. Da unsere Versuche von vornherein in wichtigen Punkten Abweichung zeigten, setzten wir sie fort. Zu einer vorläufigen, teilweisen Veröffentlichung veranlaßte eine Arbeit von Friese und Smith⁴⁾, die, im Laboratorium von Hess arbeitend, nach einer sehr schonenden Methode Stärke-acetat dargestellt haben, dessen Eigenschaften von unserem Material erheblich abwich.

Um ein Acetat der unveränderten Stärke zu bekommen, ist es notwendig, eine schonende Acetylierungsmethode zu wählen. Als solches kommt in erster Linie Essigsäure-anhydrid-Pyridin in Frage. Infolgedessen scheidet das von Peiser durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure gewonnene Material aus. Pringsheim und Mayersohn⁵⁾ haben gezeigt, daß man auf diesem Wege nur ein teilweise verändertes Produkt bekommt, in dem schon freie reduzierende Gruppen enthalten sind; es ist Acetolyse erfolgt. Damit entfallen auch eine Reihe von Schlußfolgerungen, die Peiser aus der Zusammensetzung ihres Produktes auf die Konstitution der Stärke glaubt ziehen zu können. Vor der Acetylierung hatte Peiser das Material einer Vorquellung mit Wasser unterzogen, ein recht zweckmäßiges Verfahren, da damit der Angriff des Acetylierungsgemisches sehr erleichtert wird; es war ihr jedoch entgangen, daß, wie wir feststellten, das vorgequollene Material sich ohne Schwierigkeiten mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin zu einem Triacetat der Stärke acetylieren läßt, das keine Spur von Reduktion zeigt, und aus dem leicht die Stärke zurückzugewinnen ist. Eine gewisse Veränderung des Stärke-Moleküls muß allerdings auch hierbei erfolgt sein, denn die regenerierte Stärke ist in kaltem Wasser besser löslich geworden. Die Veränderung ist jedoch nicht schwerwiegend, denn die Blaufärbung mit Jod ist noch vorhanden und, was wesentlicher ist, die normale Spaltbarkeit durch Diastase. Das so gewonnene Material ist nach seinen Eigenschaften offenbar nahe verwandt mit einem Amylose-acetat, das vor kurzem Bergmann und Knehe⁶⁾ dargestellt haben.

Inzwischen erschien nun die erwähnte Arbeit von Friese und Smith, die ein vollständig abweichendes Stärke-acetat beschrieben. Sie erhielten es durch eine noch schonendere Art der Vorbehandlung, indem sie durch Schütteln in Pyridin-Wasser quellen ließen und nun, ohne das Quellungsmittel zu entfernen, mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin acetylierten. Die Abweichung liegt vor allem darin, daß das erhaltene Triacetat in organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sein sollte, während unser Material in Chloroform und Eisessig gut, wenn auch nur in kolloidaler Form löslich war. Um eine bloße Quellung konnte es sich nicht handeln, denn die erhaltenen Lösungen des Acetats von uns waren, wenn auch nur sehr langsam, durch die feinsten Jenaer Glasfilter, Größe < 7, filtrierbar. Eine Wiederholung der Versuche von Friese und Smith ergab nun, daß man nach ihrer Methode ein Stärke-acetat erhält, das sich in den Löslichkeits-Verhältnissen vollkommen wie das unserige verhielt. Worauf der gegenteilige Befund dieser Autoren, der das Stärke-acetat ja als schwerer löslich als das Cellulose-acetat erscheinen läßt, beruht, vermögen wir nicht sicher anzugeben. Es scheint, daß durch scharfes Trocknen das Acetat schwerer löslich wird. Bei der

³⁾ E. Peiser, Ztschr. physiol. Chem. **161**, 210 [1926], ebenda **167**, 88 [1927].

⁴⁾ Friese und Smith, B. **61**, 1975 [1928].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **173**, 211 [1928].

⁶⁾ A. **452**, 141 [1927].

Divergenz der Ergebnisse hielten wir es aber doch für notwendig, unsere Befunde mitzuteilen. Ähnliche Divergenzen bestehen auch bezüglich der Löslichkeit beim Acetat des Glykogens⁷⁾.

Das lösliche Stärke-acetat schien uns nun sehr geeignet zur Entscheidung der Frage nach dem Molekulargewicht der Stärke. Bergmann und Knehe hatten ihrem Amylose-acetat auf Grund einer Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol eine Teilchengröße von 289—371 zugeteilt, d. h. nicht viel mehr als dem Acetat eines Monosaccharid-anhydrids. Nach unseren Beobachtungen zeigte das Stärke-acetat in seinen Lösungen die Eigenschaften einer typisch kolloidalen Substanz. Ebullioskopisch in Chloroform ebenso-wenig wie nach Rast⁸⁾ war eine Erniedrigung der Dampfspannung nachweisbar. Danach sollte das Stärke-acetat ein recht hohes Molekulargewicht haben. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen mußte sich nun durch einen Dialyse-Versuch erbringen lassen. Der Versuch, durchgeführt in Eisessig-Lösung in einem Beutel aus Pergamentpapier, ergab nun, daß das Stärke-acetat auch nicht spurenweise dialysierbar war. Durch das gleiche Pergamentpapier wanderte aber nicht nur Glucose-acetat, sondern auch Maltose-acetat mit Leichtigkeit hindurch. Die Molekulargröße des Stärke-acetats muß erheblich größer sein als die eines Disaccharids.

Beschreibung der Versuche.

Stärke-acetat.

50 g im Handel erhältlicher „Hoffmanns garantiert reiner Reisstärke“ werden nach Peiser in 1.5 l Wasser auf dem Wasserbade zur Quellung gebracht, mit Alkohol gefällt, filtriert und durch Verreiben mit Alkohol und Äther getrocknet. Das so erhaltene luft-trockne Pulver wird zur Acetylierung verwendet, Trocknen der mit Alkohol gefällten Stärke im Vakuum-Exsiccator liefert eine viel schwerer angreifbare, harte, teilweise verhornte Masse.

4 g werden mit 64 ccm Pyridin und 40 ccm Essigsäure-anhydrid kräftig geschüttelt und so lange bei 80° gehalten, bis das ganze Gemisch eine völlig durchsichtige Gallerte bildet. Dann wird in Wasser gegossen, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser digeriert und dann getrocknet. Das Acetat ist löslich in Chloroform, Acetylentetrachlorid und Eisessig. Die Lösungen sind schon bei geringen Konzentrationen stark viscos. Mehrmaliges Umfällen aus Chloroform mit Alkohol verändert die Eigenschaften nicht. Die Lösung erfolgt rascher durch Vorquellen mit Chloroform und nachfolgendes Schütteln mit größeren Mengen Lösungsmittel als durch Erhitzen mit dem Lösungsmittel.

Zur Analyse wurde 8 Std. über P_2O_5 bei 56° im Vakuum getrocknet, mit alkohol. $n/1$ -KOH 24 Std. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, das Gemisch dann mit der doppelten Menge des angewandten Volumens Wasser versetzt und mit *n*-Salzsäure titriert.

0.4195, 1.1424 g Sbst. verbr. 4.37, 11.99 ccm Lauge = 44.82, 45.09 % $CO.CH_3$; ber. 44.80 % $CO.CH_3$.

0.6159 g Sbst., zu 50 ccm in Chloroform gelöst, drehen im 2-dm-Rohr $\alpha = +4.00^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +162.40^\circ$.

⁷⁾ Pringsheim, Will, B. 61, 2012 [1928]; Hess und Stahn, A. 455, 119 [1927].

⁸⁾ B. 54, 1979 [1921].

Zur Bestimmung der Acetyle eignet sich längeres Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkohol. Kalilauge nicht. Es tritt nicht, wie Peiser angibt, völlige Lösung ein, denn die entstehende Stärke ist in Alkohol ja unlöslich. Nach 1—2 Stdn. zeigt sich Braunkärbung, und ein erheblicher Mehrverbrauch an Lauge täuscht zu hohe Acetylzahlen vor. Nicht acetylierte, gewöhnliche Stärke und gequollene Stärke verbrauchen so gleichfalls Lauge.

Vorseifung des Acetats mit *n*-alkoholischem Kali.

Die wie zur Analyse angesetzte Verseifung liefert nach dem Versetzen des Gemisches mit der doppelten Menge Wasser eine opaleszierende Lösung, aus der man nach Neutralisieren mit Essigsäure das Kohlehydrat mit Alkohol ausfällt. Das im Exsiccator getrocknete Pulver verhält sich wie natürliche Stärke. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht, färbt sich mit Jod-Jodkalium blau und ist durch Diastase zu reduzierendem Zucker spaltbar. In Wasser ist es nicht mehr völlig löslich, die Drehung wurde deshalb, wie von Friese und Smith angegeben, in Normallauge bestimmt.

0.1999 g Sbst., 24 Stdn. über P_2O_5 bei 56° im Vakuum getrocknet und dann in NaOH zu 10 ccm gelöst, drehen im 0.5-dm-Rohr +1.49°; $[\alpha]_D^{20} = +149.1^\circ$. Nach Friese u. d. Smith dreht natürliche Stärke in *n*-Lauge +149.3°. Eine eigene Bestimmung gab +149.4°.

Molekulargewicht: Versuche, das Molekulargewicht auf ebullioskopischem Wege in Chloroform zu bestimmen, hatten keinen Erfolg. Siedepunkts-Erhöhung war nicht zu messen. Ebenso versagte die Methode nach Rast. Um aber Vergleichswerte zu erhalten, wurden Dialysierversuche angestellt. Durch eine mit Eisessig und nachfolgendem Auswaschen mit Wasser vorbehandelte und getrocknete Pergamentmembran wurden Glucose-acetat, Rohrzucker-oktacetat, Maltose- und Stärke-acetat in Eisessig dialysiert. Bei Glucose-, Rohrzucker- und Maltose-acetat war nach 48 Stdn. im Dialysat das Acetat nachzuweisen. Es waren bei Maltose-oktacetat nach 48 Stdn. von 2 g in 15 ccm Eisessig 0.4 g reines Maltose-oktacetat zu isolieren, das sich durch Schmelzpunkt und Drehung identifizieren ließ.

Vom Stärke-acetat war selbst nach 3-mal 24 Stdn. keine nachweisbare Menge im Dialysat, auch keine Reduktion nach Spaltung mit Säuren nachweisbar. Das Acetat ist erheblich höher molekular als Maltose-acetat. Wäre das Stärke-acetat aber auch nur teilweise als Acetat eines Glucose- oder Maltose-anhydrids im Eisessig gelöst, so hätte es dialysieren müssen.

Vergleich mit dem Stärke-acetat nach Friese und Smith.

Reis- und Kartoffel-Stärke wurden genau nach dem Verfahren von Friese und Smith behandelt. Die dabei entstehenden Acetate sind untereinander und mit dem nach unserem Verfahren erhaltenen Reisstärke-acetat gleich. Der Acetylgehalt entspricht dem einer Triacetyl-stärke.

Reisstärke-acetat: 0.6355 g verbr. 6.64 ccm *n*-Lauge = 45.12 % Acetyl.

Kartoffelstärke-acetat: 0.4757 g verbr. 4.96 ccm *n*-Lauge = 44.84 % Acetyl.

Friese und Smith finden, daß das so erhaltene Acetat unlöslich ist, in Chloroform tritt lediglich starke Quellung auf. Auch wir beobachten starke Quellung, jedoch zerteilen sich die gequollenen Teilchen rasch und bilden mit dem Chloroform eine homogene, viscose Lösung, aus der wenig abzentrifugierbar ist. Eine Lösung von 2 g in 200 ccm Chloroform ist filtrierbar durch eine Nutsche mit gewöhnlichem und gehärtetem Papierfilter und passiert

leicht an der Wasserstrahl-Pumpe ein Jenaer Glasfiltergerät, Porenweite 3. Stärker verdünnt, 0.2 in 200, ist die Lösung unter Druck (1.5 Atm.) durch ein Jenaer Glasfilter <7 ohne Rückstand filtrierbar. Diese filtrierte Lösung, von der nach Einengen 6 ccm 0.0441 g Substanz enthalten, dreht im 0.5-dm-Rohr + 0.615°; $[\alpha]_D^{20} + 167.3^\circ$. Von dem ursprünglichen Acetat drehen 0.2575 g zu 25 ccm im 0.5-dm-Rohr + 0.866°; $[\alpha]_D + 168.4^\circ$.

Infolge der auch bei filtrierten Präparaten vorhandenen schwachen Trübung der Lösung konnte nur in 0.5-dm-Röhren polarisiert werden. Ablesungsfehler bedingen eine Fehlergrenze bis zu 5 % der spezif. Drehung.

Das Acetat entspricht dem von Friese und Smith beschriebenen Acetat aus der Fraktion I ihrer Stärke nach Löslichkeit und Drehung, dagegen nicht dem Acetat der Gesamtstärke.

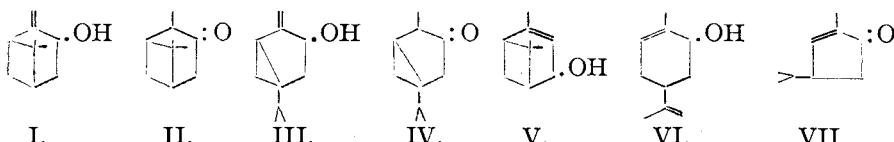
Diese Arbeit wurde wesentlich gefördert durch die dankenswerte Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

11. Harry Schmidt: Umlagerung des Pinocarveols und des Sabinols.

[Aus d. Zentrallaborat. d. Akt.-Ges. Lignose.]

(Eingegangen am 24. November 1928.)

Erhitzt man die ungesättigten Terpenalkohole Pinocarveol und Sabinol mit geringen Mengen Aluminiumalkoholat auf 150—170°, so tritt plötzlich eine äußerst lebhafte Reaktion ein. Die Masse kommt in heftiges Sieden, und es muß gekühlt werden, damit die Wärme-Entwicklung nicht zu stark wird. Das Ausgangsprodukt ist vollkommen verändert, was sich sofort durch den andersartigen Geruch anzeigt. Aus Pinocarveol (I) entsteht in der Hauptsache Pinocamphon (II) und aus Sabinol (III) Tanaceton (IV). Die beiden ungesättigten Alkohole gehen also überaus leicht in die zugehörigen gesättigten Ketone über. Der Vorgang erinnert an die



Ketisierung der Enole, nur ist hier die Reaktion nicht umkehrbar. Die Umlagerung ist mehr oder weniger vollständig, je nach der Menge des Katalysators und der Zeitspanne des Erhitzen. Immer bilden sich nebenher harzartige, mit Wasserdampf nicht flüchtige Produkte, und auch eine geringe Wasser-Abspaltung ist nicht zu vermeiden. Das aus dem Sabinol entstehende Tanaceton wird weiterhin teilweise zu ungesättigten Ketonen (Isothujon und wahrscheinlich Carvotanaceton) isomerisiert.

Die ring-ungesättigten Terpenalkohole Verbenol (V) und Carveol (VI), die ebenfalls die Hydroxylgruppe in Nachbarstellung zur Doppelbindung haben, lagern sich unter Einwirkung von Al-Alkoholat nicht in gesättigte Ketone um. Wir haben es demnach bei den semicyclisch ungesättigten Alkoholen Pinocarveol und Sabinol mit besonders instabilen Verbindungen zu tun.