

Menge Fructose in je 10 ccm dieser Lösung nach Bertrand titriert. — Der gleiche Ansatz wurde mit bei  $110^{\circ}/4$  mm getrocknetem Inulin gemacht.

	Stdn.	ccm $n/10$ -KMnO <sub>4</sub> -Lösg.	% Spaltung
bei $110^{\circ}$ getrocknet:	1.5	1.35	22
	3	2.4	40
	4.5	3.42	58.5
	6	4.2	70.5
bei $78^{\circ}$ getrocknet:	1.5	1.22	19.8
	3	2.2	34.4
	4.5	3.4	58.2
	6	4.12	69.3

2) Die gleichen Versuche wurden mit 35 ccm Ferment ausgeführt und zur Messung in kürzeren Abständen je 5 ccm der Lösung entnommen. Als Titerflüssigkeit diente  $n/50$ -KMnO<sub>4</sub>-Lösg.

	Stdn.	ccm $n/50$ -KMnO <sub>4</sub> -Lösg.	% Spaltung
bei $110^{\circ}$ getrocknet:	0.5	2.07	13.4
	1	2.74	17.6
	1.75	4.15	26.4
	3	5.30	32.2
	3.5	7.05	46.6
	4	7.75	51.5
bei $78^{\circ}$ getrocknet:	0.5	1.72	10.9
	1	2.38	15.3
	1.75	3.51	23.8
	3	4.53	28.7
	3.5	6.43	42.1
	4	7.0	46.0

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir verbindlichst für ihre Hilfe.

### 360. J. Reilly und P. P. Donovan: Über die Kryoskopie von Glykogen und Inulin in Acetamid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Cork.]

(Eingegangen am 12. November 1932.)

Im vergangenen Jahre wurden von uns weitere kryoskopische Bestimmungen von Glykogen und Inulin in Acetamid ausgeführt. Die Resultate stehen in prinzipieller Übereinstimmung mit den gleichzeitig in Berlin erhaltenen<sup>1)</sup> und werden nach Verabredung mit Hrn. Pringsheim von uns unabhängig mitgeteilt.

Zur Molekulargewichts-Bestimmung des Glykogens haben wir das von uns gereinigte Glykogen mit 0.176 % Asche verwandt und dabei Molekulargrößen zwischen  $1 \times$  und  $2 \times C_6H_{10}O_5$ , meist jedoch näher dem bimolekularen Zustande, gefunden.

Mit dem Inulin machten wir die folgenden interessanten Beobachtungen: Inulin mit einem Aschen-Gehalt von 0.07 % gab Werte, die  $4 \times C_6H_{10}O_5$  entsprachen. Weitere Herabsetzung des Aschen-Gehaltes führte zu Molekulargewichten zwischen  $4 \times$  und  $6 \times C_6H_{10}O_5$ , in einem Falle wurde ein noch

<sup>1)</sup> vergl. B. 65, 1807 [1932].

höherer Wert,  $8 \times C_6H_{10}O_5$  entsprechend, beobachtet. Versuche, Inulin vollkommen aschen-frei zu erhalten, sind bis jetzt noch nicht erfolgreich gewesen. Auf Grund unserer Beobachtungen über den Einfluß des Aschen-Gehaltes auf die Depression benutzten wir noch ein Inulin mit höherem Aschen-Gehalt. Hierbei wurden bei der Kryoskopie in Acetamid  $2 \times C_6H_{10}O_5$  entsprechende Werte gefunden.

Der Einfluß des Aschen-Gehaltes eröffnet ein neues Arbeitsfeld zur Prüfung der theoretischen Bedeutung der Nebenvalenzen für die Struktur der Polysaccharide. Sicher ist, daß die Gegenwart geringer anorganischer Beimengungen von Einfluß auf die Dispergierung der Polysaccharide in gewissen Lösungsmitteln ist. Dieser anorganische Bestandteil hat einen dispergierenden Einfluß, trotzdem er in sich ungenügend ist, um irgendeine merkbare Gefrierpunkts-Depression hervorzurufen; doch ist er bedeutungsvoll für die Reproduzierbarkeit kleiner Molekulargewichte. Es ist dieser Einfluß, der für verschiedentlich widersprechende Beobachtungen an anscheinend derselben Substanz verantwortlich war.

Auf die Bedeutung der Asche im Inulin haben schon Drew und Haworth<sup>2)</sup> hingewiesen. Sie halten es für sehr nötig, die Asche so weit als möglich aus dem Inulin zu entfernen, bevor man die Eigenschaften der Substanz untersucht, eine Bedingung, die sie zuerst nicht genau innegehalten hatten.

### Beschreibung der Versuche.

Das Acetamid wurde durch Krystallisation aus Chloroform gereinigt und unter 10 mm Druck bei  $78^0$  eine Stunde lang getrocknet. Große Vorsicht wurde darauf verwandt, das Anziehen von Wasser während der Einführung der Substanz zu vermeiden. Das Thermometer war in das Rohr, das das Lösungsmittel enthielt, eingeschmolzen. Das Polysaccharid wurde durch einen seitlichen Tubus eingebracht. In den früheren Versuchen war das Thermometer durch einen Gummistopfen befestigt und mußte aus dem Lösungsmittel herausgezogen werden, wenn die Substanz eingeworfen wurde. Diese Methode barg die Gefahr des Anziehens von Feuchtigkeit in sich, wenn auch durch Stichproben keine bemerkbare Herabsetzung des Gefrierpunktes zu beobachten war. Die Substanz wurde unmittelbar nach der letzten Ablesung des Gefrierpunktes am Lösungsmittel eingeführt, dann wurde die Lösung auf  $90^0$  erhitzt, um auch die kleinen Acetamid-Kristalle aufzuschmelzen und völlige Lösung zu erzielen, wozu der elektrische Rührer die ganze Zeit im Gang gehalten wurde. Die Badtemperatur war  $77^0$ .

### Glykogen.

5 g Glykogen (Merck) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 5 Stdn. der Dialyse unterworfen. Darauf wurde das Glykogen durch Zusatz von absolutem Alkohol ausgefällt, abfiltriert, getrocknet und 2 Tage der Luft ausgesetzt, wonach es alkohol-frei befunden wurde. Der ursprüngliche Aschen-Gehalt von 1.4 % war dann auf 0.176 % vermindert.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2690.

## Trocknen von Glykogen.

		Gewichtsverlust
1)	Glykogen, getr. bei 78° und 10 mm während 15 Min. ....	12.5 %
2)	" " " 78° " 10 " " 15 " ....	12.4 %
3)	" " " 78° " 10 " " 2 Stdn. ....	12.7 %
4)	" " " 110° im Hochvakuum während 2 Stdn. ....	12.6 %
5)	" " " 110° " " " 3 " ....	12.5 %

## Molekulargewichts-Bestimmung von Glykogen in Acetamid.

1) Glykogen, getrocknet während 30 Min. bei 78° und 10 mm.

Acetamid (16 g)	0.95 % Konzentrat. d. Lösung
Unterkühlung .....	3.0—3.1°
Ablesung .....	3.619—3.621°
Mittel .....	3.620°
Streuung .....	0.001—0.001°
Depression .....	0.101°
Mol.-Gew. ....	341

2). Glykogen, getrocknet während 30 Min. bei 78° und 10 mm.

Acetamid (16 g)	0.78 % Konzentrat. d. Lösung
Unterkühlung .....	2.9—3.2°
Ablesung .....	3.630—3.634°
Mittel .....	3.633°
Streuung .....	0.003—0.001°
Depression .....	0.102°
Mol.-Gew. ....	278

3) Glykogen, getrocknet bei 78° und 10 mm während 20 Min.

Acetamid	Glykogen	Konzentrat.	Depress.	Mol.-Gew.
16 g	0.1244 g	0.77 %	0.100°	280

4) Glykogen, getrocknet bei 78° und 10 mm während 15 Min.

Acetamid	Glykogen	Konzentrat.	Depress.	Mol.-Gew.
16 g	0.0952 g	0.595 %	0.089°	243

## Inulin.

A. Inulin (Kahlbaum) wurde in destilliertem Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt und abfiltriert. Dies wurde wiederholt. Das Inulin hatte einen Aschen-Gehalt von 0.07 %. Die Substanz war alkohol-frei. — B. Inulin (Kahlbaum) wurde in destilliertem Wasser gelöst und ausgefroren, was 3-mal wiederholt wurde. Das Inulin hatte einen Aschen-Gehalt von 0.06 %. — C. Inulin (High Purity, Detroit), Aschen-Gehalt 0.17 %.

## Trocknen von Inulin.

Inulin A.	Gewichtsverlust
getr. bei 78° und 10 mm während 12 Min. ....	12.5 %
" " 78° " 10 " " 15 " ....	12.6 %
" " 78° " 10 " " 30 " ....	13.1 %
" " 78° " 10 " " 2 Stdn. ....	12.7 %
" " 110° im Hochvakuum während 3 Stdn. ....	12.6 %

Inulin B.	Gewichtsverlust
getr. bei 78° und 10 mm während 15 Min. ....	12.4 %
" " 78° " 10 " " 30 " ....	12.7 %
" " 78° " 10 " " 2 Stdn. ....	12.8 %
" " 110° im Hochvakuum während 2 Stdn. ....	12.7 %
" " 110° " " " 3 " ....	12.6 %

Inulin C.	Gewichtsverlust
getr. bei 78° und 10 mm während 15 Min. ....	10.9 %
" " 78° " 10 " " 30 " ....	11.9 %
" " 78° " 10 " " 2 Stdn. ....	12.3 %
" " 110° im Hochvakuum während 2 Stdn. ....	12.4 %
" " 78° " " " 2 " ....	12.3 %
" " 78° " " " 3 " ....	12.2 %

## Molekulargewichts-Bestimmungen:

Inulin A, getr. bei 78° und 10 mm während 30 Min., in Acetamid.

1) Acetamid (16 g)	0.725 % Konzentrat. d. Lösung
Unterkühlung .....	3—3.1°
Ablesung .....	3.440—3.442°
Mittel .....	3.441°
Streuung .....	0.001—0.001°
Depression .....	0.040°
Mol.-Gew. ....	658

  

2) Acetamid (16 g)	0.92 % Konzentrat. d. Lösung
Unterkühlung .....	2.6—2.8°
Ablesung .....	3.228—3.231°
Mittel .....	3.229°
Streuung .....	0.001—0.002°
Depression .....	0.058°
Mol.-Gew. ....	576

3)	Acetamid	Inulin	Konzentrat.	Depress.	Mol.-Gew.
	16 g	0.1594	0.996 %	0.052°	695
4)	16 g	0.1642	1.02 %	0.050°	740

Inulin B, getr. bei 78° und 10 mm während 30 Min., in Acetamid.

1) Acetamid (16 g)	0.547 % Konzentrat. d. Lösung
Unterkühlung .....	2.2—2.37°
Ablesung .....	2.865—2.867°
Mittel .....	2.866°
Streuung .....	0.001—0.001°
Depression .....	0.023°
Mol.-Gew. ....	721

2)	Acetamid	Inulin	Konzentrat.	Depress.	Mol.-Gew.
	16 g	0.085 g	0.53 %	0.022°	875
3)	16 g	0.137 g	0.850 %	0.04°	777
4)	16 g	0.142 g	0.887 %	0.024°	1341

Inulin C, getr. bei 78° und 10 mm während 2 Std., in Acetamid.

1) Acetamid (10 g)		0.782 % Konzentrat. d. Lösung
Unterkühlung .....	0.3—0.4°	0.25—0.3°
Ablesung .....	0.964—0.968°	0.882—0.883°
Mittel .....	0.965°	0.883°
Streuung .....	0.001—0.003°	0.001°
Depression .....		0.082°
Mol.-Gew. .....		346
2) Acetamid (16 g)		0.29 % Konzentrat. d. Lösung
Unterkühlung .....	0.6—0.78°	0.59—0.65°
Ablesung .....	1.006—1.009°	0.980—0.982°
Mittel .....	1.008°	0.981°
Streuung .....	0.002—0.001°	0.001—0.001°
Depression .....		0.027°
Mol.-Gew. .....		390
3) Acetamid	Inulin	Konzentrat.
16 g	0.139 g	0.87 %
4) 16 g	0.092 g	0.575 %
		Depress.
		0.088°
		359
		0.056°
		372

### 361. Arnold Weissberger: Über Oxydationsvorgänge, VI. Mitteil.: Der Mechanismus von Autoxydation und Racemisierung der $\alpha$ -Ketole und die sterische Hinderung<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1932.)

Die Vorgänge der Autoxydation stehen so im Mittelpunkt des Interesses von Chemie und Physiologie, daß die Beschäftigung mit ihnen keiner besonderen Begründung bedarf. — Man kann zwei Gruppen von Oxydationen durch molekularen Sauerstoff unterscheiden: Die eine wird durch Schwermetalle katalysiert. Vorstellungen über den Mechanismus dieser Vorgänge haben kürzlich Frank, Haber und Willstätter<sup>2)</sup> entwickelt. Andere, so wohl gewisse der von Wieland als Dehydrierungen erkannten Autoxydationen verlaufen, ohne daß die Mitwirkung jener Katalysatoren notwendig wäre. Hierher gehört die von uns untersuchte Autoxydation der  $\alpha$ -Ketole R.CH(OH).CO.R.

Zur Beschäftigung mit ihr regte die weite Verbreitung von  $\alpha$ -Oxy-oxo-verbindungen als Ketole und als Oxy-aldehyde R.CH(OH).COH in der Natur an, und die Beobachtung an einem künstlichen  $\alpha$ -Ketol, dem Benzoin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH(OH).CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, daß sich seine alkalischen Lösungen bei spärlichem Luft-Zutritt intensiv violett färben, diese Färbung bei reichlicher Sauerstoff-Zufuhr aber verschwindet oder ausbleibt<sup>3)</sup>. Die Tatsache, daß der Sauerstoff, je nach der Geschwindigkeit seiner Zufuhr eine Erscheinung bewirkt oder vernichtet, ließ den langsamten Verlauf

<sup>1)</sup> Auszug aus dem vor der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Mainz 1932 gehaltenen Vortrag. Bereits veröffentlichte Tabellen und Figuren wurden aus Sparsamkeits-Gründen weggelassen und durch Hinweise ersetzt. V. Mitteil.: A. 487, 53 [1931]. <sup>2)</sup> Naturwiss. 19, 450 [1931]; B. 64, 2844 [1931].

<sup>3)</sup> A. Weissberger, H. Mainz u. E. Strasser, B. 62, 1942 [1929].