

2. Präparat:

0,1059 gr Subst. Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 11,074 gr,  $d=1,003$

Rohrlänge 1 dm.  $\alpha_D^{18} = + 1,52^\circ$

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+ 1,52 \times 11,074}{1 \times 1,003 \times 0,1059} = + 158,4^\circ$$

3. Präparat:

$$[\alpha]_D^{16} = + 158,6^\circ$$

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

### Polysaccharide XV<sup>1)</sup>.

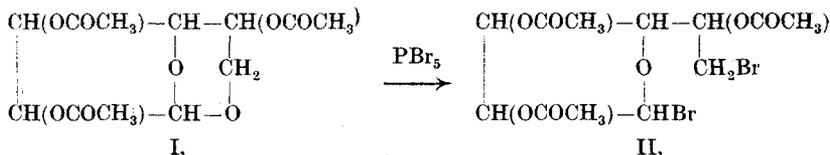
## Die Konstitution der Diamylose und des der Cellulose zu Grunde liegenden Anhydrozuckers (Cellosan)

von

P. Karrer und Alex. P. Smirnoff.

(2. II. 22.)

Kürzlich haben wir eine neue Methode zur Konstitutionsbestimmung der Anhydrozucker beschrieben<sup>2)</sup>. Sie besteht darin, dass die Sauerstoffbrücke des Anhydrozuckers durch Einwirkung von Phosphor-pentabromid geöffnet wird, wobei an die Kohlenstoffatome, die vorher Ausgangs- und Endpunkte der Sauerstoffbrücke gewesen waren, an Stelle des Sauerstoffs, Bromatome treten. So gab Triacetyl-lävoglucosan (I) mit Phosphor-pentabromid Aceto-1,6-dibromglucose (II)



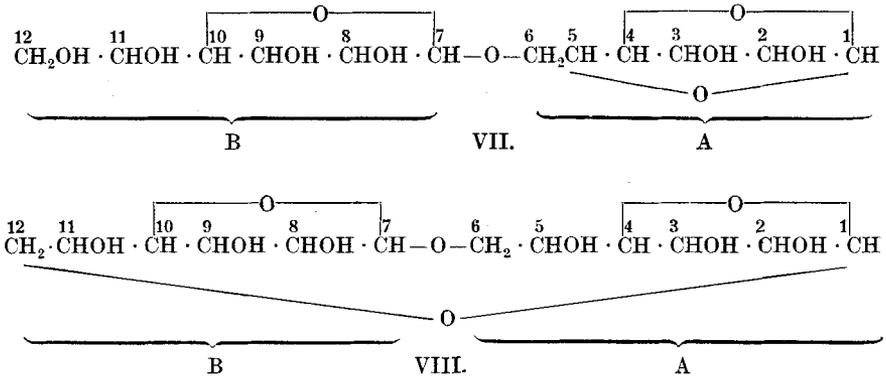
<sup>1)</sup> XIV. Abhandlung Helv. 5, 181 (1922).

<sup>2)</sup> Helv. 5, 124 (1922).





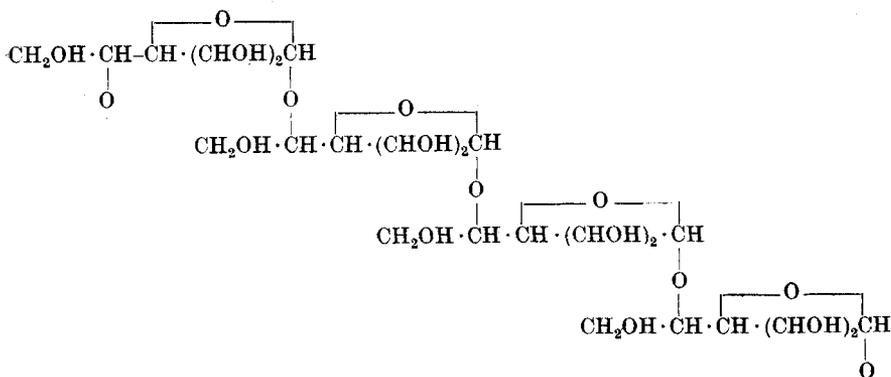
speziellen ist es bisher nicht bekannt, ob die Sauerstoffbrücke vom C-Atom 1 nach einem C-Atom desselben Traubenzuckerrestes geschlagen ist (also nach 2,3 oder 5, wie die Formel VII darstellen will), oder ob die Sauerstoffbrücke nach der zweiten Glucosemolekel, z. B. nach C-Atom 12 (oder 11, 9, 8) führt (Formel VIII):



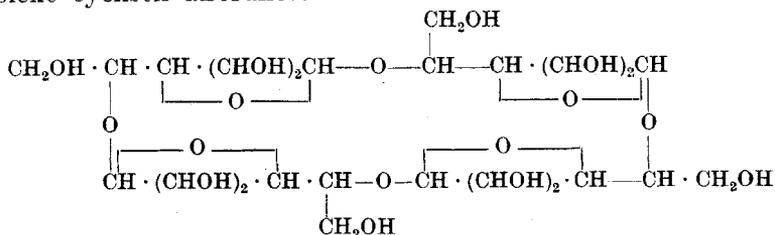
Wie leicht einzusehen ist, können aus einer acetylierten Anhydromaltose, in welcher die Sauerstoffbrücke von 1 nach 2, 3 oder 5 geht, bei der Phosphorpentabromid-spaltung nur eine Aceto-tribromglucose (aus der Hälfte A) und Aceto-1-monobromglucose (aus Hälfte B) entstehen. Eine acetylierte Anhydromaltose, mit der Brücke von 1 nach 8, 9, 11 oder 12, wird dagegen aus der A-Hälfte Aceto-1,6-dibromglucose, aus der B-Hälfte entweder auch Aceto-1,6-dibromglucose (wenn die Brücke von 1 nach 12 führt), oder irgend eine andere Aceto-dibromglucose entstehen lassen müssen; dagegen darf hier keine Aceto-1-monobromglucose sich bilden. Der Versuch hat nun für den zweiten Fall entschieden. Bei der Phosphorpentabromid-spaltung der acetylierten Diamylose bekamen wir Aceto-1,6-dibromglucose, dagegen keine Aceto-1-monobromglucose. Hiermit ist bewiesen, dass in der Diamylose die Anhydrosauerstoffbrücke vom Kohlenstoffatom 1 nach einem solchen des zweiten Glucoserestes (nach 8, 9, 11 oder 12) führt. Wir werden weiter unten wieder darauf zurückkommen.

Die acetylierte Stärke verhält sich beim Umsatz mit Phosphor-pentabromid wie acetylierte Diamylose; dies war zu erwarten, da die Stärke eine polymere Form der Diamylose ist. Man erhält also bei der Phosphorpentabromid-spaltung der acetylierten Stärke Aceto-1,6-dibromglucose und keine Aceto-1-monobromglucose. Die Analogie zwischen Stärke und  $\alpha$ -Amylosen ist um einen Punkt vermehrt; die





oder wenn man, was auch vorgeschlagen worden ist, zwei Cellobiosekomplexe cyclisch anordnet:



so wäre das Auftreten von Aceto-1,6-dibromglucose bei der besprochenen Reaktion gleich unmöglich. Denn die 6-Stellungen der Glucosereste wären in den Acetylderivaten acetyliert; die 5-Stellungen würden keine Acetylreste tragen — zwei Gründe, welche der Bildung der Aceto-1,6-dibromglucose entgegenstehen.

Der Schluss ist daher unseres Erachtens nicht zu umgehen, dass Cellulose polymeres Cellosan (Cellobiose-anhydrid) ist, dem die Formel X zukommt.

Hinweisen möchten wir nochmals auf den sehr charakteristischen Unterschied im Verhalten von acetylierter Cellobiose und acetylierter Cellulose gegenüber Phosphorpentabromid: aus ersterer erhält man Aceto-1-monobromglucose, keine Aceto-1,6-dibromglucose, aus letzterer Aceto-1,6-dibromglucose, keine Aceto-1-monobromglucose; wir verstehen dieses verschiedenartige Verhalten aus ihrem konstitutionellen Aufbau.

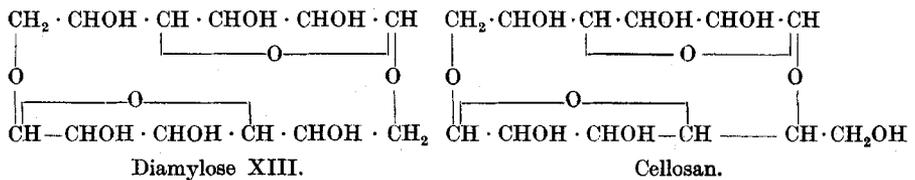
Die Cellosanformel X erklärt ungezwungen das Auftreten der 2,3,6-Trimethylglucose bei der Spaltung methylierter Cellulose. Sie erklärt auch, warum hierbei Tetramethylglucose nicht gewonnen werden kann.



Octacetyl-cellobiose, nur 50 bis 60% Cellobiose in der Cellulose nachweisen lassen<sup>1)</sup>: die Spaltung der Cellosanmolekel wird an beiden glucosidischen Bindungen a und b vor sich gehen, an b wohl etwas schneller als an a; es bilden sich also gleichzeitig Cellobiose- und Maltose-derivate, die ersteren bleiben teilweise erhalten, die letzteren werden zerstört. — Auch die Acetylbromidspaltung der Cellulose bedarf — wie früher gezeigt worden ist<sup>2)</sup> — so energischer Reaktionsbedingungen, dass Acetobrommaltose nicht gefunden wird: entweder muss man die Reaktion bei 40—45° vornehmen, oder es sind bei dem Acetylbromidabbau eine so grosse Menge Eisessig und so lange Reaktionsdauer notwendig, dass die allenfalls gebildete Acetobrommaltose sich nicht erhalten kann. Auch die Ausbeute an der viel beständigeren Acetobromcellobiose blieb bei allen Versuchen sehr schlecht.

*Durch die Isolierung der Aceto-1,6-dibromglucose aus acetylierter Cellulose ist jetzt auf anderem Wege die Maltosegruppierung (ev. Isomaltosegruppierung) in der Cellulose — unter Umgehung jeder Hypothese — mit Sicherheit festgestellt. Diese Verbindung kann sich überhaupt nur dann bilden, wenn in der acetylierten Cellulose Cellobiose und Maltosebindungen abwechseln. Anhänger der alten Kettenformel der Cellulose werden vielleicht einwenden, dass die Kette aus abwechselnd aneinander gereihten Cellobiose- und Maltosekomplexen bestehen könnte, was das Auftreten der Aceto-1,6-dibromglucose auch verständlich erscheinen liesse. Wir haben indessen keinen Grund, an der gut fundierten Anhydridformel der Cellulose Zweifel zu hegen.*

Nachdem die Formel des Cellosans, des Grundkörpers der Cellulose, erkannt ist, kehren wir zur Diamylose, dem Grundkörper der Stärke, zurück. Weiter oben wurde gezeigt, dass die Sauerstoffbrücke, die von 1 ausgeht, nur nach 8, 9, 11 oder 12 führen kann. Die Stellung 1—11 scheidet jetzt aus, denn dadurch würde die Verbindung identisch mit dem Cellosan. Von den Stellungen 1—8, 1—9 und 1—12 kommt unseres Erachtens nur die letzte in Frage (Formel XIII), denn sie allein erklärt die Eigenschaften der Diamylose und der Stärke ausreichend:



<sup>1)</sup> Karrer und Widmer, Helv. 4, 174 (1921); K. Freudenberg, B. 54, 767 (1921).

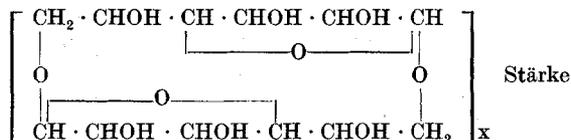
<sup>2)</sup> Helv. 4, 700 (1921).

Sie zeigt zunächst, warum aus Diamylose (und Stärke) 100% Maltose erhalten werden können; denn einerlei, an welcher der beiden glucosidischen Bindungen Spaltung vor sich geht, es muss in beiden Fällen Maltose entstehen<sup>1)</sup>. (Dass die Verhältnisse beim Cellosan anders liegen, wurde oben gesagt.) Diese Diamyloseformel erklärt auch un-  
 gewungen, warum die Diamylose und die Stärke leichter hydrolysierbar sind als die Cellulose: in der Diamylose ist die Glucosidifizierung mit zwei primären Alkoholgruppen durchgeführt; im Cellosan greift eine Glucosidbindung nach einer sekundären Alkoholgruppe. Möglicherweise haben aber auch sterische Ursachen Einfluss auf die Beständigkeitsverhältnisse der beiden Ringzucker<sup>2)</sup>.

Einem ungemein klaren, und in seiner Einfachheit wunderbaren Prinzip der pflanzlichen Kohlenhydratsynthese stehen wir gegenüber:

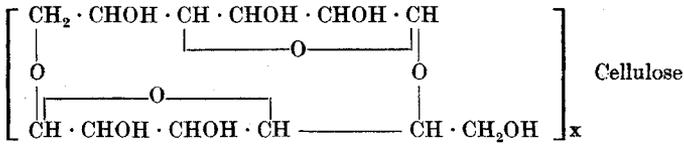
Der Grundkörper der Stärke (und des Glykogens) und der Cellulose ist die Maltose. Durch Anhydrierung zwischen den Hydroxylen 1 und 12 der Maltosemolekel wird die Diamylose, der Grundkörper der Stärke, gebildet; durch Anhydrierung zwischen den OH-Gruppen 1 und 11 bildet sich das Cellosan, das Grundglied der Cellulose. Ein polymerer Zustand der Diamylose ist die Stärke, eine polymere Form des Cellosans die Cellulose. Wie durch eine einfache Umstellung von einzelnen Aminosäuren in den Eiweissmolekeln vom Organismus Eiweissstoffe erzeugt werden, die dem Angriff der Fermente nicht mehr unterliegen, so dass sie als Gerüst-eiweissstoffe Verwendung finden können, so liegt es im Ermessen der Pflanze, durch anders verlaufende Anhydrierung der Maltose statt Reservestoffe (Stärke, Glykogen) Gerüstsubstanz, Cellulose, zu erzeugen. Wir sehen hier an einem neuen Beispiel, mit wie einfachen Mitteln die Natur eine zweckentsprechende Variation hervorzubringen versteht.

Die Formeln der Stärke und der Cellulose sind jetzt, ohne Berücksichtigung der Konfiguration, in folgender Art zu geben:



<sup>1)</sup> Wenn nur die eine Glucosidbindung  $\alpha$ -, die andere  $\beta$ -glucosidisch wäre, sollte unter Umständen auch Isomaltose auftreten können. Die Frage, ob Isomaltose aus Stärke primär entstehen kann, hat zwar schon viele Bearbeitungen, aber keine Abklärung gefunden. Wir kommen auf diese Konfigurationsverhältnisse in einer späteren Arbeit zurück.

<sup>2)</sup> Ein ähnlicher Beständigkeitsunterschied besteht schon zwischen Cellobiose und Maltose.



In diesen erscheint uns einzig die Höhe des Polymerisationsgrades, trotz vielen eigenen Beobachtungen und solchen verschiedener anderer Autoren, noch nicht genügend abgeklärt zu sein; bestimmt wissen wir nur, dass er nicht hoch ist.

Nimmt man an, dass in solchen Gebilden die Kohlenstoffatome sich in ihrer natürlichen Lage befinden, so dass zwei Kohlenstoffvalenzen immer Tetraëderwinkel einschliessen, so lässt sich an Hand des Modelles leicht zeigen, dass die beiden Sauerstoffbrücken in der Diamylose und im Cellosan räumlich benachbart liegen, und dass in der Molekel eine grosse Spannung nicht existiert. Da aber über die wirkliche räumliche Lagerung der Kohlenstoffatome nichts sicheres bekannt ist, so möchten wir uns auch heute versagen, auf andere naheliegende Konsequenzen, die sich aus einem solchen Molekelmodell ergeben würden, einzugehen.

Über die Phosphorpentabromid-spaltung der acetylierten Disaccharide und Anhydrozucker ist zunächst allgemein zu sagen, dass sie durchaus nicht glatt verläuft. Immer bilden sich bedeutende Mengen ölig, nicht krystallisierender Produkte, die mit der Dauer der Phosphorpentabromid-einwirkung zunehmen und das Auskrystallisieren der Aceto-1-monobromglucose und Aceto-1,6-dibromglucose ausserordentlich erschweren. Diese Öle enthalten jedenfalls die bei einzelnen Reaktionen notwendigerweise entstehenden, mit der Aceto-1,6-dibromglucose isomeren Aceto-dibromglucosen, ferner Bromierungsprodukte noch erhalten gebliebener Disaccharidkomplexe, Zersetzungsprodukte, und vielleicht auch in den Acetylgruppen bromierte Körper, die analog gebaut sein mögen, wie die von *Brigl*<sup>1)</sup> in einer schönen Arbeit beschriebene 1-Chlor-2-(trichloracetyl)-3,5,6-triacetylglucose.

Es ist dem grossen Krystallisationsvermögen der Aceto-1-bromglucose und der Aceto-1,6-dibromglucose zu verdanken, dass ihre Isolierung auch unter ungünstigen Umständen möglich wird; beträchtliche Anteile dieser beiden bromierten Zucker werden indessen von den Ölen immer zurückgehalten. Am besten gelingt ihre Isolierung, indem

<sup>1)</sup> H. 116, 1 (1921).

man das Rohprodukt in wenig Äther löst, hierauf soviel Ligroin zusetzt, dass ein grosser Teil des Öles wieder ausfällt, die Äther-Ligroinmischung filtriert und sehr langsam verdunsten lässt. Dann scheidet sich hierbei die Aceto-1,6-dibromglucose oder die Aceto-1-monobromglucose aus. Das durch den Ligroinzusatz aus dem Äther gefällte ölige Produkt wird wieder in Äther aufgenommen, neuerdings durch Ligroinzusatz in zwei Fraktionen geschieden und die Fraktionierung in gleicher Weise fortgeführt.

Auf diesem Wege ist es sehr leicht, aus acetylierter Diamylose, Stärke und Cellulose, also in allen jenen Fällen, wo Aceto-1-bromglucose nicht auftritt, die Aceto-1,6-dibromglucose zu isolieren. Ebenso ist es sehr einfach, aus acetylierter Glucose und acetylierter Cellobiose, aus denen nur Aceto-1-monobromglucose, keine Aceto-1,6-dibromglucose entsteht, erstere rein zu erhalten. Schwierig ist es dagegen, Aceto-1,6-dibromglucose neben Aceto-1-bromglucose nachzuweisen, wie dies z. B. bei der Spaltung der acetylierten Maltose nötig war, ferner in jenen Versuchen, in denen wir der Pentacetylglucose künstlich Aceto-1,6-dibromglucose zusetzen, um sie nachher wieder aufzusuchen. Immerhin glauben wir uns auf Grund zahlreicher Versuche zu dem Schluss berechtigt, dass unter Anwendung der beschriebenen Reaktionsbedingungen die in 6-Stellung der Acetylglucose befindliche Acetoxygruppe nicht oder nicht in erheblichem Betrag durch Brom ersetzt wird, denn in allen durchgeführten Umsetzungen der Pentacetylglucose mit Phosphorpentabromid ist es uns nicht gelungen, Aceto-1,6-dibromglucose nachzuweisen, während in allen Versuchen, in denen 5% Acetodibromglucose zugesetzt war, die Auffindung dieser Substanz wieder gelang, ebenso bei zwei Umsetzungen der acetylierten Maltose. Schliesslich sei nochmals darauf hingewiesen, dass die oben angegebenen Diamylose-, Stärke- und Cellosan-Formeln sich nicht allein auf das Auftreten der Aceto-1,6-dibromglucose, sondern ebenso sehr auf das Fehlen der so leicht nachweisbaren Aceto-1-monobromglucose stützen, und dass die Maltosebindung im Cellosan auch darum gesichert erscheint, weil unter Annahme von lauter Cellobiose-gruppierungen in der Cellulose die Stellungen 5 der Traubenzuckermolekel nicht acetyliert wären und Aceto-1,6-dibromglucose auch aus diesem Grunde nicht auftreten könnte.

Die Mittel zu der vorliegenden Untersuchung sind uns von der „Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich“ übermittelt worden, der wir hiefür unseren besten Dank aussprechen.

## Experimentelles.

### 1. *Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pentacetylglucose.*

10 gr trockene Pentacetylglucose werden mit 50 gr Phosphorpentabromid gemischt und in einem mit eingeschliffenem Rückflusskühler versehenen Kölbchen 12 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die klare, hellbraune Schmelze wird in 500 cm<sup>3</sup> Eiswasser gegossen, wobei ein öliges Produkt ausfiel. Dieses wurde wiederholt mit frischem Wasser gut gewaschen, hernach in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wuschen wir mit Wasser, verdünnter Natriumbisulfitlösung, darauf nochmals mit Wasser. Jetzt wurde sie getrocknet, auf ein kleines Volumen (15 cm<sup>3</sup>) konzentriert und mit 70 cm<sup>3</sup> Ligroin versetzt. Es entstand hierbei sofort ein dicker Krystallbrei von Aceto-1-monobromglucose (6 gr, Smp. nach dem Umkrystallisieren aus Äther 87 bis 90°). Das Filtrat von der ausgefallenen Aceto-1-monobromglucose, ebenso die mit neuem Ligroin versetzten Mutterlaugen, aus denen die Aceto-1-bromglucose umkrystallisiert worden war, wurden zur langsamen Verdunstung in kleinen Krystallisierschalen hingestellt. Es schieden sich, trotz Impfung mit Aceto-1,6-dibromglucose, in keinem Fall Krystalle dieser Verbindung aus, sondern ausser wenig Aceto-1-monobromglucose wurden nur Öle erhalten.

Im ganzen sind fünf Umsätze von Pentacetylglucose mit Phosphorpentabromid in der oben beschriebenen Art durchgeführt worden. Trotz sehr weitgehender Fraktionierung bei der Krystallisation der erhaltenen Aceto-1-monobromglucose konnte Aceto-1,6-dibromglucose nicht nachgewiesen werden.

### 2. *Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pentacetylglucose, der 5% Aceto-1,6-dibromglucose zugesetzt war.*

10 gr Pentacetylglucose, 0,5 gr Acetodibromglucose und 50 gr Phosphorpentabromid wurden nach der Vorschrift von Beispiel 1 umgesetzt und aufgearbeitet. — Die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung engte man auf 20 cm<sup>3</sup> ein und fügte hierauf 100 cm<sup>3</sup> Ligroin hinzu, wobei ein dicker Krystallbrei von Aceto-1-monobromglucose entstand. Von diesem wurde abgenutscht, zum Filtrat nochmals 20 gr Ligroin gefügt, diese Flüssigkeit hierauf zur sehr langsamen Krystallisation stehen gelassen (Impfen mit Acetodibromglucose). Die an den Gefässwandungen sich allmählich abscheidenden Krystallkrusten wurden nach 18 Stunden mit wenig Äther abgespült und die in Äther schwer lös-

lichen Anteile in wenig kaltem Aceton gelöst. Beim Zusatz von einigen Tropfen Wasser zur Acetonlösung krystallisierte die Aceto-1,6-dibromglucose aus. Smp. 174°. Mischschmelzpunkt mit einem bei 175° schmelzenden Vergleichspräparat von Aceto-1,6-dibromglucose: 174°. Die Ausbeute war sehr gering (weniger wie 0,1 gr), was zeigt, dass erhebliche Mengen der zugesetzten Aceto-1,6-dibromglucose bei der Aufarbeitung verloren gegangen sind.

Ein zweiter Versuch verlief ähnlich wie dieser.

### 3. *Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Octacetyl-cellobiose.*

5 gr Octacetyl-cellobiose und 22 gr Phosphorpentabromid werden auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsabschluss bis zur Bildung einer braunen, ruhig fliessenden Schmelze erhitzt. Dann giesst man in ca. 300 cm<sup>3</sup> Eiswasser, wobei eine halb feste Masse ausfällt. Sie wird nun mit Wasser gut gewaschen, in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser, wenig Kaliumbisulfit und wieder mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und hierauf auf 10 cm<sup>3</sup> eingengt. Nun versetzt man mit 30 cm<sup>3</sup> Ligroïn. Dabei fällt ein Öl aus. Zu der davon abgessenen Flüssigkeit fügt man noch 20 cm<sup>3</sup> Ligroïn, filtriert und stellt diese Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Das Öl lösen wir neuerdings in wenig Äther, fallen durch Ligroïnzusatz die Hauptmenge davon wieder aus und stellen die davon abgetrennte und filtrierte Flüssigkeit ebenso zur Krystallisation. Schliesslich wiederholt man diesen Prozess noch zweimal mit dem Öl.

Aus allen zur Krystallisation beiseite gestellten Flüssigkeiten krystallisierte bald Aceto-1-monobromglucose aus. Sie wurde von dem anhaftenden Öl mechanisch getrennt und aus Äther umkrystallisiert und hatte dann die bekannten Eigenschaften. — Aceto-1,6-dibromglucose war trotz genauer Prüfung nirgends zu finden.

### 4. *Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Octacetyl-maltose.*

Der Versuch wurde in genau derselben Weise ausgeführt wie bei der Verwendung von Octacetyl-cellobiose. Die Dauer des Erhitzens betrug 12 Minuten.

In den zur Krystallisation hingestellten Äther-Ligroïnlösungen krystallisierte bald Aceto-1-monobromglucose aus; in einer Krystallierschale traten Krystallkrusten auf, die in Äther weniger leicht löslich waren und Aceto-1,6-dibromglucose, verunreinigt mit etwas Aceto-

1-monobromglucose, enthielten. Der Schmelzpunkt des mit Äther gewaschenen Produktes war schon ohne Umkrystallisieren nur wenige Grade unter demjenigen der reinen Aceto-1,6-dibromglucose.

Ein zweiter Versuch verlief ähnlich. Eine ganz bestimmte Arbeitsweise zur Trennung der Monobrom- und Dibromverbindung lässt sich nicht geben; es muss jede einzelne Krystallisation auf ihre Natur geprüft werden, dann entgeht einem die Aceto-1,6-dibromglucose neben der leichter nachweisbaren Monobromverbindung bei einiger Übung und Erfahrung nicht.

*5. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf acetylierte Diamylose, acetylierte Stärke und acetylierte Cellulose.*

Da der Umsatz in allen drei Fällen ganz genau gleich verläuft, so genügt es, wenn die Methode einmal beschrieben wird.

10 gr acetylierte Diamylose oder acetylierte Stärke oder acetylierte Cellulose und 50 gr Phosphorpentabromid werden 10 bis 12 Minuten auf dem Wasserbad im mit eingeschlippenem Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt. Die Schmelze gießt man in Eiswasser. Das anfangs ölig ausgefallene Produkt wird bald fest. Man löst es in Äther, wäscht den Äther mit Wasser, Bisulfitlösung und nochmals mit Wasser, trocknet schnell mit Calciumchlorid und konzentriert auf 20 cm<sup>3</sup>. Nun werden ca. 60 cm<sup>3</sup> Ligroïn zugefügt, wodurch eine erhebliche Menge öligere Produkte gefällt wird. Die Äther-Ligroïn-Lösung wird klar filtriert und zu sehr langsamer Krystallisation hingestellt. Das Öl nahmen wir erneut in wenig Äther auf, fraktionierten wieder durch Ligroïnzusatz, stellten die Äther-Ligroïn-Flüssigkeit zur Krystallisation und behandelten das Öl ein drittes evtl. ein viertes Mal in gleicher Weise.

Nach einigen Stunden, besonders beim Kratzen der Gefässwände, beginnen sich in einzelnen oder in allen Krystallisierschalen Krystallkrusten abzuscheiden. Sie werden nach 36 bis 48 Stunden mit wenig Äther abgewaschen, in wenig kaltem Aceton gelöst und zu dieser Lösung bis zur Trübung Wasser zugesetzt. Dann krystallisiert die Aceto-1,6-dibromglucose in langen Nadeln innert wenigen Minuten rein aus.

Aceto-1-monobromglucose konnte niemals nachgewiesen werden; dagegen ist es sehr leicht, die Aceto-1,6-dibromglucose sowohl aus acetylierter Diamylose, acetylierter Stärke und acetylierter Cellulose zu erhalten; die Ausbeute ist indessen aus den oben angeführten Gründen schlecht.

Den Umsatz mit acetylierter Diamylose führten wir dreimal, den mit Acetylstärke und Acetylcellulose je zweimal aus, ohne in irgend einem Fall eine Abweichung zu konstatieren.

Schmelzpunkt der Aceto-1,6-dibromglucose aus Stärke 174°;

$$[\alpha]_D^{19} = +190,3^{\circ}.$$

Schmelzpunkt der Aceto-1,6-dibromglucose aus Cellulose 175°;

$$[\alpha]_D^{19} = +192^{\circ}.$$

Schmelzpunkt der Vergleichsprobe aus Pentacetyl-glucose 175° (nach *E. Fischer*).

$$[\alpha]_D^{19} = +189,7^{\circ}.$$

Mischschmelzpunkte 175°.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

---

## Natürliches System der Kohlenstoffverbindungen I. Allgemeine Fassung des Satzes von Mendelejeff über die numerischen Beziehungen der primären, tertiären und quartären C-Atome

von

Herman Decker.

(2. II. 22.)

Für den Fall der Äthylenreihe hat *Mendelejeff* eine Gleichung aufgestellt, welche die in der Überschrift bezeichneten Beziehungen festlegt.

Es soll hier gezeigt werden, dass sich eine allgemeine derartige Gleichung für alle Kohlenwasserstoffe bzw. binären Kohlenstoffverbindungen ableiten lässt.