bestätigende und ergänzende Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt. Die Ermittlung der Anzahl der Glucaneinheiten in den Cyclo-polyglucanen erfolgte aus der Kenntnis der Brutto-Formel, der Dichte, den Abmessungen der Elementarzelle und den möglichen Zähligkeiten der von den Schwerpunkten der Ringe besetzten Punktlagen.

1. α-Dextrin

Die Anzahl der Glucoseeinheiten in der rhombischen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten

$$a_0 = 14{,}95\ \text{Å}\,,\quad b_0 = 34{,}10\ \text{Å}\,,\quad c_0 = 9{,}50\ \text{Å}$$

errechnet sich unter Berücksichtigung der Formel $C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O$ und der Dichte 1,482 zu

$$N = \frac{1{,}482 \cdot 4843 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{-1}}{180} = 24{,}01 \approx 24\,.$$

Punktlagenzähligkeit, Raumbeanspruchung, Ausschließung von Ringen mit weniger als 5 Glucoseeinheiten ergeben für die Zahl 24 den kristallographisch bedingten Faktor 4 und den auf die Molekülgröße beziehbaren Faktor 6, so daß auch auf Grund dieser Untersuchungen für das α-Dextrin die Formel $(C_6H_{10}O_5)_6$ anzunehmen ist.

Da D. French und R. E. Rundle[1] bei gleicher Molekülgröße wesentlich andere Gitterkonstanten angeben, ist die Möglichkeit der Ausbildung unterschiedlicher Modifikationen, wahrscheinlich in Abhängigkeit vom Kristallwassergehalt und sonstigen Beimengungen, in Betracht zu ziehen.

2. β-Dextrin

Die Untersuchungen wurden an dem besonders gut rhombisch-holoedrisch kristallisierenden Methyläther des β-Dextrins durchgeführt. Aus der Formel $C_9H_{16}O_5$, der Dichte 1,261 und den Gitterkonstanten

$$a_0 = 19{,}36\ \text{Å}\,,\quad b_0 = 26{,}30\ \text{Å}\,,\quad c_0 = 14{,}80\ \text{Å}$$

wurde die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu

$$N = \frac{1{,}261 \cdot 7536 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{-1}}{204} = 28{,}05 \approx 28$$

bestimmt. Aus Gründen, wie sie beim α-Dextrin diskutiert wurden, und aus dem zulässigen Schluß auf das freie β-Dextrin, ergibt sich für das β-Dextrin auf Grund des nichtkristallographischen Faktors 7 der Zerlegung $28 = 4 \cdot 7$ die Formel $(C_6H_{10}O_5)_7$.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangen die genannten amerikanischen Autoren; die von ihnen ermittelte Elementarzelle des freien β-Dextrins ist monoklin und enthält 14 Glucoseeinheiten.

3. γ-Dextrin

Von dem γ-Dextrin konnte aus einer kristallographisch vermeßbaren Zone mittels Drehkristall- und gekoppelten Schiebold-Sauter-Aufnahmen das Volumen der Elementarzelle ermittelt werden. Aus der Identitätsperiode der Drehachse und dem reziproken Gitter der Goniometeraufnahme ergaben sich

$$a_0' = 16{,}76\ \text{Å}\,,\quad b_0 = 11{,}13\ \text{Å}\,,\quad c_0' = 19{,}84\ \text{Å}\,,\quad \beta' = 76^\circ\,,$$

wobei a_0' und c_0' senkrecht zu b_0 stehen. Für das 16,9% Kristallwasser enthaltende γ-Dextrin mit der Dichte 1,440 errechnet sich

$$N = \frac{1{,}440 \cdot 3598 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{-1}}{195} = 15{,}97 \approx 16\,.$$

Unter Berücksichtigung der von K. Freudenberg und F. Cramer diskutierten Möglichkeiten ergibt sich für das γ-Dextrin die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8$.

[1] D. French u. R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1651 [1942].

Möglichkeit einer Photosynthese von Pyridin-Derivaten

Von Hans Freytag*

Laboratorium für chem.-techn. u. techn.-mykolog. Untersuchungen, Fulda

(Z. Naturforschg. **3b**, 465—466 [1948]; eingeg. am 5. Januar 1949)

Vor einigen Jahren erbrachte ich gemeinsam mit W. Neudert den Nachweis, daß Pyridin im Bereich des UV überraschenderweise eine Aufspaltung erfährt[1], die sich *nur* im Kurzwelligen, unterhalb 300 mμ, abspielt[2]. Das gebildete Photoprodukt reagiert mit primären aromatischen Aminen in saurer Lösung unter Entstehung von Farbstoffen (Schiffsche Basen). Es lag nahe, diese Reaktion entsprechend analytisch auszuwerten[3]. Im weiteren Verlauf der damaligen Untersuchungen ergab sich, wie dies auch F. Feigl[4] gefunden hatte, die Identität dieses gelbbraunen Photoprodukts mit dem NH_4-Glutaconaldehydenolat[5]. Von F. Feigl wurde dann noch eine analytische Ausweitung dieser Reaktion erzielt[6], während von mir ein photo-analytischer Nachweis des Pyridins angegeben werden konnte[7].

In einem anderen Zusammenhange beobachtete ich seinerzeit eine Reaktion des photochemisch gebildeten Ammonium-glutaconaldehydenolats, die m. E. von wesentlicher Bedeutung sein dürfte. Ein mit Pyridin

* Anschrift: (16) Fulda, Löherstr. 13.

[1] H. Freytag u. W. Neudert, J. prakt. Chem. (2) **135**, 15 [1932].

[2] H. Freytag u. F. Hlučka, J. prakt. Chem. (2) **136**, 288 [1933], Chem. Zbl. **1933** I, 3288; H. Freytag, J. prakt. Chem. (2) **138**, 264 [1933], Chem. Zbl. **1934** I, 1164.

[3] H. Freytag, J. prakt. Chem. (2) **136**, 193 [1933], Chem. Zbl. **1933** I, 2784.

[4] F. Feigl, V. Anger u. R. Zappert, Mikrochem. **16**, 74 [1934].

[5] H. Freytag, J. prakt. Chem. (2) **139**, 44 [1933], Chem. Zbl. **1934** I, 3176.

[6] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl., Akad. Verl.-Ges., Leipzig 1938.

[7] H. Freytag, Z. analyt. Chem. **103**, 334 [1935].

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

imprägniertes Filterpapier wird mit kurzwelligem UV bestrahlt, bis seine Oberfläche einheitlich dunkelgelbbraun geworden ist. Im Vakuumexsiccator entfernt man den Pyridin-Überschuß, so daß das fertig präparierte Papier keinen Geruch mehr aufweist. Schließlich bringt man es in ein dicht verschließbares Gefäß, so, daß die UV-bestrahlte Seite nach außen zeigt, und führt eine Sonnenbelichtung durch. Nach verhältnismäßig kurzer Zeit ist deutliches Ausbleichen der gelbbraunen Färbung, ja sogar fast völliges Verschwinden, unter gleichzeitigem Auftreten starken Pyridin-Geruchs wahrzunehmen. Nicht weniger überzeugend ist ein Belichtungsversuch unter einem Negativ. Auf dem gelbbraunen Papier gewinnt man ein positives Bild, das sich glatt mit einer sauren warmen Lösung eines primären aromatischen Amins — wenn auch flau — farbig entwickeln läßt. Auf eine etwaige technische Auswertung dieser im Sichtbaren erfolgenden Photoreaktion machte ich bereits aufmerksam[8].

Offenbar handelt es sich um zwei Photoreaktionen, die eine Rückläufigkeit erkennen lassen, im Sinne nachstehenden Schemas:

$$C_5H_5N + 2\,H_2O \underset{400-700\ m\mu}{\overset{200-300\ m\mu}{\rightleftharpoons}} {}^{H}_{O}C \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot ONH_4$$

Ich bin mir klar darüber, daß meine Beobachtung noch kein endgültiger Beweis sein kann, obwohl ich an dem Ergebnis einer Nachprüfung kaum zu zweifeln vermag. Im Augenblick bin ich jedoch nicht in der Lage, diese Nachprüfung selbst vorzunehmen, weshalb ich mir gestatte, an meinen Befund zu erinnern, in der Erwartung, daß an anderer Stelle mehr Gelegenheit sich bietet, Versuche über die Photosynthese des Pyridins und seiner Derivate durchzuführen. Gleichzeitig möchte ich skizzenhaft auf eine sich aufdrängende Vorstellung hinweisen, die in solchem Zusammenhange ebenfalls zu verfolgen wäre:

In der pflanzlichen Zelle könnte ein Pentit (oder eine Pentose) durch Austritt von 3 Mol. Wasser in den Glutacondialdehyd bzw. in dessen Enolform übergehen und diese sich zum Ammoniumsalz umsetzen, worauf durch Belichtung unter Austritt von 2 Mol. Wasser Pyridin entstünde. Natürlich ist hierbei zu beachten, daß diese Reaktionsfolgen wesentlich komplizierter verlaufen dürften, denn in der Pflanze müßte ein Pyridin-Derivat erwartet werden, sei es Nicotin oder Nicotinsäure. Die skizzierte Vorstellung liefert aber vielleicht einen Anhaltspunkt im Zusammenhang mit der CO_2-Assimilation und der vielleicht ebenfalls (manchmal) lichtbedingten Nitrat-Reduktion, wobei selbstverständlich enzymatische Vorgänge in Betracht zu ziehen wären[9].

In Parallele zu diesem Gedanken sei auf eine andere längsterwogene, für die Pflanzen bedeutungsvolle Beziehung verwiesen, nämlich auf die Möglichkeit eines Aufbaues des Phloroglucins aus Hexosen auf dem Wege ihrer Aldol-Kondensation mit nachfolgender Abspaltung von 3 Mol. Wasser, die sich bisher noch nicht experimentell verwirklichen ließ.

[8] H. Freytag, Mschr. Text.-Ind. **48**, 107, 130, 155 [1933], Chem. Zbl. **1931** II, 615, 1590, 1931.

[9] Unbeschadet der heute wiederholt geäußerten Ansicht, daß die Bildung des Nicotins in der Wurzel stattfinde.

BESPRECHUNGEN

Allgemeine und anorganische Chemie. Von Alfred Roedig. Lernbücher der Medizin. 3., verb. Auflage. Verlagsbuchhandlung J. Kohl, Bad Kreuznach 1948. 288 S., Preis geb. DM 9.—.

Der Grundgedanke der Lernbücher der Medizin ist ausgezeichnet. Er geht davon aus, daß der Student der Medizin auch bei großem Fleiß und ungewöhnlicher Begabung in der zur Verfügung stehenden Zeit einerseits unmöglich das alles lernen kann, was ihm in den großen Vorlesungen geboten wird, und andererseits nur schwer beurteilen kann, was für ihn besonders wichtig ist.

Die Lernbücher wollen diese Auswahl für ihn treffen und in besonders übersichtlicher, schon rein visuell einprägsamer Form darstellen. Das ist hier sehr gut gelungen. Weniger befriedigend ist die Formulierung vieler Lehrsätze und Einzelheiten.

Das Äquivalentgewicht ist nicht bloß die Menge eines Elements, sondern allgemein die Menge eines Stoffs, also auch einer Verbindung oder eines Gemischs, die sich usw. (S. 11). Die elektrische Leitfähigkeit eines Komplexsalzes entspricht nicht nur der Zahl, sondern auch der Ladung der vorhandenen Ionen (S. 234). Der Zahlenwert der universellen Gaskonstanten R hängt nicht von der betrachteten Gasmenge ab (S. 30). Der gelöste Stoff setzt den Gefrierpunkt der Lösung, nicht des Lösungsmittels und nicht bloß entsprechend seiner Konzentration, sondern auch entsprechend seinem Dissoziationsgrad herab (S. 49). Das Berliner Blau enthält nicht zweiwertiges Eisen in der inneren und dreiwertiges Eisen in der äußeren Sphäre, vielmehr sind Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen ganz gleichartig komplex gebunden. Es ist kein Eisen-, sondern ein Kaliumsalz von der Formel $\{K[Fe^{2+}(CN)_6Fe^{3+}]\}_n$. Es ist nicht richtig, daß der Kupfertetramminkomplex die Reaktion des $Kupfer^{2+}$-Ions nicht gibt (S. 234), und von Chlornatriummolekülen sollte man überhaupt nicht reden.

Der Referent hätte diese Besprechung nicht übernommen, wenn er nicht die ganze Anlage dieses Buches für so geschickt hielte, daß es sich wohl lohnte, seine Schwächen durch eine gründliche Überarbeitung zu beseitigen.

Hans Reihlen, Tübingen.