

0.1044 g Sbst.: 0.3009 g CO₂, 0.0564 g H₂O.
 C₇₀H₁₈O₃. Ber. C 78.43, H 5.88.
 Gef. » 78.60, » 6.04.

Die Mikroanalysen wurden mit gutem Erfolg nach der von V. Dubsky angegebenen, sehr zweckmäßigen und einfachen Arbeitsmethode durchgeführt (»Vereinfachte quantitative Mikroelementaranalyse organischer Substanzen«; Leipzig, Verlag von Veit & Co., 1917).

Chemische Institute der Universitäten Zürich und Rostock.
 Rostock, im April 1917.

133. J. Herzig und F. Faltis: Zur Kenntnis des Bixins.

(Eingegangen am 14. Mai 1917.)

Heiduschka und Panzer¹⁾ nehmen auf Grund ihrer Untersuchung an, daß die Formel C₂₅H₃₀O₄ für das Bixin der Wirklichkeit am nächsten kommt. Wir²⁾ haben seinerzeit, auf sorgfältige Analysen gestützt, die Formel C₂₆H₃₀O₄ aufstellen können, und van Hasselt³⁾ sowie Rinkes⁴⁾ haben bei Wiederholung unserer Versuche diese Formel als richtig anerkannt. Diese klare Sachlage erscheint hierdurch neuerdings wieder verworren, und wir wollen daher kurz unseren Standpunkt festlegen und begründen.

Die Versuche von Heiduschka und Panzer in Bezug auf die Zusammensetzung des nach verschiedenen Methoden gereinigten Bixins sind für unsere Diskussion gleichgültig, weil, wie wir es seinerzeit schon erwähnt haben, man auch beim gereinigten Bixin bei der Elementaranalyse meist zu niedere Werte für den Kohlenstoff bekommt. Die Schwierigkeit liegt also durchaus nicht in der Reinigung, sondern in der Analyse des Bixins.

Wir haben weiterhin mitgeteilt, daß, bei Einhaltung bestimmter Bedingungen, für den Gehalt an Kohlenstoff Werte erhalten werden, welche die bis dahin ermittelten übersteigen. Die Modifikation bestand darin, daß das Rohr außer mit Bleichromat mit einer 10 cm langen Schicht von Platinasbest beschickt wurde. Diese höheren Zahlen hat dann auch Pregl nach seiner ursprünglichen Methode mit Gasometer und nochmaligem Durchleiten der Gase bekommen.

¹⁾ B. 50, 546 [1917]. ²⁾ M. 35, 997 [1914].

³⁾ Chemisch Weekblad 13, 429 [1916].

⁴⁾ Chemisch Weekblad 12, 998 [1915].

Wir möchten nunmehr die gefundenen Zahlen hier neuerdings anführen.

Bixin:

Herzig und Faltis (Mizzan)	Pregl mit Gasometer	$C_{26}H_{30}O_4$	$C_{23}H_{30}O_4$
C 76.87, 77.17, 76.53, 76.77	76.71	76.84	76.14

Methyl-bixin:

Herzig und Faltis (Mizzan)	Pregl mit Gasometer	Rinkes	$C_{27}H_{32}O_4$	$C_{26}H_{32}O_4$
C 77.34, 77.00, 76.76	77.06, 76.95	77.17, 77.25, 77.02	77.14	76.47

Die Resultate der Mikroanalyse nach Pregl betreffend, müssen wir noch einige Bemerkungen hinzufügen, weil das Wesentliche übersehen wurde. Daß bei der ursprünglichen Methode von Pregl die Verbrennungsgase im Gasometer aufgefangen wurden und daher nach der vollendeten Verbrennung nochmals durch das ganze System geleitet werden konnten, haben wir immer als ganz besonderen Vorteil der Methode angesehen. Es ist begreiflich, daß Pregl bestrebt war, durch verschiedene Verbesserungen den Gasometer entbehrlich zu machen, und es ist ihm ja dies im großen und ganzen gelungen. Beim Bixin erhielt er aber, wie erwähnt, mit Gasometer 76.71, ohne Gasometer hingegen nur 75.40—75.98% C. Als er die Kupferoxyd- und Bleichromatschichte um 6 cm gekürzt und statt dessen einen gleich langen Platinstern eingeführt hatte, fand er bei der Verbrennung ohne Gasometer immerhin eine geringe Verbesserung seiner zu tiefen Werte, nämlich 76.33 und 76.26, und nur diese Zahlen werden von Heiduschka und Panzer als die Preglschen Werte angeführt. Bei dem jetzigen Stande der Dinge bietet aber der von Pregl mit Gasometer ermittelte Gehalt die größtmögliche Sicherheit, und daß diese Werte bei Bixin und Methylbixin mit unseren auf anderem Wege gefundenen Zahlen übereinstimmen, halten wir für eine Hauptstütze der Formel $C_{26}H_{30}O_4$.

Zum Zwecke der Kontrolle der Formel eignet sich die Methoxylzahl wegen der zu geringen Differenzen sehr wenig, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll:

	$C_{26}H_{30}O_4$	$C_{23}H_{30}O_4$
OCH_3 .	7.63	7.86.

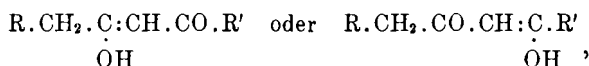
Ebenso ungünstig liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Molekulargröße. Auch wir haben übrigens seinerzeit relativ gute Resultate nach der kryoskopischen Methode beim Methylbixin veröffentlicht unter Anwendung von *p*-Toluidin und Diphenylamin als Lösungsmittel.

Mit Rücksicht darauf, daß die wesentlichen normalen Fehlerquellen bei der Elementaranalyse auf der Minusseite liegen und die höchsten Werte für den Kohlenstoffgehalt seinerzeit nach einwandfreien Methoden erhalten wurden, müssen wir daher diesen höheren Gehalt als gesichert und die Formel $C_{26}H_{30}O_4$ für sehr wahrscheinlich bezeichnen.

**134. Karl v. Auwers und Elisabeth Auffenberg:
Über die Konstitution der Mono- und Di-acetyl-malonsäureester
und des Diacetyl-acetons.**

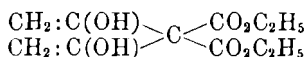
(Eingegangen am 7. Mai 1917.)

Bei der Enolisierung von β -Diketonen und β -Ketocarbonsäureestern wird allgemein angenommen, daß der Wasserstoff des entstandenen Hydroxyls aus dem zwischen den beiden sauerstoffhaltigen Gruppen befindlichen Methylen stammt. Ein Körper von der Formel $R.CH_2.CO.CH_2.CO.R'$ soll daher lediglich Enole der Form



nicht aber solche von der Struktur $R.CH:\underset{\text{OH}}{\underset{|}{C}}.CH_2.CO.R'$ liefern.

So einleuchtend diese Auffassung ist, hat man sie doch nicht in allen Fällen als bindend anerkannt. Wohl die bemerkenswerteste Abweichung von jener Regel bildet anscheinend der Diacetyl-malonsäureester, denn Brühl¹⁾ glaubte auf Grund einer refraktometrischen Untersuchung für diesen Körper die Formel:



mit Sicherheit bewiesen zu haben, während er für das Monoacetyl-derivat die Wahl zwischen den beiden Formeln

$CH_2:C(OH).CH(CO_2C_2H_5)_2$ und $CH_3.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2$ offen ließ.

Die Arbeit von Brühl liegt schon ziemlich weit zurück; aber auch in neuester Zeit sind ähnliche Annahmen gemacht worden. Beispielsweise haben Bielecki und Henri²⁾ aus der Absorption des Acetyl-acetons im Ultraviolett den Schluß gezogen, daß diese Sub-

¹⁾ J. pr. [2] 50, 180 ff. [1894].

²⁾ C. r. 158, 1022 [1914].