

79. Johannes Scheiber und Georg Hopfer:
Über die Enolisation β -mono-acylierter α,γ Indandione.
(IV. Mitteilung über die Konstitutionsbestimmung bei Enolen¹⁾.)
 [Mitt. aus dem Lab. für angew. Chem. u. Pharm. der Universität Leipzig.]
 (Eingegangen am 19. Februar 1920.)

Für die Enolformen der mono-acylierten Indandione stehen zwei Schreibweisen zur Verfügung, I und II, von denen die zweite zwar



gelegentlich diskutiert, aber, eigentlich ohne zwingende Gründe, niemals allgemeiner in Betracht gekommen ist. So haben z. B. wohl A. Hantzsch und F. Gajewski²⁾ anlässlich einer optischen Studie über die Indandione die Frage aufgeworfen, ob speziell α,γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureester gemäß I oder II enolisiert sein möchte. Sie begnügten sich aber mit der Feststellung, daß die von ihnen zur Erklärung der optischen Befunde für erforderlich gehaltenen Nebenvalenz-Formeln sich ebenso gut von einem Enol I, als auch einem Enol II ableiten ließen. Die Frage blieb also offen, wenngleich auch im betrachteten Beispiel chemische Gründe die Enolformel I als die wahrscheinlichere ansehen ließen. Wie die Verhältnisse bei anderen mono-acylierten Indandionen liegen möchten, ist wohl niemals untersucht worden.

Es erschien daher nicht uninteressant, die Berechtigung einer gemäß II erfolgenden Enolisation speziell festzustellen.

Zu diesem Zwecke sind einige β -mono-acylierte α,γ -Indandione, und zwar α,γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureester, β -Acetyl- und β -Benzoyl- α,γ -diketo-hydrinden der Ozon-Spaltung unterworfen worden.

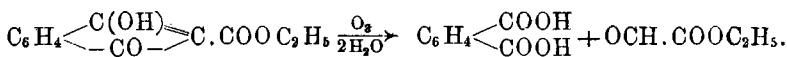
Hierbei hat sich mit aller Deutlichkeit ergeben, daß die Enolisation gemäß II bei allen drei untersuchten Stoffen tatsächlich statthat.

¹⁾ Vergl. Joh. Scheiber und P. Herold, B. 46, 1105 [1913]; A. 405, 295 [1914]; Joh. Scheiber und Georg Hopfer, B. 47, 2704 [1914].

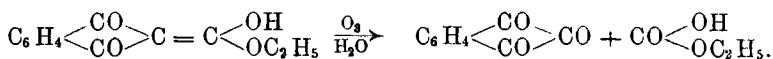
²⁾ A. 392, 286 und 302 [1912].

Dieser Befund bietet an sich nichts Überraschendes. Er steht vielmehr vollkommen im Einklang mit dem, was auch bei der Konstitutionsbestimmung anderer Enole ermittelt worden ist.

Was zunächst den α,γ -Oxindon- β -carbonsäureester oder α,γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureester angeht, so verdient er die erstere, seine Enolnatur und Enolisationsart zum Ausdruck bringende Bezeichnung fast restlos. Die erwarteten Spaltstücke, Phthalsäure und Glyoxylsäureester, traten in reichlichen Mengen auf und ließen sich leicht erkennen:



Außerdem aber war die Bildung einer nicht unbeträchtlichen Menge Kohlendioxyd nachzuweisen. Für deren Entstehung gibt es unter den Reaktionsbedingungen nur zwei, neben einander in Betracht kommende Möglichkeiten, welche beide das Vorliegen eines Enols II zur Voraussetzung haben. Ein solches Enol muß bei der Ozon-Spaltung Triketo-hydrinden (»Ninhydrin«) und Kohlensäure-monoäthylester liefern:



Die größere Hälfte der festgestellten Kohlendioxyd-Menge ist ohne weiteres dem Zerfall des primär gebildeten Kohlensäurehalbesters zu verdanken. Ein gewisser Teil aber tritt an Stelle des leicht oxydierbaren Triketo-hydrindens auf, das unter Abspaltung der mittelständigen CO-Gruppe in Phthalsäure übergeführt wird. Hierbei ist Bildung von Ameisensäure und, sehr wahrscheinlich, von Kohlendioxyd zu erwarten:

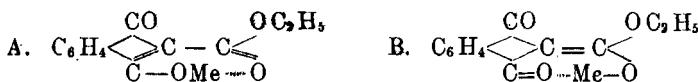


Die Berechtigung dieser Annahme erfährt durch analoge Beobachtungen bei der Spaltung des β -Acetyl- und des β -Benzoyl- α,γ -diketo-hydrindens eine Stütze, da die hierbei ermittelten Kohlendioxyd-Mengen gar keine andere Ursprungsquelle haben können.

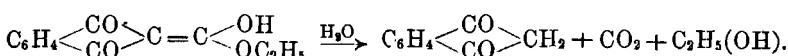
Da die Arbeitsbedingungen bei den Spaltungen mittels Ozons so gewählt waren, daß keinerlei Nach-Enolisation zu befürchten war, läßt sich aus der für α,γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureester ermittelten Kohlendioxyd-Menge immerhin auf Vorhandensein von 5—10% des Enols II schließen.

Die optischen Befunde von A. Hantzsch und F. Gajewski werden durch diese Feststellung, wie schon eingangs angedeutet, nicht sonderlich berührt. Als Träger der beobachteten Absorptions-

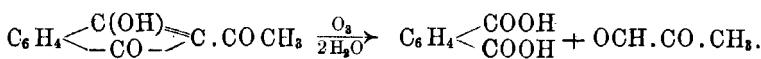
wirkung ist jetzt eben nicht mehr ein einheitliches Produkt A anzunehmen, sondern ein Gemisch ähnlich gebauter und in optischer Hinsicht identischer Stoffe, entsprechend den Formeln A und B:



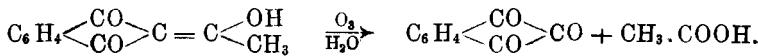
Wohl aber beweist die nunmehr auch für den α,γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureester feststehende Tatsache einer Enolisation in der Carbäthoxylgruppe, daß deren Aktivität erheblich größer ist, als vielfach angenommen wird. Übrigens ist ja auch der leicht erfolgende Übergang des Esters in α,γ -Diketo-hydrinden entschieden eine Reaktion des gemäß II gebauten Enols:



Beim β -Acetyl- α,γ -diketo-hydrinden waren als Spaltstücke Phthalsäure und Methyl-glyoxal bzw. Triketo-hydrinden und Essigsäure zu erwarten, je nachdem, ob die Enolisation gemäß I oder II erfolgt war:



Enol I.



Enol II.

Der tatsächliche Verlauf der Spaltung spricht entschieden zu gunsten der Enolformel II.

Obwohl das β -Acetyl- α,γ -diketo-hydrinden bei Enol-Titrationen nach K. H. Meyer über 90% Enol ergibt, muß doch, in Übereinstimmung mit den optischen Befunden, angenommen werden, daß es in seinen Lösungen nur zu einem erheblich geringeren Betrage enolisiert ist. Denn während sich der wahrscheinlich bereits in festem Zustande, mindestens aber in Lösung, völlig enolierte α,γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureester mit Ozon stets restlos umsetzte, ließen sich bei den Ozonisationen des β -Acetyl- α,γ -diketo hydrindens stets beträchtliche Mengen unveränderten Produktes, ungefähr 60%, wiederfinden. Hieraus ergiebt sich auch, daß unter den inne gehaltenen Arbeitsbedingungen eine Nach-Enolisation tatsächlich vermeidbar war.

Die Tatsache, daß β -Acetyl- α,γ -diketo-hydrinden wesentlich gemäß Typ II enolisiert, folgt ohne weiteres aus dem Auftreten sehr reichlicher Mengen Triketo-hydrinden und Essigsäure. Außerdem ist eine nicht unbeträchtliche Menge Kohlendioxyd nachweisbar. Ob

überhaupt größere Mengen eines Enols I vorhanden sind, läßt sich nicht so ohne weiteres feststellen. Phthalsäure, die zugegen ist, kann nicht als entscheidendes Spaltstück angesehen werden, da sie auch durch Oxydation von Triketo-hydrinden gebildet sein mag. Methyl-glyoxal ist neben Triketo-hydrinden kaum nachzuweisen, mindestens nicht im vorliegenden Falle. Die Frage nach dem Auftreten des Enols I muß also bis zum gewissen Grade offen bleiben; sicher ist jedenfalls, daß aus der nachweisbaren Menge Triketo-hydrindens bezw. der anderen Spaltstücke mindestens 95% Enol vom Typ II abzuleiten sind.

Für die Deutung der optischen Befunde von A. Hantzsch und F. Gajewski hat die Feststellung der andersartigen Enolisation des β -Acetyl- α, γ -diketo-hydrindens nur die Wirkung, daß die Nebenvalenz-Formel A' ganz oder größtenteils durch die Formel B' ersetzt wird:

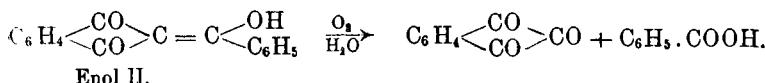
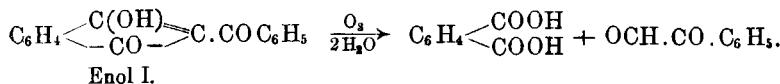


Wohl aber erklärt die Enolformel II die von A. Hantzsch



und F. Gajewski erwähnte und an sich sehr auffällige Tatsache, daß Halogenderivate (C.) des echten β -Acetyl- α, γ -diketo-hydrindens nicht, wie beim α, γ -Oxindon- β -carbonsäureester, aus dem freien Keton oder seinen Enolaten durch Einwirkung freien Halogens erhalten werden konnten, da unter Abspaltung des Acetys stets β, β -Dihalogen- α, γ -indandion entstand, selbst, wenn nur die für die Bildung des Mono-halogen-Derivates erforderliche Menge freien Halogens zur Einwirkung gelangte.

Bei β -Benzoyl- α, γ -diketo-hydrinden endlich waren als Spaltstücke Phthalsäure und Phenyl-glyoxal, bezw. Triketo-hydrinden und Benzoësäure zu erwarten, je nachdem, ob die Enolisation gemäß I oder II erfolgte:



Nachweisbar waren Phthalsäure, eine stark reduzierende Substanz, wahrscheinlich Phenyl-glyoxal, Benzoësäure und Kohlendioxyd; Tri-

keto-hydrinden selbst ließ sich nicht auffinden; es muß infolge Oxydation zerstört sein.

Obwohl das β -Benzoyl- α, γ -diketo-hydrinden bei Enol-Titrationen an 100% heran reichende Werte lieferte, setzte es sich doch nur zu etwa 80% um. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache lassen sich aus den Mengen der gefundenen Spaltstücke ungefähr 40% des enolisierteren Anteils als Enol II ableiten.

Ebenso wie bei früheren Untersuchungen ist also auch hier festgestellt worden, daß innerhalb eines enolisierbaren Komplexes tunlichst alle Möglichkeiten realisiert werden. Am geringsten ist wieder, wie zu erwarten, der Einfluß des Carbäthoxyls; der hervorragende Anteil des Acetys, welcher gegenüber dem doch erheblich negativeren Benzoyl auffällig in Erscheinung tritt, dürfte vielleicht in günstigeren sterischen Bedingungen eine ungezwungene Erklärung finden.

Versuche.

I. Ozonisation des α, γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureesters.

Der nach den Vorschriften von Joh. Wislicenus¹⁾ unter Berücksichtigung der Angaben von F. Gajewski²⁾ stets frisch aus seinem Natriumsalz hergestellte Ester wurde in Mengen von je 1 g in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei — 20° der Einwirkung des Ozons unterworfen.

Nach etwa 2 Stunden zeigten sich in der vorher gelbbraunen, aber klaren Lösung einige Flocken. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine weiße, krystallinische Masse, der braunrote Flocken beigemischt waren. Das Ganze wurde mit Wasser übergossen und stehen gelassen. Ungleist blieb eine geringe Menge eines krystallinischen Produktes, das weder Phthalsäure, noch Benzoesäure, noch α, γ -Diketo-hydrinden war. Der Schmelzpunkt lag direkt bei 115°; er erhöhte sich nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol auf 122°. Die Substanz zeigte schwach saure Eigenschaften und ließ sich nicht sublimieren. Sie wies keinerlei Superoxyd-Charakter auf. Auf weitere Untersuchung wurde schließlich verzichtet.

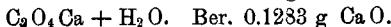
In der sauer reagierenden wäßrigen Lösung befand sich reichlich Phthalsäure, nachweisbar durch ihren Schmelzpunkt, Mischprobe und die Fluorescein-Reaktion. Außerdem war eine stark reduzierende Substanz vorhanden, welche sich schon in der Kälte mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Fehlingscher Lösung umsetzte. Darstellung eines Phenylhydrazons oder eines Semicarbazons erwies sich

¹⁾ B. 20, 593 [1888]; A. 246, 349 [1888].

²⁾ Diss., Leipzig 1910, S. 18.

leider als nicht ausführbar. Wohl aber war es möglich, den vermuteten Glyoxylsäureester in Form von Oxalsäure sicher nachzuweisen. Zu diesem Zwecke wurde die wäßrige Zersetzungslösigkeit einen Tag lang kalt verseift, alsdann mit Essigsäure angesäuert und hierauf mit Calciumchlorid-Lösung versetzt. Es fiel ein sehr reichlicher Niederschlag von feinpulviger Beschaffenheit aus. Dieser wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt, bei 100° getrocknet und dann analysiert.

0.3346 g hinterließen beim Glühen 0.1282 g CaO.



Triketo-hydriden war nicht nachweisbar. Hingegen ließ sich das Auftreten von Kohlendioxyd in folgender Weise feststellen:

Unter Benutzung der schon früher für solchen Zweck benutzten Apparatur¹⁾ wurde zunächst geprüft, ob nicht etwa schon aus Lösungen des α, γ -Diketo-hydriden- β -carbonsäureesters Abspaltung von Kohlendioxyd statthatte. Deshalb wurde 1 g Ester in 15 cem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach dem Überschichten dieser Lösung mit Wasser 15 Stunden lang der Einwirkung eines durchpassierenden Sauerstoffstromes ausgesetzt.

Zunahmen: 0.0054 und 0.0050 g.

Nachdem so die wenigstens bedingte Beständigkeit des Esters ermittelt war, wurde je 1 g Ester bei -20° ozonisiert. Zunahmen wurden nach 2 Stunden bestimmt.

Gefunden: 0.0074 und 0.0096 g.

Hierauf erfolgte unter Durchleiten von Sauerstoff Zersetzung mittels Wassers. Nach 12 bzw. 16 Stunden ergaben sich:

Zunahmen: 0.0516 und 0.0274 g.

Hiervom ist der größere Anteil auf Zerfall primär entstandenen Kohlensäure-monoäthylesters zu rechnen. Nimmt man aber der Einfachheit halber an, daß die auf Kohlensäure-monoäthylester und auf oxydiertes Triketon entfallenden Mengen gleich sind, so weisen die gefundenen Zunahmen immer noch auf 12.7 bzw. 6.8 % eines Enols II. hin. Diese Werte sind so hoch, daß sie selbst dann nicht vernachlässigt werden dürfen, wenn man noch Nebenreaktionen aller Art annimmt.

II. Ozonisation des β -Acetyl- α, γ -diketo-hydridens.

Das nach der Vorschrift von E. Schwerin²⁾ hergestellte β -Acetyl- α, γ -diketo-hydriden schmolz bei 110° und löste sich in Tetrachlorkohlenstoff mit gelber Farbe.

Enol-Titrationen ergaben diese Werte:

Temp. -15°; Lösungsmittel: Alkohol; indirekte Methode.

¹⁾ Joh. Scheiber und P. Herold, A. 405, 328 [1914].

²⁾ B. 27, 104 [1894].

0.2190 g verbrauchten eine 21.35 ccm "/_{10} -Thiosulfat entspr. Menge Brom,
 0.1974 g » » 20.20 ccm » » » » ,
 0.2048 g » » 21.00 ccm » » » »
 Gef. Enolgehalt: 91.7; 96.2; 96.4 %.

Die wieder mit je 1 g Substanz in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei -20° durchgeführte Ozonisation ergab nach 2 Stunden folgendes Bild:

Die vorher klare und gelbe Lösung enthielt jetzt eine voluminöse, kirschrote Suspension. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine grauviolette, krystallinische Substanz. Diese wurde mit Wasser stehen gelassen. Ungelöst blieb unverändertes β -Acetyl- α, γ -diketo-hydrinden in einer Menge von durchschnittlich 60 %. Der Schmelzpunkt betrug meist ohne weiteres 110° .

Die Lösung reagierte sauer und zeigte alle Reaktionen des Triketo-hydrindens: sofortige Reduktion ammoniakalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung schon in der Kälte; blau-violette Färbung einer Glykokoll-Lösung, Violettfärbung der Haut¹⁾, usw. Außerdem konnte ein in orangeroten, verfilzten Nadeln erscheinendes Phenylhydrazon vom Schmp. 200° erhalten werden²⁾.

Der beim Eindampfen der Lösung verbleibende Rückstand sublimierte in rötlichen Nadeln, die bei 204° schmolzen. Sie wiesen sämtliche Reaktionen des Triketo-hydrindens auf. Mit Phthalsäure ergaben sie eine erhebliche Depression des Schmelzpunktes; trotzdem zeigten sie die Fluorescein-Probe positiv, ein Zeichen für die leichte Überführbarkeit des Triketo-hydrindens in Phthalsäure.

Da der Phthalsäure-Nachweis aus diesem Grunde nichts zugunsten eines Enols I. aussagen konnte, außerdem kaum Aussicht bestand, neben Triketo-hydrinden eventuell vorhandenes Methyl-glyoxal aufzufinden, wurde versucht, die Spaltstücke des Enols II. quantitativ zu ermitteln.

Zwecks Feststellung der vorhandenen Mengen flüchtiger Säuren, vorwiegend Essigsäure neben etwas Ameisensäure, wurde die von einer Ozonisation von genau 1 g Substanz stammende ozonisierte Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit 50 ccm Wasser überschichtet und 24 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Die abgetrennte wäßrige Lösung wurde dann der Destillation unterworfen.

Das Destillat erforderte zu seiner Neutralisation 24.6 ccm "/_{10} NaOH. Als Korrektur für eventuell mitgerissenes Acetyl-diketo-hydrinden und für Phthalsäure, die ja ebenfalls mit Wasserdämpfen

¹⁾ Abderhalden, Handbuch V, 2, S. 1483.

²⁾ Beilstein, IV, 788, gibt Schmp. 190° an.

flüchtig ist, wurde insgesamt 1.0 ccm NaOH durch besondere Versuche ermittelt.

Nimmt man an, daß sich 0.40 g (entspr. 40 %) Acetyl-diketo-hydrinden umgesetzt haben, so würde, falls nur Enol II. vorgelegen hätte, die zu erwartende Essigsäure-Menge 0.1277 g betragen können. Die tatsächlich verbrauchte Lauge entspricht indes, auf Essigsäure umgerechnet, 0.1416 g.

Das Plus ist auf beigemischte Ameisensäure zurückzuführen, die sich ihrer Menge nach natürlich nur ungefähr schätzen läßt. Waren vorstehende Zahlen absolut richtig, so würden sich rein rechnerisch 0.0107 g Ameisensäure ergeben. Es ist anzunehmen, daß diese Zahl zu niedrig ist. Bemerkt sei, daß die neutralisierte Flüssigkeit eingedampft wurde. Der Rückstand gab die Kakodylreaktion sehr stark.

Um dieses Ergebnis, demzufolge für ein Enol vom Typ I. nicht mehr viel Raum blieb, noch in anderer Weise sicher zu stellen, wurde eine

Bestimmung des Triketo-hydrindens

versucht. Diese zerfiel in drei Einzelabschnitte, indem ja nicht nur die direkt nachweisbare Substanzmenge in Betracht kam, sondern auch die der vorhandenen Ameisensäure und eventuell gebildeter Kohlensäure äquivalenten Mengen ermittelt werden mußten.

a. Direkt nachweisbar, als Phenyl-hydrazon, waren aus 1.38 g β -Acetyl- α , γ -diketo-hydrinden: 0.29 g Triketon.

b. Legt man die vorhin angegebene Mindestmenge von 0.0107 g Ameisensäure für 0.40 g umgesetztes Indandion zugrunde, so wären für 0.55 g Indandion, entspr. 40 % von 1.38 g, 0.0147 g zu erwarten. Diese entsprechen: 0.05 g Triketon.

c. Nachdem Blindversuche, die in der gleichen Weise ausgeführt waren, wie oben für α , γ -Diketo-hydrinden- β -carbonsäureester beschrieben ist, ein günstiges Resultat ergeben hatten, wurden die bei der Ozonisation und nachfolgenden Zersetzung von je 1 g β -Acetyl- α , γ -diketo-hydrinden erfolgenden Zunahmen ermittelt.

Nach 2-stündiger Ozonisation ergaben sich diese Werte: 0.0036 und 0.0046 g Zunahme.

Nach anschließender 12-stündiger Zersetzung mit Wasser wurden gefunden: 0.0200 und 0.0220 g Zunahme.

Wird wieder ein Umsatz von 40 % zugrunde gelegt, so wären aus 0.55 g Acetyl-diketo-hydrinden zu erwarten gewesen: 0.0275 und 0.0300 g Zunahme.

Diese Werte entsprechen: 0.10 bzw. 0.11 g Triketon.

Addiert man die den Posten a—c entsprechenden Zahlen, so resultieren: 0.44 bis 0.45 g Triketon.

Aus 1.38 g β -Acetyl- α , γ -diketo-hydrinden sind, bei 40 % Umsatz, zu erwarten: 0.47 g Triketon.

Bei aller Unsicherheit, die den im einzelnen ermittelten Zahlenwerten anhaftet, muß doch gesagt werden, daß hiernach die Enolisierung des β -Acetyl- α , γ -diketo-hydrindens ganz überwiegend in der Acetylgruppe erfolgen muß.

III. Ozonisation des β -Benzoyl- α , γ -diketo-hydrindens.

Das gleichfalls nach der Vorschrift von E. Schwerin¹⁾ dargestellte β -Benzoyl- α , γ -diketo-hydrinden schmolz bei 108° und löste sich in Tetrachlorkohlenstoff mit gelber Farbe.

Enoltitrationen ergaben diese Werte:

Temp. 0°; Lösungsmittel: Alkohol; indirekte Methode.

0.2128 g	verbrauchten	eine	16.4 ccm	$\frac{1}{10}$ -Thiosulfat entspr.	Menge	Brom,
0.2168 g	"	"	17.5 ccm	"	"	"
0.2062 g	"	"	15.4 ccm	"	"	"

Gef. Enolgehalt: 97; 101: 93.4 %.

Das β -Benzoyl- α , γ -diketo-hydrinden setzte sich zu ungefähr 80% mit Ozon um, wenn in die 1 g Substanz enthaltende Tetrachlorkohlenstoff-Lösung 2 Stunden bei — 20° Ozon eingeleitet wurde. Nach dieser Zeit war die vorher rein gelbe und klare Lösung durch einen kirschroten und flockigen Niederschlag getrübt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine feste, braungelbe Masse. Diese wurde mit Wasser zersetzt.

Ungelöst blieben etwa 15—20 % unveränderten Benzoyl-diketo-hydrindens.

Die wäßrige Flüssigkeit reagierte sauer. Beim vorsichtigen Einengen auf dem Wasserbad schieden sich reichlich Krystalle von Benzoesäure aus. Außerdem war Phthalsäure leicht nachweisbar.

Triketo-hydrinden war nicht vorhanden, wohl aber eine Substanz von erheblichem Reduktionsvermögen gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und gegenüber Fehlingscher Lösung.

Versuche zur Darstellung eines Phenylhydrazin-Derivates scheiterten insofern, als die zunächst in ziemlicher Menge ausfallenden gelbroten Flocken beim Absaugen völlig verharzten. Immerhin dürfte sicher sein, daß es sich hier nur um unreines Phenyl-glyoxalosazon handeln kann.

Um über die bei der Spaltung entstehende Benzoesäure-Menge, deren direkte Bestimmung untrüglich erschien, einen Anhalt zu gewinnen, wurde die aus 1 g Substanz erhältliche wäßrige Zersetzungslösung der Destillation unterworfen. Hierbei resultierte ein Destillat, zu dessen Neutralisation 15 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH erforderlich waren.

¹⁾ B. 27, 107 [1894].

Zieht man hiervon für mit übergegangenes Indandion und Phthal-säure wieder, wie oben, 1 ccm ab, so würde immerhin noch auf 0.1708 g Benzoesäure zu schließen sein. Unter der Annahme eines zu 80 % erfolgten Umsatzes wären das 44 % der Theorie.

Diese Zahl ist indessen etwas zu hoch, da sicher Ameisensäure mit in das Destillat übergegangen ist, die infolge Oxydation des neben der Benzoesäure zu erwartenden Triketo-hydrindens gebildet wird. Nachweisbar war ferner Entstehung einer ziemlichen Menge Kohlendioxyd.

Der in früher angedeuteter Weise durchgeführte Blindversuch ergab keinerlei Zunahme.

Nach zweistündiger Ozonisation von je 1 g Substanz wurden gefunden: 0.0138 und 0.0120 g Zunahme. Nach anschließender 16-stündiger bzw. 12-stündiger Zersetzung mit Wasser resultierten 0.0480 und 0.0436 g Zunahme.

Hieraus allein, d. h. also ohne Berücksichtigung des auf sicher vorhandene Ameisensäure entfallenden Anteils, ergeben sich 0.1745 und 0.1585 g Triketo-hydrinden. Unter Annahme eines zu 80 % erfolgenden Umsatzes wären das 34 bzw. 31 % der theoretischen Menge.

Man wird also nicht fehl gehen, wenn man den auf die Enolisierung gemäß II. entfallenden Anteil auf ungefähr 40 % veranschlagt.

80. Peter Klason: Über Lignin und Lignin-Reaktionen.

(Eingegangen am 19. Februar 1920.)

Bei meinen ersten Untersuchungen über die Chemie der Holz-cellulose-Darstellung¹⁾ wies ich nach, daß die schweflige Säure beim Sulfit-cellulose-Kochen auf zweierlei Weise gebunden wird, nämlich fest und lose, und zunächst als eine Arbeitshypothese nahm ich an, daß im ersten Falle die schweflige Säure an einen Äthylen-Komplex in Analogie, z. B. mit Allylalkohol + Bisulfit,

$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH} + \text{H}.\text{SO}_2.\text{OH} = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{SO}_2.\text{OH}).\text{CH}_2.\text{OH}$,

im letzteren Falle in Analogie mit dem bekannten Verhalten von Aldehyden und Ketonen zu Bisulfit gebunden wird. Dieses ist reversibel, so daß in Lösung befindliches freies Bisulfit Gleichgewicht mit gebundenem Sulfit hält, wobei, wenn das erstere neutralisiert wird, von dem letzteren so viel frei gemacht wird, daß eine neue Gleichgewichtslage entsteht. Diese Reversibilität kann in der Sulfit-Ablauge auf folgende Weise nachgewiesen werden:

¹⁾ Tekn. Tidskrift, afd. Kemi 1893, 11.