

Bei einem zweiten Versuch beluden wir zunächst den Kontakt mit Wasserstoff und katalysierten sodann in stehender Wasserstoff-Atmosphäre β -Pinen unter sonst gleichen Bedingungen mit einer Geschwindigkeit von 10–12 Tropfen Kondensat in der Minute. Wir teilten wiederum in 5 Fraktionen, deren Refraktionswerte in Tabelle II mit denen für α - und β -Pinen und Pinan zu Vergleichszwecken zusammengestellt sind.

Alle Fraktionen wurden von $KMnO_4$ oder von konz. H_2SO_4 angegriffen, waren also ungesättigt oder aromatischer Natur. Die Konstanten der 1. Fraktion sind fast identisch mit denjenigen des α -Pinens. Geruch und Sdp. der letzten Fraktion ließen in ihr *p*-Cymol vermuten, weshalb wir sie in der üblichen Weise sulfurierten und auf das Bariumsalz der Sulfonsäure verarbeiteten. Der Krystallwasser-Gehalt des luft-trocknen Salzes bewies das Vorliegen von *p*-cymol-sulfonsaurem Barium, da sowohl die entsprechende *m*- wie die *o*-Verbindung nur 1 Mol. H_2O enthält.

0.4978 g Sbst.: 0.0434 g H_2O .

$(C_{10}H_{15}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ (617.74). Ber. H_2O 8.75. Gef. H_2O 8.72.

55. Wilhelm Dirscherl und Emil Braun: Zur Kenntnis des Acetoins und seiner Dimeren (1. Mitteil. über Acyloine).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. November 1929.)

Das Acetoin oder Dimethylketol (I) wurde zuerst von H. von Pechmann und F. Dahl¹⁾ dargestellt. Die Entdecker fanden, daß das flüssige Acetoin (Sdp. 145–146°) nach längerem Stehen von selbst in einen krystallisierten Körper vom Schmp. 126–128° überging, ohne daß durch Abkühlen eine Beschleunigung dieses Vorganges zu erreichen war. Versetzte man aber Acetoin mit einem Körnchen granulierten Zinks, so bildeten sich schon innerhalb weniger Stunden Krystalle von ähnlichem Aussehen, die aber bei 96–98° schmolzen. Beide Körper zeigten dieselbe analytische Zusammensetzung wie das Acetoin. Auch nach dem Impfen mit Krystallen der einen oder andern Art erfolgte die Bildung der krystallisierten Formen nicht rascher. v. Pechmann und Dahl schlossen, daß es sich nicht um eine Änderung des Aggregatzustandes (verzögerte Krystallisation), sondern um eine Polymerisation handle. Durch Schmelzen, Destillieren, ja sogar durch einfaches Auflösen verwandelten sich die Polymeren wieder in das Monomere. Über das Molekulargewicht der Polymeren konnte somit nichts ausgesagt werden.

Später bestimmte A. Kling²⁾ die Molekularrefraktion des flüssigen Acetoins zu 21.826. Für die Ketoform des Acetoins (I) berechnet sich $M = 22.216$, für die Cycloform (II) 21.612. Kling nahm auf Grund seines gefundenen Wertes an, daß im Acetoin beide Formen nebeneinander vor kämen.

Einen wirklichen Fortschritt brachten erst die Untersuchungen von O. Diels und E. Stephan³⁾. Sie stellten das Acetoin nach v. Pechmann und Dahl her, aber ihre Beobachtungen wichen von denjenigen dieser

¹⁾ B. 23, 2421 [1890].

²⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 5, 548 [1905].

³⁾ B. 40, 4336 [1907].

Forscher in mehreren Punkten ab. Die Schmelzpunkte der mit bzw. ohne Zink erhaltenen Krystalle würden bei 85,5°, bzw. 95,5° (statt 94—98° und 126—128°) gefunden. Außerdem konnten Diels und Stephan die beiden Polymeren aus Aceton umkristallisieren und aus den Siedepunkts-Erhöhungen im gleichen Lösungsmittel für beide Formen das doppelte Molekulargewicht sicherstellen, so daß man jetzt von Dimeren des Acetoins reden durfte. Die Dimeren hielten sich unbegrenzt lange; wusch man sie jedoch mit Äther, wie es v. Pechmann und Dahl getan hatten, so verflüssigten sie sich nach einiger Zeit und ließen sich auch nicht mehr umkristallisieren, gingen also wirklich sehr leicht in das monomere Acetoin über, ganz wie es die Entdecker beschrieben hatten. Die Widersprüche waren also geklärt bis auf die Unstimmigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte. Wichtig ist noch der Befund von Diels und Stephan, daß man in Lösung das eine Dimere durch Impfen mit dem anderen in dieses überführen kann. Über den Aufbau der Dimeren äußerten sie sich nicht.

Dagegen haben in neuerer Zeit M. Bergmann und St. Ludewig⁴ die Frage nach der Konstitution des Acetoins und seiner Dimeren diskutiert. Sie fanden die Molekularrefraktion des flüssigen Acetoins zu 22,30 im Gegensatz zu Kling, dessen Wert sicher falsch ist, wie auch aus unseren Ergebnissen hervorgeht (s. unten). Der gefundene Wert stimmt zu dem für die Ketoform berechneten (22,216). In Verfolg früherer Ansichten, auf die hier nicht einzugehen ist, waren Bergmann und Ludewig folgender Meinung: es handelt sich bei der Dimerisierung um eine Assoziation, also um eine Be-tätigung von Nebenvalenzen, für die man das cyclisch gebundene Sauerstoffatom verantwortlich machen muß. Im flüssigen Acetoin ist ein Gleichgewicht von sehr viel Keto- und sehr wenig Cycloform vorhanden. Diese assoziert sich sehr rasch, wird aus der Ketoform nachgebildet, und so geht allmählich das ganze Acetoin in das Dimere (IIa) über: I → II → IIa.

Eine Formulierung des dimeren Acetoins mittels Hauptvalenzen lehnten diese Autoren ab wegen der leichten Überführbarkeit in das Monomere. Als Stütze für ihre Auffassung des dimeren Acetoins führten Bergmann und Ludewig das Verhalten des Acetoin bei der Acetalisierung an. Sie behandelten das Monomere oder Dimere mit methylalkohol. Salzsäure und erhielten in beiden Fällen ein dimeres Methylacetal, das erst im Dampfzustand bei 140° und 2 mm Druck in das Monomere überging⁵). Hier entstand nach der damaligen Ansicht von Bergmann und Ludewig zunächst Methyl-cycloacetal (IV), das sich nun sofort, ähnlich dem Cycloacetoin, zu einem Körper der Formel IVa dimerisierte.

Wir sind zu Versuchen auf diesem Gebiet durch eine noch unveröffentlichte Arbeit angeregt worden, die der eine von uns (Eirscherl) schon seit längerer Zeit von einem anderen Standpunkte aus unternommen hat. Wir haben versucht, die Konstitution der Dimeren des Acetoins durch Absorptionsmessungen im Ultraviolett aufzuklären, wobei wir uns der Methode von V. Henri bedient haben. Die Aldehyde und Ketone zeigen

⁴⁾ A. 486, 178 [1924].

⁵⁾ Neuerdings tritt M. Bergmann in Untersuchungen an anderen Qxy-carbonyl-Verbindungen für die hauptvalenz-mäßige Bindung der dimolekularen Lactolide ein. Mit verbesserter Methodik durchgeführte Dampfdichte-Bestimmungen ergaben dimolekulare Werte, so daß wohl die alten Ergebnisse am Acetoin-acetal zweifelhaft geworden sind. Vergl. B. 62, 1467, 2297 [1929].

bekanntlich eine für die Carbonylgruppe charakteristische Absorptionskurve im ultravioletten Gebiet⁶). Zum Beispiel liegt das Absorptionsmaximum des Methyl-äthyl-ketons oder des Acetons bei etwa 2700 Å, der Log. des Extinktionskoeffizienten beträgt 1.1. Wir finden für das flüssige monomere Acetoin ein etwas breiteres Absorptionsmaximum bei etwa 2800 Å, log. $k = 1.25$. Dieser Befund spricht für die Carbonylgruppe und somit für das überwiegende, wenn nicht ausschließliche Vorhandensein der Ketoform im monomeren Acetoin, übereinstimmend mit der von Bergmann gefundenen Molekularrefraktion. Die beiden Dimeren des Acetoins ergaben in Alkohol (auf M.-G. = 88 berechnet) fast genau dieselbe Extinktionskurve wie das Monomere. Durch die Auflösung in Alkohol hat keine Aufspaltung stattgefunden, da aus den beiden Lösungen nach stundenlangem Stehen die Krystalle zurückgewonnen werden können. Außerdem ergibt die Molekulargewichts-Bestimmung des höherschmelzenden Dimeren in siedendem Alkohol den Wert 170 (statt 176 ber.), und erst nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Konstanz steigt die Temperatur weiter, so daß man nach 1 Stde. M.-G. = 100 findet. Es tritt also erst nach längerem Erhitzen Aufspaltung ein. Das niedriger-schmelzende Dimere geht hierbei viel rascher in das Monomere über. Der Absorptions-Befund beweist also, daß in den beiden krystallisierten Formen jeweils zwei Moleküle Acetoin so zusammengetreten sein müssen, daß die Ketogruppe, mithin das ganze Acetoin-Molekül in seinen Hauptvalenz-Bindungen unverändert bleibt. Es kann sich also nur um eine Nebenvalenz-Bindung der einzelnen Moleküle im Sinne der Formel XI handeln.

Obwohl es bisher unbekannt und auch sehr unwahrscheinlich ist, daß eine andere Atomgruppierung dieselbe Extinktionskurve wie die Carbonylgruppe hervorrufen könnte, haben wir dennoch untersucht, ob Körper von der Formel IIa oder III, wie sie für die Dimeren des Acetoins in Frage kommen könnten, eine ähnliche Absorption zeigen. Unter der Voraussetzung, daß Nebenvalenz-Bindungen keinen großen Einfluß auf die Absorption bestimmter Gruppen ausüben⁷), kann man als Modell für einen Körper der Formel IIa eine Substanz mit erwiesenem Äthylenoxyd-Ring nehmen, z. B. das Epichlorhydrin (VI). Wie zu erwarten, absorbiert es nicht im fraglichen Gebiet. Um dem Einwand zu begegnen, daß ein (nicht-absorbierendes) Äther-Sauerstoffatom oder Hydroxyl am ebenfalls nicht-absorbierenden Äthylenoxyd-Ring (siehe die fragliche Formel IIa) eine ähnliche Absorption wie die Carbonylgruppe zustande bringen könne, haben wir das 3.4.6-Triacetat der 1.2-Anhydro-glucose (VII) von P. Brigl⁸) untersucht, dessen Konstitution neuerdings von P. Brigl und R. Schinle⁹), sowie von Hickinbottom¹⁰) sichergestellt worden ist. In ätherischer Lösung ergibt sich eine Absorptionskurve, die man lediglich den Acetyl-

⁶) J. Bielecki u. V. Henri, B. 46, 3627 [1913].

⁷) vergl. G. Scheibe, B. 58, 586 [1925], wonach die Extinktionskurve von Aceton in verschiedenen Lösungsmitteln nur etwas verschoben wird, was auf das Vorhandensein von Molekülverbindungen zwischen Aceton und Lösungsmittel zurückgeführt wird. In diesem Sinne könnten sehr genaue Absorptionsmessungen, die wir aus äußeren Gründen nicht durchführen konnten, am monomeren und dimeren Acetoin in indifferentem Lösungsmittel eine weitere Stütze für die Nebenvalenz-Bindung in den Dimeren beibringen.

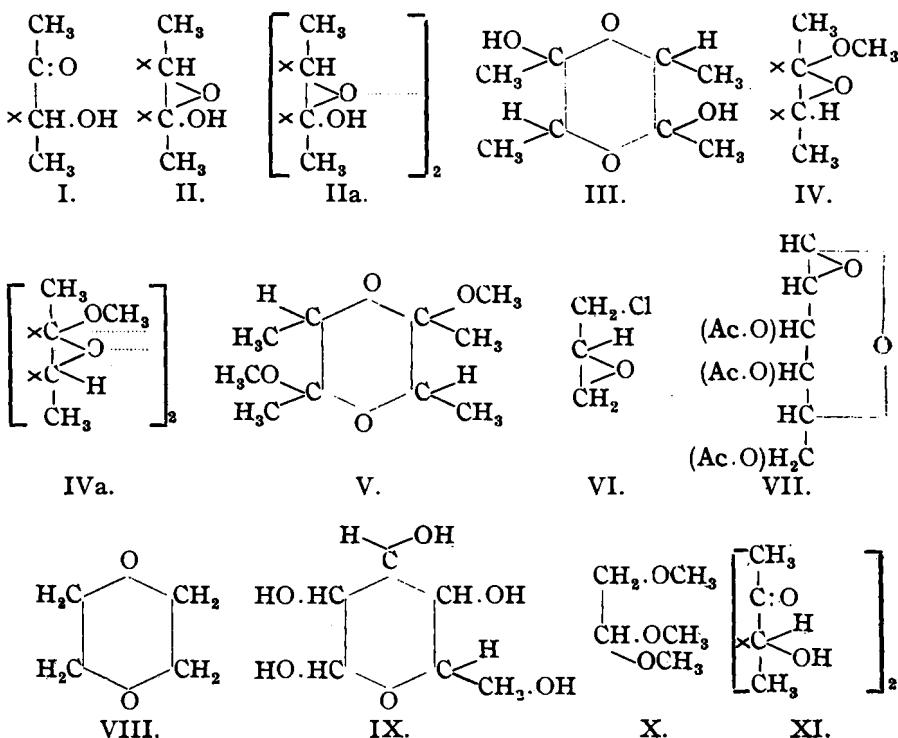
⁸) Ztschr. physiol. Chem. 122, 245 [1922].

⁹) B. 62, 1716 [1929].

¹⁰) Journ. chem. Soc. London 1928, 3140.

gruppen zuschreiben muß (Beginn bei 2560 Å, vergl. Essigsäure). Die Formulierung des dimeren Acetoins nach Formel IIa scheidet also aus.

Wie steht es nun mit der Auffassung als Dioxan-Derivat (III), die von Bergmann abgelehnt wurde, aber von E. Fischer und von Nef an anderen Beispielen in Betracht gezogen worden ist¹¹⁾? Das Dioxan (VIII) selbst absorbiert nicht, wie wir uns am gut gereinigten Präparat überzeugt haben. Eine am Ringsystem sitzende Hydroxylgruppe wird daran kaum etwas ändern; man vergleiche die Formel III mit derjenigen der nicht-absorbierenden Glucose (IX), um die Ähnlichkeit beider in dieser Hinsicht zu erkennen. Daß zwei Äther-Sauerstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom nicht absorbierend wirken, läßt sich auch am Beispiel des Dimethylacetals des Methoxy-acetaldehyds (X) zeigen. Wie zu erwarten war, ist also keine der betrachteten Atomgruppierungen imstande, die den Dimeren des Acetoins eigentümliche Ultraviolett-Absorption zu verursachen als eben die Carbonylgruppe. Infolgedessen müssen die Dimeren als Nebenvalenz-Verbindungen im Sinne der Formel XI aufgefaßt werden. Mit dieser lockeren Bindung durch Nebenvalenzen steht im Einklang, daß die Doppel-moleküle schon durch Schmelzen oder nach dem Behandeln mit Äther oder heißem Alkohol (Molekulargewichts-Bestimmung) aufgespalten werden. Daß man, wie wir festgestellt haben, die Dimeren ebenso leicht wie das monomere Acetoin durch Oxydation mit Eisenchlorid in Diacetyl überführen kann und auch in beiden Fällen durch Umsetzung mit salzaurem Hydroxylamin



¹¹⁾ s. Bergmann und Ludewig, A. 436, 175 [1924].

und Titration der freigewordenen Salzsäure die gleichen Werte findet (95 bis 100% d. Th.), ist eine weitere Stütze unserer Auffassung. Aus den zuletzt erwähnten Tatsachen allein könnte man natürlich die anderen möglichen Formulierungen nicht ausschließen. Als Analogon für die Dimeren darf man vielleicht die Molekülverbindung von Aceton mit Phenol betrachten, in der sich die Nebenvalenzen zwischen Ketogruppe und Phenol-Hydroxyl betätigen¹²⁾, oder die Molekülverbindung der Chloroplatinate des Cholins und Acetyl-cholins¹³⁾ (Bindung zwischen Cholin-Hydroxyl und Carbonylgruppe des Acetyl-cholins).

Nun haben wir noch das dimere Methylacetal des Acetoins untersucht und gefunden, daß die charakteristische Keto-Absorption verschwunden ist. Aus dieser Tatsache läßt sich keine Entscheidung zwischen den Formeln IVa und V treffen (s. die oben angeführten Erwägungen), man muß vielmehr die chemischen Eigenschaften berücksichtigen. Da nicht einzusehen ist, warum in IVa die Nebenvalenzkräfte stärker sein sollten als in IIa, möchten wir für das Acetal eine Formel mit lauter Hauptvalenzen, also als Dioxan-Derivat (V), vorziehen (vergl. die neuen Ergebnisse von Bergmann⁵⁾ am Acetaldol), womit folgende Tatsachen erklärt sind: das dimere Acetal ist nur schwer in monomeres Acetal überzuführen; wie schon erwähnt, ist es erst bei 140° und 2 mm Druck dissoziiert und polymerisiert sich wieder beim Abkühlen, während die dimeren Acetoin schon beim Schmelzen monomer werden. Den Vorgang der Acetalisierung kann man sich vielleicht so vorstellen, daß nach der Anlagerung von Methylalkohol an die Ketogruppe Wasser-Abspaltung nicht innerhalb eines Moleküls, sondern wechselseitig zwischen zwei Molekülen stattfindet und so ein Dioxan-Derivat der Formel V entsteht. Daß im Dampfzustand der Körper IV eventuell existiert, spricht ja nicht ohne weiteres für das (vorübergehende) Auftreten bei der Acetalisierung.

Die Frage, wodurch sich die beiden Dimeren des Acetoins in ihrem Bau unterscheiden, können wir nicht beantworten. Jeder Erklärungsversuch wird berücksichtigen müssen, daß im einen sowohl wie im anderen die beiden Komponenten in ihren Hauptvalenzen vom Monomeren nicht wesentlich verschieden sind und fernerhin die eine Form durch Impfen in die andere übergeführt werden kann. Ob die Dimeren zueinander im Verhältnis der Dimorphie stehen, oder ob es sich um eine chemische Isomerie handelt, die auf Symmetrie-Verschiedenheit beruht, wird sich experimentell schwer entscheiden lassen, da die Molekülverbindungen aus zwei gleichen Komponenten zusammengesetzt sind und außerdem schon in der Nähe der Schmelzpunkte in das Monomere übergehen. Wichtig ist noch die Tatsache, daß im Acetoin-Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden ist. Man könnte sich das eine Dimere aus (*l-d*)-Molekülen, das andere aus (*l-l*)- und (*d-d*)-Molekülen bestehend denken. Diese Annahme können wir prüfen, sobald wir die reinen Antipoden des Acetoins, die man bisher noch nicht dargestellt hat, in Händen haben.

In bezug auf die Schmelzpunkte läßt sich sagen, daß wir bei sehr langsamem Erhitzen die Schmelzpunkte bei 85° und 95° (Diels), bei sehr raschem Erwärmen bei 95° und 125° (v. Pechmann) finden. Diese großen Unterschiede lassen wohl die Erklärung zu, daß die Umwandlungspunkte der Dimeren in das Monomere unterhalb der Schmelzpunkte liegen. Dann

¹²⁾ P. Pfeiffer, Organ. Molekülverb., 2. Aufl. (1927), S. 308.

¹³⁾ H. W. Dudley, Biochem. Journ. 23, 1064 [1929].

ist es aber angebracht, die durch rasches Erhitzen gefundenen Schmelzpunkte als die richtigen zu betrachten.

Zusammenfassend bemerken wir, daß dem dimeren Methylacetal des Acetoins sehr wahrscheinlich die Formel eines Dioxan-Derivates (V) zu kommt, während wir die Konstitution der Dimeren des Acetoins als Nebenvalenz-Verbindungen im Sinne der angeführten Formel (XI) für gesichert ansehen.

Präparate.

Das flüssige, monomere Acetoin (I) wurde nach Bergmann und Ludewig durch Verseifen von 3-Brom-butanon-(2) erhalten, mit Hilfe von Zink in das niedriger schmelzende Dimere übergeführt und aus diesem durch 3-malige Destillation in Kohlensäure-Atmosphäre in reiner Form gewonnen.

Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Alkohol ($K = 1.15$) am frisch destillierten Präparat: 0.480 g Sbst. in 12.0 g Äthylalkohol: $\Delta = 0.430$. — $C_4H_8O_2$. M.-G. ber. 88, gef. 105.

v. Pechmann und Dahl fanden durch Bestimmung der Dampfdichte einen ähnlichen Wert.

Die beiden dimeren Acetoine (XI) wurden wie üblich dargestellt, auf Ton getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Bezuglich der Schmelzpunkte gilt das oben Gesagte.

Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Alkohol:

a) Höher schmelzende Form: 0.540 g Sbst. in 14.5 g Äthylalkohol: $\Delta = 0.240$. — $C_8H_{16}O_4$. M.-G. ber. 176, gef. 170. — Δ blieb $\frac{1}{4}$ Stde. konstant, stieg dann innerhalb 1 Stde. auf den jetzt konstant bleibenden Endwert $\Delta = 0.430$. M.-G. gef. 100.

b) Niedriger schmelzende Form: 0.385 g Sbst. in 14.5 g Äthylalkohol: $\Delta = 0.340$. M.-G. gef. 90. — Δ wird hier erst nach etwa 20 Min. konstant, wenn die Dissoziation in das Monomere beendet ist. In Aceton scheint nicht so rasch Aufspaltung einzutreten, denn Diels und Stephan fanden dimolekulare Werte.

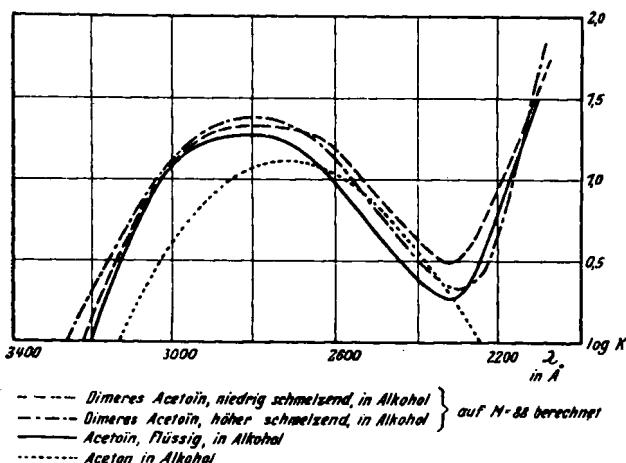


Fig. 1.

Absorptionskurven des Monomeren und der Dimeren s. Fig. I. Das dimere Methylacetal des Acetoins (V) wurde ebenfalls nach den Angaben von Bergmann und Ludewig bereitet, und zwar aus dem

höher schmelzenden dimeren Acetoin. Es schmolz, wie angegeben, bei 73°, erstarrte nach dem Abkühlen sofort wieder und wies einen Methoxylgehalt von 30.55% auf (ber. 31.0%). In einer 5-proz. ätherischen Lösung wurde bei einer Schichtdicke von 10 mm die Wellenlänge 2100 Å noch vollständig durchgelassen. Erst von hier ab ist Absorption festzustellen.

Epichlorhydrin beginnt von 2300 Å ab zu absorbieren.

Das 3.4.6-Triacetat der 1.2-Anhydro-glucose (VII) stellten wir nach P. Brigl her. Es wurde mehrmals aus Benzol mit Petroläther umgefällt, wobei die Hauptmenge erst ölig zur Abscheidung kommt und dann krystallinisch erstarrt. Nach einiger Zeit bilden sich an den Gefäßwänden schöne Krystalle, die frei von Sirup sind. Nur diese wurden zu den Absorptionsmessungen verwendet. Die Absorptionskurve ist in Figur 2 zu finden, zum Vergleich ist die Kurve des Methylacetats eingezeichnet.

Gut gereinigtes Dioxan absorbiert erst ab 2100 Å (reine Substanz in 1 mm Schichtdicke).

Fig. 2.
— Triacetat der Anhydro-glucose
nach Brigl. in Äther
--- Methylacetat in Hexan

Fig. 2.

Das Dimethylacetal des Methoxy-acetaldehyds¹⁴⁾ zeigt eine Endabsorption beginnend bei 2100 Å.

56. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky: Über das Pigment der reifen Beeren des *Tamus communis*.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]¹⁾

(Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Über das Vorkommen von Carotinoiden im Pflanzenreiche sind in der Literatur zahlreiche mikro-chemische Angaben enthalten, wogegen die präparative Arbeit verhältnismäßig selten bis zur Isolierung des analysenreinen Farbstoffs gediehen ist. Auch weichen die Ergebnisse der beiden Arbeitsweisen in manchen Fällen von einander ab. Die Polyen-Pigmente können die Form und Farbe ihrer Krystalle je nach Abscheidungs-Geschwindigkeit, Lösungsmittel, Reinheitsgrad und Begleitstoffen so weitgehend verändern, daß sogar H. Molisch²⁾, ein prominenter Vertreter der Mikro-chemie, wie folgt urteilt: „Der Mikro-chemiker wird gewöhnlich nicht imstande sein, unterm Mikroskop, im Gewebe, Carotin, Xanthophyll, Lycopin

¹⁴⁾ Diesen Körper stellte uns liebenswürdigerweise Hr. Dr. O. Th. Schmidt, Heidelberg, zur Verfügung. Er wurde von ihm aus dem Dimethylacetal des Brom-acetaldehyds durch Kochen mit Natriummethylat in Methylalkohol gewonnen und ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 124—126°. (Unveröffentlicht.)

¹⁾ Vorgelegt in der Sitzung der III. Kl. d. Ungar. Akademie d. Wiss. am 16. Dez. 1929.

²⁾ Mikro-chemie d. Pflanze, S. 255. Jena (1923).