

C-Atoms einer Spreizung des Winkels zwischen den übrigen Bindungen entgegen wirkt. Die Neigung zur Spreizung scheint besonders bei Atomen mit einsamen Elektronenpaaren wie Äthersauerstoff und -Schwefel ausgeprägt zu sein. Nun sind gerade bei der Verknüpfung derartiger Atome mit aromatischen Kernen elektromere Verschiebungen möglich. Sutton und Hampson⁶⁾ sowie Eistert¹³⁾ halten deshalb für wahrscheinlich, daß die Spreizung des O- und S-Winkels mit dem mesomeren Zwischenzustand verbunden ist. Demgegenüber ist immerhin einzuwenden, daß Spreizungen auch schon bei Substitution durch Wasserstoff oder aliphatische Reste abgestuft auftreten. Vorerst erscheint deshalb u. E. die Stuartsche Erklärung der Spreizung durch Abstoßungskräfte der Substituenten aufeinander ausreichend. Zweifellos könnten sich darüber noch Mesomerie-Effekte lagern. Wir sind bemüht, noch weiteres experimentelles Material beizubringen, um die interessante Frage einer Beeinflussung der Struktur durch Übergänge zwischen elektrischeren Grenzzuständen zu klären.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, dem Institutsdirektor, Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen für seine rege Anteilnahme und Unterstützung der vorangehenden Arbeiten sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Hilfsmitteln zu danken.

153. Géza Zemplén und Rezső Bognár: Synthese der Ruberythrinsäure, des Hauptglykosids der Krappwurzel*).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 22. März 1939.)

Die Gegenwart eines Alizaringlykosids in der Krappwurzel wurde zuerst von Schunck¹⁾ nachgewiesen, jedoch konnte damals die Säure noch nicht in Krystallen gewonnen werden. Einige Jahre später isolierte Rochleder²⁾ das Glykosid in reinem Zustande. Die Untersuchungen von Graebe und Liebermann³⁾, dann Liebermann und Bergami⁴⁾, führten zu dem Schluß, daß die aus frischen Krappwurzeln darstellbare Ruberythrinsäure bei der Spaltung mit Säuren außer Alizarin 2 Mol. Glucose ergibt, und daß diese beiden Glucosereste ursprünglich in Form einer Biose in dem Glykosid gebunden sein müssen. Da für eine in Gemeinschaft mit Alex. Müller geplante erneute Untersuchung der Ruberythrinsäure nach neueren Methoden keine frischen, echten Krappwurzeln beschafft werden konnten, haben wir schon in früheren Arbeiten ihre Synthese versucht. Durch Ausarbeitung des Verfahrens von Takahashi⁵⁾ mit Chinolin und Silberoxyd stellten wir das β -2-Alizarin-cellobiosid und β -2-Alizarin-gentio-biosid nebst Derivaten dar. Keines der beiden Bioside war jedoch mit

¹³⁾ Fußnote bei Lüttringhaus, A. 528, 230 [1937], sowie „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 100.

*) Wir sind Hrn. Dozenten Alex. Müller sehr dankbar für die Ausführung zahlreicher Versuche zur Synthese der Ruberythrinsäure aus Acetobromprimverose und Alizarin nach dem Chinolin-Silberoxyd-Verfahren, die leider nicht zum Ziele führten. Ebensowenig konnte er das Triacetyl-alizaringlykosid nach der Silberoxydmethode mit Acetobromxylose kuppeln. ¹⁾ A. 66, 176 [1847].

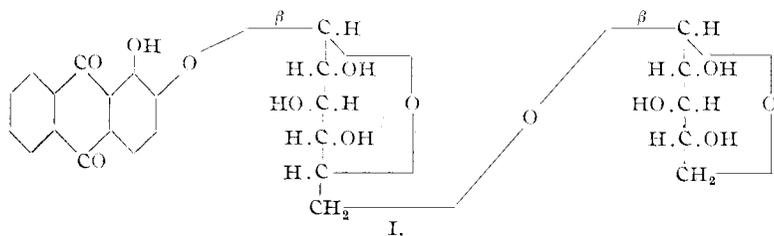
²⁾ A. 80, 324 [1851]. ³⁾ A. Spl. Bd. 7, 296 [1870]. ⁴⁾ B. 20, 2741 [1887].

⁵⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1925, Nr. 525, 4 (C. 1926 I, 1646).

Ruberythrinsäure identisch⁶⁾, ebensowenig das von Robertson⁷⁾ etwas später dargestellte β -2-Alizarin-maltosid.

Jones und Robertson⁸⁾, die unsere Synthese des Alizarin-cellobiosids und Gentiobiosids nacharbeiteten und die erhaltenen Bioside mit einem echten, noch aus der Sammlung von Schunck stammenden Ruberythrinsäure-Präparat verglichen, machten dann die wichtigen Beobachtungen, daß erstens die Säure, wegen ihrer Spaltbarkeit mit Emulsin, sicher ein β -Biosid ist, und daß zweitens die nach der enzymatischen Spaltung erhaltenen wäßrigen Lösungen eine Pentose- oder Methylpentose-Reaktion mit Phloroglucin sowie Orcin geben. Sie dachten schon damals an die Gegenwart von Primverose oder Vicianose. Auf Grund dieser Beobachtung stellten sie die synthetische β -Heptaacetyl-primverose nach der Methode von Helferich⁹⁾ dar, führten sie mit Bromwasserstoff in Eisessig in eine amorphe Acetobromverbindung über und versuchten mit ihrer Hilfe nach dem Chinolin-Silberoxyd-Verfahren das β -Heptaacetyl-alizarin-primverosid darzustellen. Sie erhielten aber (vermutlich in sehr geringen Mengen, da die Ausbeuteangabe fehlt) ein Heptaacetat vom Schmp. 241°, das mit echter, acetylierter Ruberythrinsäure eine starke Depression (Mischschmp. 205—210°) ergab.

Vor wenigen Jahren konnte dann von D. Richter¹⁰⁾ der eindeutige Nachweis erbracht werden, daß bei der enzymatischen Spaltung der Ruberythrinsäure wirklich Primverose gebildet wird und somit die Ruberythrinsäure das β -2-Alizarin-primverosid folgender Konstitution darstellt:



Da sich nach unserem Quecksilberacetat-Verfahren beliebige Mengen von Primverose-Derivaten und von krystallisierter Acetobromprimverose gewinnen lassen¹¹⁾, versuchten wir mit ihrer Hilfe die Synthese der Ruberythrinsäure, stießen jedoch hier auf unerwartete Schwierigkeiten. Das Chinolin-Silberoxyd-Verfahren, das in vielen Fällen bei der Synthese von Alizaringlykosiden erfolgreich war, führte bei Anwendung der schön krystallisierten Acetobromprimverose zu ganz unreproduzierbaren Ergebnissen. Aus den sich tiefrot färbenden, aber dünnflüssig bleibenden Reaktionsgemischen konnten nur in einzelnen Fällen, und auch dann nur in winzigen Mengen krystallisierte Substanzen mit wechselnden Schmelzpunkten (170—210°), und wechselndem Drehungsvermögen ($[\alpha]_D$: —15° bis 70°) isoliert werden. Nach zahlreichen mühseligen Versuchen mußten wir diesen anfangs vielversprechenden Weg aufgeben. Wir wählten dann den folgenden:

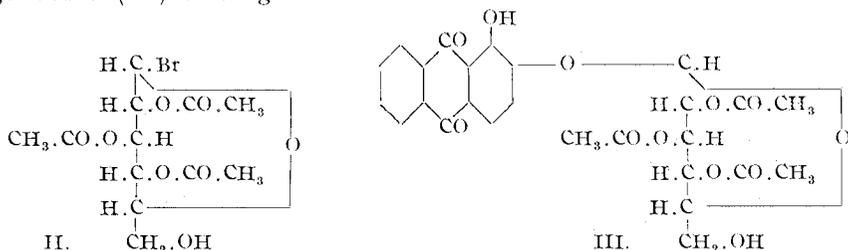
⁶⁾ B. **62**, 2107 [1929]. ⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **1930**, 1136.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 1167. ⁹⁾ A. **455**, 168 [1927].

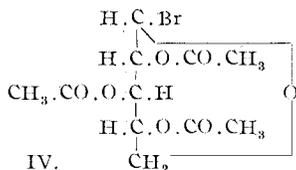
¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 1701.

¹¹⁾ Géza Zemplén u. Rezső Bognár, B. **72**, 47 [1939].

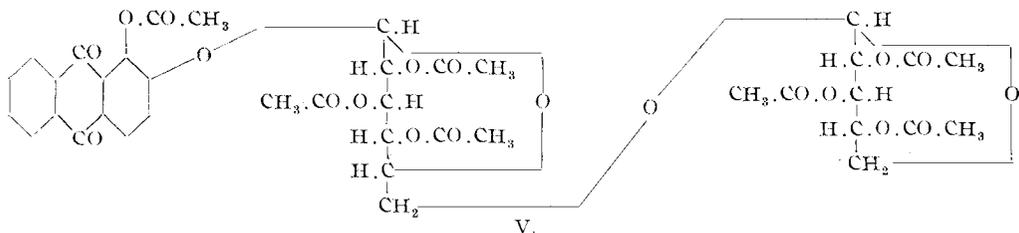
Die 1- α -Brom-2.3.4-triacetyl-glucose¹²⁾ (II) läßt sich in Gegenwart von Chinolin und Silberoxyd mit Alizarin leicht zu β -2-Triacetyl-alizarin-glucosid (III) vereinigen.



Diese Verbindung wollten wir dann mit α -Acetobrom-xylose (IV) nach Helferich mit Silberoxyd oder nach dem Quecksilberacetat-Verfahren zu Primverosid kuppeln. Leider löst sich Triacetyl-alizarin-glucosid in reinem Zustand so schwer in sämtlichen Lösungsmitteln, daß die zur Kupplung notwendige Konzentration weder in Chloroform, noch in Benzollösung zu erreichen war und deshalb für unseren Zweck sich als unbrauchbar erwies.



In unserer letzten Verzweigung griffen wir nach dem oft benutzten und in einigen Fällen gut bewährten Verfahren der Kupplung von Acetobrom-primverose und Alizarin in Aceton-Wasser, wobei zur Abspaltung des Broms Kalilauge angewandt wurde. Eine ähnliche Synthese führten Glaser und Kahler¹³⁾ bei der Synthese des β -2-Alizarin-glucosids aus. Zur Prüfung des Verfahrens auf seine Brauchbarkeit machten wir einige Vorversuche mit Acetobrom-cellobiose zur Synthese schon bekannter Verbindungen. Dann gingen wir zu Primverosederivaten über. Bei dieser Synthese konnten wir in bescheidener Ausbeute, aber in sicher reproduzierbarer Weise eine gelbe Hexaacetylverbindung isolieren, die sich aber schwer reinigen ließ, und deshalb zu β -2-Heptaacetyl-alizarin-primverosid (V) weiter



acetyliert wurde. Diese krystallisiert sehr gut, enthält aber Verunreinigungen, die den gewünschten Schmelzpunkt von 232⁰ nur nach sehr oft wiederholten Krystallisationen erreichen lassen.

¹²⁾ Géza Zemplén u. Arpád Gerecs, B. **64**, 1545 [1931].

¹³⁾ B. **60**, 1349 [1927].

Zur Darstellung der Ruberythrinsäure sind aber schon viel niedriger schmelzende Präparate (216—222⁰) gut geeignet. Sie liefern bei der Verseifung in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Alkalien und darauffolgendem Ansäuern spontan krystallisierende Lösungen, die schon eine ziemlich reine Ruberythrinsäure darstellen. Einmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gibt dann die reine, in seidenglänzenden goldgelben Nadeln krystallisierende Ruberythrinsäure mit sämtlichen, in der Literatur beschriebenen Eigenschaften. Die Reinsubstanz gibt bei der Acetylierung sofort eine Heptaacetylverbindung vom Schmelzpunkt 232⁰.

Die Versuche werden fortgesetzt und auf andere Primveroside ausgedehnt.

Beschreibung der Versuche.

β -2-Triacetyl-alizarin-glucosid (III)

(C₂₆H₂₄O₁₂; Mol.-Gew. 528.19).

8.93 g Alizarin (sublimiert) werden mit 75 ccm frisch destilliertem Chinolin übergossen, 26.8 g 1-Brom-2.3.4-triacetyl-glucose (II) zugegeben, mit einem Glasstab tüchtig durchgearbeitet und dann in mehreren Portionen insgesamt mit 18.5 g Silberoxyd verrührt. Unter schwachem Erwärmen beginnt eine Reaktion, wobei die Masse immer dickflüssiger wird und eine gelbgrüne Farbe annimmt. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. beginnt diese Farbe in Braunrot umzuschlagen. Nach insgesamt $1\frac{1}{2}$ Stdn. wird die zeitweise umgerührte Reaktionsmasse mit 320 ccm absol. Alkohol verdünnt, mit 40 ccm Eisessig versetzt und zentrifugiert. Die gelbbraune Lösung wird in 4 l Wasser gerührt, das 80 ccm Schwefelsäure (1:1 mit Wasser verdünnt) enthält, wobei ein gelber flockiger Niederschlag erscheint, der sich beim Rühren auf der Oberfläche der Flüssigkeit zusammenballt. Dieser wird abgehoben, mit frischem Wasser digeriert und abgesaugt, die Behandlung noch 2-mal wiederholt und dann im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten 10.2 g Rohprodukt. Dieses wird mit 50 ccm absol. Alkohol ausgekocht, wobei nur teilweise Lösung erfolgt, am nächsten Tag abgesaugt, dann in 60 ccm heißem Chloroform + 60 ccm heißem Alkohol gelöst und durch einen Wattebausch filtriert. Die Verbindung krystallisiert aus dem Filtrat in langen gelben Nadeln (2.3 g). Sie läßt sich aus Essigester oder Acetonitril ebenfalls umkrystallisieren. Beim Erhitzen in der Capillare beginnt sie ab 225⁰ zu sintern, und schmilzt bei 234—236⁰.

Alizarinbestimmung: 0.2018 g werden mit 14 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt, dann in 2 Portionen mit insgesamt 24 ccm Wasser verdünnt und weitere 4.5 Stdn. erwärmt. Das ausgeschiedene Alizarin wird auf einem Glasfilter gesammelt und bei 115—120⁰ getrocknet. Erhalten 0.0892 g. Ber. 45.5% Alizarin, gef. 44.2%.

Die Substanz gibt bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in nahezu quantitativer Ausbeute β -2-Pentaacetyl-alizarin-glucosid¹⁴⁾, das aus Chloroform + Alkohol umkrystallisiert wird. Es schmilzt bei 199—200⁰ und zeigt in Chloroformlösung:

$$[\alpha]_D^{18} = -1.5^{\circ} \times 15/0.2656 = -84.8^{\circ}.$$

¹⁴⁾ B. 62, 2107 [1929].

β -2-Heptaacetyl-alizarin-cellobiosid(C₄₀H₄₂O₂₁; Mol.-Gew. 858.34).

3 g Acetobromcellobiose (1 Mol. + 3%) und 1 g Alizarin (1 Mol.) werden in 150 ccm Aceton gelöst, und in kleinen Portionen unter Schütteln 0.8 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser innerhalb einer Stde. eingetragen, dann 1—2 Stdn. geschüttelt und eine Nacht stehen gelassen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf 50—60 ccm eingengt, und in etwa $\frac{1}{2}$ l Wasser eingerührt, dann die Ausscheidung nach 5 Stdn. auf einem gewöhnlichen glatten Filter gesammelt, bei niedriger Temperatur getrocknet, in Chloroform gelöst und mit stark verdünnter $n/_{10}$ -Natronlauge so oft gewaschen (etwa 3-mal), bis das beigemengte Alizarin vollkommen herausgelöst ist. Man trocknet dann mit Chlorcalcium und verdampft unter vermindertem Druck zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Chloroform gelöst und mit warmem Alkohol verdünnt. Beim Erkalten scheiden sich 0.4 g der kryst. Substanz aus. Sie wird aus 3 ccm Chloroform + 15 ccm Alkohol umkrystallisiert, und bildet schöne, gelbe rhombenförmige Krystalle vom Schmp. 244—246° (korr.) (nach G. Zemplén und A. Müller¹⁴) ist der Schmp. 240°).

 β -2-Oktaacetyl-alizarin-cellobiosid(C₄₂H₄₄O₂₂; Mol.-Gew. 900.36).

0.3 g obiger Heptaacetyl-Verbindung werden mit 5 ccm absol. Pyridin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, unter vermindertem Druck verdampft, mehrmals in Alkohol gelöst, und wiederum verdampft. Der Rückstand wird aus 3 ccm Chloroform + 14 ccm Alkohol umkrystallisiert; blaßgelbe Nadeln. Das Umkrystallisieren wird noch 2-mal wiederholt, wobei 0.23 g Substanz vom Schmp. 224—225° (korr.) erhalten werden. Das früher (l. c.) erhaltene Produkt schmolz bei 228—229°.

$$[\alpha]_D^{25} = -1.51^\circ \times 10/0.2134 = -70.9^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

Ein Präparat, das nach dem Chinolin + Silberoxyd-Verfahren gewonnen war und bei 219° schmolz, zeigte folgende Drehung:

$$[\alpha]_D^{25} = -1.75^\circ \times 10/0.2496 = -70.1^\circ \text{ (in Chloroform).}$$
 β -2-Heptaacetyl-alizarin-primverosid (V)(C₃₅H₄₀O₂₀; Mol.-Gew. 828.32).

4.4 g Alizarin (sublimiert) (1 Mol.) und 11.8 g kryst. Acetobromprimverose (1 Mol. + 3%) werden in 650 ccm Aceton eingetragen. Der Bromkörper geht dabei völlig in Lösung, das Alizarin nicht. Man fügt dann eine Lösung von 3.2 g Kaliumhydroxyd in 220 ccm Wasser in Portionen von 10 ccm in Zeitabständen von 6 Min. unter fortwährendem Schütteln zu, schüttelt 1 Stde. weiter und läßt dann 2 Stdn. stehen. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck in einem Bad von 40° auf 300 ccm eingengt und in 2 l Wasser eingerührt, wobei ein gelber Niederschlag entsteht, der sich teilweise zusammenballt. Er wird in Chloroform gelöst und dann die wäßrige Lösung 5—6-mal mit je 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen werden 4-mal mit 250 ccm Wasser, das 10 ccm $n/_{10}$ -Natronlauge enthält, und endlich mit 125 ccm Wasser, das 5 ccm $n/_{10}$ -Natronlauge enthält, gewaschen. Das letzte Waschwasser zeigt nicht mehr den Blaustich des Alizarins, sondern die leuchtend kirschrote Reaktion des Alizarinbiosids. Die Chloroformlösung wird mit Chlorcalcium

getrocknet, das Filtrat nach Zusatz von einem Tropfen Essigsäure unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft, dann mit 25 ccm Pyridin und 25 ccm Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad acetyliert, unter vermindertem Druck eingedampft und dann mehrmals mit Alkohol wieder eingedampft. Der krystallinische Rückstand wird mit 150 ccm kochendem Wasser übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt, dann das Wasser abgossen, wobei dieses viele Verunreinigungen mitnimmt. Der Rückstand wird in 70 ccm heißem Alkohol gelöst. Schon aus der heißen Lösung beginnt die Krystallisation. Sie wird durch Rühren, später Kühlen mit Eis vervollständigt. Nach $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. werden die Krystalle abgesaugt, in 10 ccm Chloroform gelöst und 60 ccm heißer Alkohol zugefügt. Nach 4 Stdn. werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt. Es ist wichtig, nicht zu lange Zeit stehen zu lassen, sonst scheiden sich auf den schön ausgebildeten Krystallen Verunreinigungen der Mutterlauge aus. Nach einer dritten Krystallisation gewinnt man 1.25 g Substanz. Sie bildet schöne, nahezu farblose Nadeln mit gelbgrünem Stich vom Schmelzpunkt 221—223.5° (korr.) nach Sintern bei 215°. Die Lösung in Chloroform ist gelblich-grün. Nach sehr oft wiederholtem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt auf 231—232° und zeigt dann folgendes Drehungsvermögen:

$$[\alpha]_D^{25} = -2.85^{\circ} \times 10/0.2600 = -109.6^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

Die Acetylierung der reinen Ruberythrin-säure ergibt sofort nach der ersten Krystallisation ein Präparat vom Schmelzpunkt 232—233° (Literaturangabe Liebermann und Bergami¹⁵⁾) und

$$[\alpha]_D^{25} = -1.39^{\circ} \times 5/0.0646 = -107.5 \text{ (in Chloroform).}$$

β -2-Alizarin-primverosid, synthetische Ruberythrin-säure¹⁾ (I)

(C₂₅H₂₆O₁₃; Mol.-Gew. 534.21).

Die Verseifung zu Ruberythrin-säure wird zweckmäßig mit der Heptaacetylverbindung vom Schmp. 221—223° wie folgt ausgeführt: 1.25 g werden in 60 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt (wobei nur teilweise Lösung erfolgt) und 0.6 ccm 33-proz. Natronlauge in 6 ccm Wasser zugesetzt, wobei ein hellroter Niederschlag erscheint. Nach 1—2 Min. werden unter fortwährendem Erwärmen in 4 Portionen 60 ccm Wasser zugegeben, es tritt völlige Lösung ein. Die heiße Lösung wird filtriert und noch warm mit 1.8 ccm 10-proz. Salzsäure angesäuert; die rote Farbe der Lösung schlägt in Goldgelb um. Die abgekühlte Lösung wird mit Ruberythrin-säure geimpft (spontan bilden sich die ersten Krystalle nach etwa 12 Stdn.), wobei eine kräftige Krystallisation eintritt, besonders beim Aufbewahren im Eisschrank. Nach 5—6 Stdn. werden die Krystalle abgesaugt und aus 50 ccm siedend heißem Wasser umgelöst. Es ist zweckmäßig, die heiße Lösung durch einen Wattenbäusch zu filtrieren. Die Ausscheidung der Ruberythrin-säure beginnt sofort in seidenglänzenden, goldgelben, langen Nadeln. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ist die Krystallisation vollständig. Die Mutterlauge ist kaum gelb gefärbt. Man erhält 0.27 g vom Schmp. 256—258° (unter beginnender Bräunung und Zersetzung). Der höchste von uns beobachtete Schmelzpunkt war 259—261°. Die erste Mutterlauge ergibt bei längerem Stehen im Eisschrank noch weitere 0.3 g umkrystallisierte Ruberythrin-säure vom Schmp. 255.5—257.5°. Durch einmaliges Umlösen lassen sich diese

¹⁵⁾ B. 20, 2741 [1887].

Präparate zu reiner Ruberythrin säure verarbeiten. Die Substanz besitzt sämtliche in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

Hydrolyse: 0.1464 g werden mit 15 ccm 2.5-proz. Salzsäure 2 Stdn. in einem Glycerinbad in gelindem Sieden gehalten, dann das gebildete Alizarin durch ein Glasfilter filtriert, getrocknet und gewogen. Erhalten: 0.0632 g Alizarin. Ber. 45.0%. Gef. 43.1%. Die Mutterlauge wird auf 25 ccm aufgefüllt. Der beobachtete Drehungswinkel in einem 22-cm-Rohr bei 20° betrug α : +0.22°. Der ber. Drehungswinkel für 0.0491 g Glucose und 0.0411 g Xylose ist α : +0.30°. 15 ccm der Lösung verbrauchten 14.11 ccm $n/10$ -KMnO₄. Das ber. Reduktionsvermögen für 0.0296 Glucose und 0.0247 g Xylose entspricht 16.85 ccm $n/10$ -KMnO₄.

Obige Untersuchungen wurden von der „Ungarischen Akademie der Wissenschaften“ materiell unterstützt, wofür wir bestens danken.

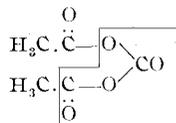
154. Otto Neunhoeffler und Peter Paschke: Über den Mechanismus der Ketonbildung aus Carbonsäuren.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 22. März 1939.)

Die Ketonbildung aus Carbonsäuren ist in den Lehrbüchern meist am Beispiel des Calciumacetats formuliert, und zwar in der Weise, daß dieses beim Erhitzen glatt in Aceton und Calciumcarbonat zerfällt.

Diese einfache Formulierung ist schon verschiedentlich als ergänzungsbedürftig empfunden worden. Bamberger¹⁾ glaubte, im Säureanhydrid eine Zwischenstufe gefunden zu haben. Die Annahme jedoch, daß ein Salz in Säureanhydrid und Metalloxyd zerfällt, ist an sich schon ziemlich unwahrscheinlich; auch experimentelle Erfahrungen sprechen eindeutig dagegen. So empfiehlt Drewsen²⁾ die Zersetzung eines Gemisches von Calcium- und Magnesiumacetat mit Hilfe von hoch überhitztem Wasserdampf, wodurch die Ausbeute gegenüber der gewöhnlichen trocknen Destillation gesteigert wird. Auch Krönig³⁾, der Acetate mit den verschiedensten basischen Bestandteilen der thermischen Zersetzung unterwarf, glaubt sowohl die alte Formulierung, wie diejenige Bambergers ablehnen zu müssen. Als wichtigstes Ergebnis seiner Arbeit bezeichnet er die Feststellung, daß Magnesiumacetat sich bei einer so niedrigen Temperatur zu Aceton, Magnesiumoxyd und freiem Kohlendioxyd umsetzen läßt, daß etwa gebildetes Magnesiumcarbonat noch nicht zerfallen könnte. Dadurch glaubt er, eine Formulierung, die die Bildung eines Carbonates fordert, sicher ausgeschlossen zu haben. Über die Ablehnung der früheren Formulierung geht jedoch Krönig nicht hinaus.

Um ein möglichst umfangreiches experimentelles Material verwerten zu können, ist die Frage zu stellen, ob man die technisch viel verwendete katalytische Zersetzung der Carbonsäure in Keton, Kohlendioxyd und Wasser dem gleichen Reaktionsschema einordnen kann, wie die thermische Zersetzung der Salze. Da meist basische Katalysatoren verwendet werden, ist



¹⁾ B. 43, 3517 [1910].

²⁾ Amer. Pat. 1385866 (C. 1921 IV, 911).

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 37, 667 [1924].