

2.0 ccm Wasser verrieben und mit Phenol-Chloroform (1:1) ins Rohr gefüllt, hatte ein V_8 von 6.4 ccm. Der Volumanteil des Kieselgels (V_K , d 2.3) war dann 0.65 ccm, der des Wassers (V_W) 2.0 ccm und der des organischen Lösungsmittels (V_L) als Differenz 3.75 ccm. Die experimentelle Bestimmung von R ergab für Alanin-Cu ($b = 5.0$ cm, $a = 7.5$ cm) 0.66, für *d,l*-Valin-Cu ($b = 4.0$, $a = 6.0$) 1.5. Aus (1) errechnet man für $R_{\text{Alanin-Cu}}$ 0.68, für $R_{\text{Valin-Cu}}$ 1.60.

Aus Gl. (1) kann man auch ausrechnen, daß sich 2 Substanzen mit Verteilungskoeffizienten von 0.1 und 0.01, wie sie z. B. dem Valin-Cu und Leucin-Cu im oben besprochenen System zukommen, in den R-Werten nur wenig unterscheiden (1.60 bzw. 1.70). Die unteren Fronten beider Cu-Salzzonen, die selbst etwa 1—2 cm breit sind, trennen sich auf einer Säule von 10 cm Länge nur um 0.6 cm. Um eine effektive Trennung zu erreichen, muß das λ der einen Komponente mindestens ~ 0.5 sein, wenn das der anderen kleiner als 0.1 ist. λ von Valin- und Prolin-Cu zwischen Wasser und Phenol-Benzol (1:5) = 0.5, während das von Leucin-Cu im selben System kleiner als 0.1 ist. Daher gelingt es aus der letzten Gruppe der obigen Reihe durch Anwendung eines Phenol-Benzol-Gemisches (1:5) Prolin- und Valin-Kupfer von den anderen quantitativ chromatographisch abzutrennen

Beispiele: 6.0 mg Leucin-Cu und 3.0 mg Valin-Cu in 0.4 ccm Phenol-Benzol (1:3) auf einer Säule von 2.0 g Kieselgel und 1.5 ccm phenolgesättigtes Wasser mit Phenol-Benzol (1:5) entwickelt.

1. Eluat verbr. 2.20 ccm 0.089-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1.25$ mg Cu, entspr. 6.3 mg Leucin-Cu.

2. Eluat (Phenol) verbr. 1.10 ccm 0.089-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.63$ mg Cu, entspr. 3.1 mg Valin-Cu.

6.0 mg Leucin-Cu und 3.0 mg Prolin-Cu, wie oben:

1. Eluat verbr. 2.10 ccm 0.089-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1.19$ mg Cu, entspr. 6.06 mg Leucin-Cu.

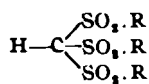
2. Eluat (Phenol) verbr. 1.15 ccm 0.089-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.66$ mg Cu, entspr. 3.02 mg Prolin-Cu.

Frl. H. Zimmer danken wir für die eifrige Mithilfe bei der vorliegenden Untersuchung.

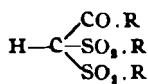
47. Horst Böhme und Harriet Fischer: Enolbestimmungsmethoden und ihre Gültigkeitsgrenzen bei sulfonylhaltigen Verbindungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. physikal. Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 11. Februar 1944.)

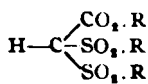
Wenn man ausgehend vom Trisulfonylmethan eine Reihe aufstellt, deren Glieder dadurch charakterisiert sind, daß die Sulfonylgruppen nach und nach



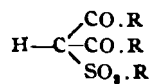
I.



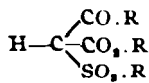
II.



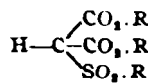
III.



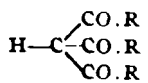
IV.



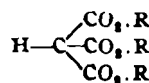
V.



VI.



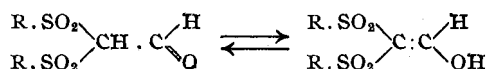
VII.



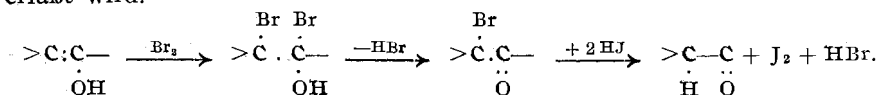
VIII.

durch Acyl- bzw. Carbonsäureestergruppen ersetzt sind, so sind von diesen Verbindungen seit längerer Zeit bekannt die Trisulfonylmethane (I)¹⁾, die Triacylmethane (VII)²⁾ und die Methantricarbonsäureester (VIII)³⁾. Verbindungen vom Typ IV⁴⁾ und V⁵⁾ sowie aliphatische Vertreter der Typen II⁶⁾, III⁷⁾ und VI⁸⁾ wurden kürzlich von uns beschrieben⁹⁾, womit die Möglichkeit zu einem Vergleich der Eigenschaften der Glieder dieser Reihe gegeben war.

Im Vordergrund des Interesses stand dabei die Frage, wie sich die Enolisierungsneigung beim Ersatz von Sulfonylgruppen durch Acyl- bzw. Carbonsäureestergruppen ändert, was gleichzeitig als Ergänzung des von F. Arndt und C. Martius¹⁰⁾ beigebrachten Materials und zur Nachprüfung der von ihnen aufgestellten Regeln von Wert schien. Man muß danach zwischen dem acidifizierenden und dem für die Enolisierung ausschlaggebenden elektromeren Effekt unterscheiden. Der letztgenannte ist null bei der andererseits besonders stark acidifizierend wirkenden Sulfonylgruppe; er steigt von der Carbonsäureester- über die Keton- zur Aldehydgruppe und soll nur im letzten Fall so stark werden können, daß hier auch ohne Bildung eines konjugierten Systems Enolisierung eintreten kann, z. B. wenn die der Aldehydgruppe benachbarte C—H-Bindung durch zwei Sulfonylgruppen besonders acidifiziert ist.



Zur experimentellen Enolbestimmung dienen vor allem drei Verfahren. An erster Stelle ist die Bromtitration nach K. H. Meyer zu nennen, die nach dem „direkten“¹¹⁾ oder „indirekten“¹²⁾ Verfahren durchgeführt werden kann. Diese beiden Modifikationen unterscheiden sich dadurch voneinander, daß in dem einen Fall die Lösung der zu bestimmenden Substanz in Alkohol direkt mit einer alkoholischen Bromlösung titriert wird, während bei der spezifischeren und für die Praxis wichtigeren „indirekten“ Methode die alkoholische Lösung der Substanz bei etwa -10° mit überschüssiger, alkoholischer Bromlösung versetzt wird, der Überschuß sofort durch β -Naphthol gebunden und das gebildete Bromketon durch Umsetzung mit Jodwasserstoff quantitativ erfaßt wird.



Das zweite Verfahren zur Feststellung einer Enolisierung ist die Umsetzung mit Diazomethan, die besonders in der Hand von F. Arndt und C. Martius¹⁰⁾ sich sehr fruchtbar erwiesen hat. Man kann dabei auf Grund

1) Vergl. H. Böhme u. R. Marx, B. **74**, 1667 [1941].

2) L. Claisen, A. **277**, 171 [1893].

3) M. Conrad u. M. Guthzeit, A. **214**, 32 [1882].

4) H. Böhme u. H. Fischer, B. **76**, 99 [1943].

5) H. Böhme u. H. Fischer, B. **76**, 92 [1943].

6) H. Böhme u. H. D. Huang, Arch. Pharmaz., im Druck.

7) H. Böhme u. H. D. Huang, Arch. Pharmaz., im Druck.

8) H. Böhme u. R. Marx, B. **74**, 1664 [1941].

9) Aromatische Vertreter der letztgenannten drei Verbindungstypen sind von F. Arndt u. C. Martius, A. **499**, 228 [1932], dargestellt worden.

10) A. **499**, 228 [1932].

11) A. **380**, 212 [1911].

12) B. **44**, 2718 [1911].

der gebildeten Reaktionsprodukte Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Verbindung ziehen, da hiermit der acide Wasserstoff im Augenblick seiner Loslösung gewissermaßen festgelegt wird. Man muß aber bei der Ausdeutung der dabei gewonnenen Ergebnisse mit Vorsicht vorgehen, da die Menge der gebildeten Reaktionsprodukte wesentlich von der Reaktionsgeschwindigkeit der tautomeren Formen abhängig ist und so auch beim Vorliegen nur geringer Mengen Enolform trotzdem überwiegend Enoläther gebildet werden kann. Außerdem muß man die gelegentlich auftretende, „indirekte Methylierung“¹³⁾ berücksichtigen, durch die auch nicht enolisierende Verbindungen quantitativ in Enoläther übergeführt werden können.

Die Eisenchlorid-Reaktion schließlich kann nur einen qualitativen Hinweis geben, da Art und Tiefe der entstehenden Färbung wesentlich von der Konstitution der untersuchten Verbindung abhängen. Bei sulfonylhaltigen Verbindungen beobachtet man im allgemeinen blaßrote bis rotbraune Töne, die oft nur mit Schwierigkeit wahrzunehmen sind. Neben diesen drei Verfahren stehen die anderen an Wichtigkeit zurück.

In einzelnen Fällen kann man noch die Kupfersalz-Bildung heranziehen, während die sonst vielfach angewandten, optischen Verfahren in den hier betrachteten Fällen bisher kaum benutzt wurden.

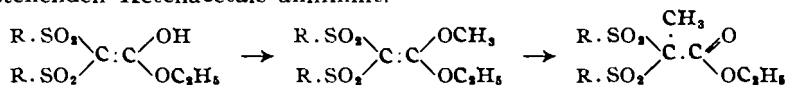
Wenn man nun die oben aufgeführten Verbindungstypen I—VIII mit Hilfe der genannten drei Verfahren untersucht, so ergibt sich folgendes Bild: Triacetylmethane (VII) können in vielen Fällen als Keto- und Enolform isoliert werden, das flüssige Triacetylmethan stellt praktisch die reine Enolform dar¹⁴⁾. Methantricarbonsäureester (VIII) sind praktisch reine Ketoformen¹⁵⁾. Diacetyl-methylsulfonyl-methan (IV) wurde als kristallisierte Enolform gewonnen, der kristallisierte Methylsulfonyl-malonester (VI) stellt die Ketoform dar, und der flüssige Methylsulfonyl-acetessigester (V) ist zu etwa $\frac{1}{8}$ enolisiert. Bei diesen Verbindungen stimmt also das Verhalten weitgehend mit dem überein, was nach den Regeln von Arndt und Martius zu erwarten ist. Untersucht man hingegen Acetyl-bis-methylsulfonylmethan (II), so erhält man hier in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schwache, aber deutliche Rotfärbung, mit Diazomethan unter lebhafter Reaktion Bildung des entsprechenden Enoläthers und bei der Meyerschen „indirekten“ Bromtitration Werte, die der Enolform entsprechen. Bei Bis-methylsulfonyl-essigester (III) erhält man mit Diazomethan das am Kohlenstoff methylierte Produkt, und mit Eisenchlorid ist keine Färbung wahrzunehmen; bei der Bromtitration erhält man hingegen nach dem „indirekten“ Verfahren wieder Werte, die auf die Enolform hinweisen. Beim Acetyl-bis-methylsulfonyl-methan und entsprechend auch beim Acetyl-bis-äthylsulfonyl-methan sprechen somit die Versuchsergebnisse zunächst im Gegensatz zur Auffassung von Arndt und Martius dafür, daß hier die Enolform vorliegt, daß also der elektromere Effekt des Ketoncarbonyls groß genug ist, um freiwillige Enolisierung zu bewirken. Unklar liegen die Verhältnisse hingegen beim Bis-methylsulfonyl- und Bis-äthylsulfonyl-essigester. Wenn man hier das Ergebnis der Bromtitration als Hauptbeweis ansehen will und diese Verbindungen somit als die

¹³⁾ F. Arndt u. C. Martius, l. c.; vergl. a. B. Eistert, *Angew. Chem.* **54**, 104 [1941].

¹⁴⁾ Vergl. H. Böhme u. H. Fischer, *B.* **76**, 106 [1943].

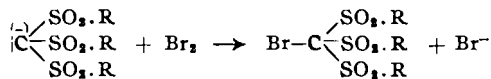
¹⁵⁾ K. H. Meyer, *B.* **45**, 2864 [1912].

Enolformen ansieht, so ist die mit Diazomethan am Kohlenstoff eintretende Methylierung nur zu verstehen, wenn man eine Umlagerung des intermediär entstehenden Ketenacetals annimmt.



Arndt und Martius haben nun bereits die Methylierung des entsprechend gebauten Bis-*p*-tolylsulfonyl-essigesters untersucht und hierbei diese Möglichkeit einwandfrei ausgeschlossen. Sie zeigten nämlich, daß bei der Umsetzung des Äthylesters mit Diazomethan ein anderes Reaktionsprodukt erhalten wird, als bei der entsprechenden Reaktion des Methyl-esters mit Diazoäthan. Wenn die Umsetzung aber über das Ketenacetal erfolgt wäre, so wäre dieses in beiden Fällen identisch gewesen, und man hätte infolgedessen bei beiden Reaktionen das gleiche Endprodukt isolieren müssen. Beim Bis-*p*-tolylsulfonyl-essigeste scheinen die Verhältnisse also ganz eindeutig zu liegen, besonders da er nach Arndt und Martius auch nicht mit Brom reagiert. Wir mußten aber feststellen, daß diese letzte Angabe nicht den Tatsachen entspricht, denn sowohl Methyl- als auch Äthylester nehmen in alkoholischer Lösung schnell Brom auf und geben bei der „direkten“ und „indirekten“ Bromtitration nach K. H. Meyer Werte, die der Enolform entsprechen. Wir haben daraufhin auch die oben genannte Umsetzung des Methyl- und Äthyl-esters mit Diazoäthan bzw. -methan nachgeprüft, fanden hier aber die Angaben von Arndt und Martius in vollem Umfang bestätigt. Da dieses Ergebnis aber beweisend für die Struktur der Ketoform ist, so folgt, daß die Bromtitration bei diesen Verbindungen zu falschen Schlußfolgerungen führt.

Die Annahme ist naheliegend, daß dieses Versagen mit dem stark sauren Charakter dieser Stoffe im Zusammenhang steht. Wir haben daraufhin geprüft, wie sich ein Trisulfonylmethan (I), und zwar Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methan¹⁾ unter den Bedingungen der Bromtitration verhält, und erhielten gleichfalls Werte, die einer völligen Enolisierung entsprachen. Hier ist aber gleichfalls auf Grund sonstiger chemischer Befunde kaum mit einer Enolisierung zu rechnen. Damit wird der Schluß nahegelegt, daß in diesen Fällen im hydroxylhaltigen Lösungsmittel eine Umsetzung zwischen Carbeniat-Ion und Brommolekül stattfindet.



Daß die Bromierung solcher Trisulfone im wäßrigen Medium relativ schnell erfolgt, ist bereits durch Untersuchungen von E. Samén¹⁶⁾ bekannt; dennoch war die Tatsache, daß sie schon unter den Bedingungen der „indirekten“ Meyerschen Titration (in alkoholischem Medium bei —70° innerhalb weniger Sekunden) erfolgt, verblüffend. Das entstehende Trisulfonylbrom-methan ist nun — bedingt durch die negativierende Wirkung der Sulfonylgruppen auf das mittelständige Kohlenstoffatom — durch den „positiven“ Charakter seines Halogens ausgezeichnet. Es oxydiert infolgedessen Jod-Ion zu Jod, ein Verhalten, das bei ähnlich gebauten Verbindungen bereits von E. Samén¹⁶⁾ festgestellt wurde.

¹⁶⁾ Ark. Kemi, Mineral., Geol., Ser. B. 12, Nr. 51 [1938].

Die Tatsache, daß Methylsulfon-bis-äthylsulfon-methan, bei dem nach allen bisherigen Erfahrungen nicht mit einer Enolisierung zu rechnen ist, genau wie die Bis-sulfonyl-essigester, bei denen das Vorliegen der Ketoform durch die Umsetzung mit Diazomethan einwandfrei bewiesen ist, bei der „indirekten“ Enoltitration nach K. H. Meyer Werte gibt, die einer völligen Enolisierung entsprechen, zeigt, daß dieses Verfahren bei derartigen, in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln weitgehend dissoziierten Stoffen nicht brauchbar ist. Hierdurch wird auch bei den Acyl-bis-alkylsulfonyl-methanen die Strukturbestimmung problematisch. Dem Ergebnis der Bromtitration dürfte hier ebenfalls keine entscheidende Bedeutung zukommen; das gleiche gilt für die Umsetzung mit Diazomethan, da der hierbei isolierte Enoläther auch aus der Ketoform durch „indirekte Methylierung“¹³⁾ entstanden sein könnte, sowie für die Eisenchloridreaktion, worauf im Zusammenhang mit der Beschreibung der praktischen Ausführung noch näher eingegangen wird. Ersetzt man in diesen Verbindungen den Acetyl- durch den Benzoylrest, so werden zwar bei der Enoltitration die der Enolform entsprechenden Werte und bei der Umsetzung mit Diazomethan die am Sauerstoff methylierte Verbindung erhalten, eine Eisenchlorid-Reaktion ist aber nicht wahrzunehmen. Es möge nun dahingestellt sein, ob dieses Verhalten nur durch die geringere Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol bedingt ist, oder ob hier tatsächlich die Ketoform vorliegt. Bei allen diesen Verbindungen sind also bisher eindeutige Aussagen über die Struktur nicht zu machen. Vielleicht gelingt dies mit Hilfe einer von uns geplanten optischen Untersuchung.

Beschreibung der Versuche.

Enoltitrationen.

Als Beispiele sollen hier die mit den Bis-*p*-tolylsulfonyl-essigsäureestern sowie Methylsulfonyl-bis-äthylsulfonyl-methan durchgeführten Bestimmungen wiedergegeben werden.

Bei den indirekten Bestimmungen wurden etwa 0.2 g Ester in 5 ccm Chloroform von -7° gelöst, 50 ccm absol. Alkohol von -7° hinzugefügt und nach der Meyerschen Vorschrift unter Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit titriert.

0.2213, 0.2003 g Äthylester: 6.8, 6.5 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ber. 11.2, 10.1 ccm.

0.1717, 0.1266 g Methylester: 6.5, 4.1 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ber. 9.0, 6.6 ccm.

Die auftretenden Abweichungen sind z. Tl. dadurch bedingt, daß die Ester sich in kaltem Chloroform nur langsam lösen und stets Teile ungelöst bleiben.

Bei den direkten Bromtitrationen wurden etwa 0.2 g Sbst. in 5 ccm Chloroform von -10° bis -15° gelöst, dazu 50 ccm absol. Alkohol von gleicher Temp. gegeben und mit n_{10} -Brom-Methanol-Lösung schnell titriert. Der Wirkungswert der Bromlösung wurde vor und nach der Titration ermittelt.

0.1860, 0.1925 g Äthylester: 9.0, 9.5 ccm n_{10} -Br.; ber. 9.4, 9.7 ccm.

0.1740, 0.1989 g Methylester: 9.0, 10.1 ccm n_{10} -Br. ber. 9.1, 10.4 ccm.

Methylsulfonyl-bis-äthylsulfonyl-methan ist in kaltem Chloroform nicht löslich. Hier wurden etwa 0.1 g unter Erwärmen in einem Gemisch von 10 ccm Chloroform und 50 ccm absol. Alkohol gelöst. Das Ganze wurde schnell auf -7° abgekühlt und sofort, d. h. vor dem Auskrystallisieren des Trisulfons, nach der Vorschrift der indirekten Enoltitration behandelt.

0.1234, 0.1193 g Sbst.: 8.1, 8.2 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ber. 8.9, 8.6 ccm.

Eisenchlorid-Reaktion.

Diese interessiert vor allem bei den Acyl-bis-alkylsulfonylemethanen. Es wurden je 0.2 g Subst. durch kurzes Erwärmen¹⁷⁾ in 1 ccm absol. Alkohol gelöst. Nach einigen Min. wurde die nicht völlig abgekühlte Lösung mit 0.5 ccm einer Eisenchloridlösung versetzt, die durch Verdünnen von 1 ccm einer frisch bereiteten, 50-proz. wäßr. Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 9 ccm absol. Alkohol gewonnen war. Die Beobachtung erfolgte in der Aufsicht in Reagensgläsern von 7 mm Durchmesser durch Vergleich mit einer Blindprobe.

48. Georg Jayme und Martin Sätre: Über die Oxydation des Xylans mit Perjodsäure, II. Mittel.: Hydrolyse des oxydierten Xylans.

[Aus d. Institut für Cellulosechemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 10. Januar 1944.)

In der vorangegangenen I. Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die günstige Wirkung gepuffertter Perjodsäure bei der Oxydation des Xylans, die zu wesentlich höheren Ausbeuten an als Methylglyoxal bestimmtem Glycerinaldehyd aus den Oxydationsprodukten führt als die nicht gepufferte Säure. Die Erklärung hierfür ist die, daß in der gepufferten Lösung die Hydrolyse des Xylans zurückgedrängt wird und somit unerwünschte Nebenreaktionen, die an den neu gebildeten Endgruppen einsetzen, zu einem wesentlich geringeren Grade statthaben. Anschließend soll jetzt über die Ergebnisse der Hydrolyse des auf diese Weise oxydierten Xylans berichtet werden, die zu *d*-Glycerinaldehyd und Glyoxal führen muß (vergl. Formel IV der I. Mittel.).

Zunächst wurde versucht, über den durch die Reaktion bewirkten Oxydationsgrad des Xylans Aufschluß zu erlangen. Wir verstehen hierunter den Anteil der Xyloseanhydridreste, in denen die Glykospaltung eingetreten ist, bezogen auf die ursprünglich vorhandene Zahl. Über die Höhe des Oxydationsgrades gibt schon der Verbrauch an Überjodsäure einen guten Anhaltspunkt. Da aber stets eine gewisse Anzahl von Endgruppen vorhanden ist und diese mehr Oxydationsmittel verbrauchen als die anderen innerhalb der Kette liegenden Xyloseanhydridreste, läßt sich aus dem Verbrauch an Überjodsäure der Oxydationsgrad nicht mit Sicherheit berechnen. Dies wäre nur möglich, wenn sich die Kettenlänge des Xylans sehr genau bestimmen ließe und während der Oxydation die Hydrolyse quantitativ ausgeschlossen werden könnte. Die Versuche ergaben im allgemeinen, daß der Verbrauch an Perjodsäure immer die Theorie etwas überstieg, was zwangsläufig auf einen hohen Oxydationsgrad hindeutet.

¹⁷⁾ Das Erwärmen ist wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen in Alkohol nicht zu vermeiden. Man kann somit streng genommen aus diesen Versuchen keinen Schluß auf die Struktur der festen Stoffe ziehen, wohl aber darin einen Hinweis darauf sehen, daß die Verbindung in der durch Erwärmen hergestellten, alkohol. Lösung z. Tl. enolisiert ist. Dies steht aber mit den Regeln von Arndt und Martius nicht in Übereinstimmung.

¹⁾ G. Jayme u. M. Sätre, B. **75**, 1840 [1942].