

Zur Kenntnis des Dioxyacetons.

Von

E. Waldmann und V. Prey.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 21. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Dioxyaceton wird so gut wie ausschließlich auf biochemischem Wege durch Vergärung von Glycerin mittels verschiedener Mikroorganismen hergestellt¹, da eine einfache und ergiebige präparative Methode zu seiner Herstellung bisher nicht bekannt ist.

Wohl ist die Darstellung von Dioxyaceton durch Oxydation von Glycerin mehrfach beschrieben worden, die Ausbeute ist aber gering und die Isolierung aus dem Reaktionsgemisch umständlich². *Piloty*³ hat Dioxyaceton aus Dioxyacetonoxim, das er selbst auf umständliche Weise mit mäßiger Ausbeute herstellte, durch Einwirkung von Brom und Soda gebildet.

Die außerordentliche Empfindlichkeit des Dioxyacetons gegen saure und alkalische Mittel, durch die es entweder verharzt oder zu Methylglyoxal umgeformt wird, bedingt auch, daß der Versuch, Dioxyaceton aus seinen Estern oder Äthern in Freiheit zu setzen, eine ungemein verlustreiche Operation vorstellt. So haben *H. O. L. Fischer* und Mitarbeiter⁴ beim Verseifen des Dioxyacetonmonoacetats mit Bariumkarbonat das Dioxyaceton nur in schlechter Ausbeute erhalten. *Macovsky*⁵ hat bei der Oxydation des α, α' -Dimethyläthers des Glycerins mit Chromschwefelsäure nur Methylglyoxal festgestellt.

Wir haben in einer Reihe von Versuchen die Umsetzung des symm. Dichloracetons mit verschiedenen Mitteln, die allenfalls zu Dioxyaceton

¹ *G. Bertrand*, C. r. Acad. Sci. Paris **126**, 842, 984 (1898) u. a.

² *E. Fischer* und *J. Tafel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 3385 (1887). — *A. Wohl* und *C. Neuberg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3098 (1900).

³ *O. Piloty*, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 3164 (1897).

⁴ *H. O. L. Fischer* und Mitarbeiter, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1732 (1930).

⁵ *E. Macovsky*, Bull. Soc. chim. France (3) **51**, 1306 (1932).

hätten führen können, abgetastet. So wurde Dichloraceton in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung mit neutralen bis schwach basischen Stoffen, wie Bleioxyd, Bleihydroxyd, Calciumkarbonat, Bleikarbonat, Mangankarbonat, Kupferoxydul, einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es trat zwar in wechselndem Umfang Reaktion ein unter Bildung von Metallchlorid, gleichzeitig bildeten sich auch braune, zum Teil wasserunlösliche Stoffe aus offenbar zwischendurch gebildetem Dioxyaceton, und zwar um so mehr, je basischer der Reaktionspartner des Dichloracetons war; andere Stoffe, wie prim. Natriumphosphat, Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd oder Bleinitrat, erteilten der Lösung im Verlauf der Umsetzung mit dem Dichloraceton durch Hydrolyse saure Reaktion. Die Folge war, daß sich, soweit die Umsetzung eingetreten war, erhebliche Mengen von Methylglyoxal gebildet hatten, die mit m-Nitrobenzhydrazid nachgewiesen werden konnten. Nennenswerte Mengen von Dioxyaceton konnten in keinem Falle einwandfrei erfaßt werden.

Ein wenig besser verläuft die Umsetzung des Dichloracetons mit einer wäßrigen Lösung von Natriumformiat, wobei neben reichlichen Mengen von braunem Kondensationsprodukt aus dem intermediär entstandenen Dioxyacetonformiat durch Hydrolyse freies Dioxyaceton entstand.

Im weiteren Verlauf haben wir auch die Herstellung einiger Äther und Ester des Dioxyacetons studiert, in der Absicht, durch eine milde Hydrolyse in guter Ausbeute zu Dioxyaceton zu gelangen.

K. Hayns und *W. Stein*⁶ haben fein gepulvertes α, α' -Dibenzoylglycerin mit Chromsäure in Eisessiglösung zum 1,3-Dibenzoyldioxyaceton oxydiert, wobei sich dieses Präparat mit einem von *P. van Romburgh*⁷ aus α, α' -Dichloraceton und Kaliumbenzoat hergestellten als identisch erwies. Dioxyaceton wurde aber aus seinem Benzoat nicht isoliert. Übrigens gelang es uns bei der Herstellung des α, α' -Dibenzoylglycerins nach den Angaben von *Grün* sowie von *Lipp* und *Miller*⁸ nicht, wie *Hayns* und *Stein* zu einem festen Produkt zu gelangen; wir erhielten stets im Einklang mit den Angaben der vorhin genannten älteren Autoren ein öliges Reaktionsprodukt; die von uns dargestellten festen Ester erwiesen sich immer als Tribenzoat.

Mit wesentlich besserem Erfolg gelang uns die Darstellung des Diacetyldioxyacetons, und zwar durch ganz kurzes (ungefähr 7 Min. langes) Kochen eines Gemisches von symm. Dichloraceton mit wasserfreiem Natriumacetat, Eisessig und Essigsäureanhydrid, wobei kleine Zusätze von Kupferacetat die Umsetzung etwas beschleunigten. Neben

⁶ Liebigs Ann. Chem. 558, 201 (1947).

⁷ Chem. Zbl. 1924 I, 159.

⁸ *A. Grün*, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 3698 (1912); *A. Lipp* und *P. Miller*, J. prakt. Chem., NF. 88, 372 (1913).

nicht unerheblichen Mengen von braunen Schmierem konnten schließlich 47% d. Th. an Dioxyacetondiacetat erhalten werden. Sie erwiesen sich als identisch mit der von *H. O. L. Fischer* und *Feldmann*⁹ aus Dioxyaceton und Essigsäureanhydrid erhaltenen Verbindung. Dieses Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als *K. Hess* und *H. Fink*¹⁰ unter ähnlichen Bedingungen, jedoch ohne Kupferacetat und einem kleineren Natriumacetatüberschuß bei 20 Min. langem Kochen des Gemisches im wesentlichen nur ein Chloratom umsetzen konnten.

Versuche, das Diacetyldioxyaceton aus α, α' -Diacetylgerin durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig unter den von *Hayns* und *Stein*⁶ angegebenen Bedingungen zu erhalten, ergaben ein öliges Diacetat, das zwar auch *Fehlingsche* Lösung reduzierte, aber nicht zum Kristallisieren zu bringen war, — ein Zeichen der Uneinheitlichkeit des angewandten Diacetylgerins.

Versuche, die Ester des Dioxyacetons schonend zu Dioxyaceton aufzuspalten, verliefen negativ: Entweder trat, wenn im schwach alkalischen Bereich gearbeitet wurde, vorzugsweise starke Selbstkondensation des Dioxyacetons unter Bildung von braunen höhermolekularen Stoffen ein, im sauren Bereich entstand dagegen überwiegend Methylglyoxal. Selbst längeres Erhitzen einer wäßrigen Lösung von Dioxyacetondiacetat im Quarzkölbchen ohne jeden Zusatz führte zu Methylglyoxal; im gewöhnlichen Glasgefäß trat außerdem noch stärkere Verfärbung der Lösung ein.

Von den Äthern des Dioxyacetons wurde zuerst der 1,3-Ditrityläther des Dioxyacetons untersucht. Er wurde durch Oxydation des Ditritylgerins, das nach *Helperich*, *Speidel* und *Toeldte*¹¹ hergestellt worden war, durch Oxydation nach *Hayns* und *Stein*⁶ gebildet. Diese letztgenannten Autoren stellten fest, daß die Verbindung nach dem Hydrolysieren in heißer verd. Schwefelsäure *Fehlingsche* Lösung reduziert. Wir konnten dagegen beobachten, daß das nach dem Kochen mit verd. Schwefelsäure erhaltene Produkt eine kräftige Jodoformreaktion gibt, was auf die Bildung von Methylglyoxal hinweist. Auch bei der hydrierenden Spaltung des Ditrityläthers, die bei 50° und mäßigem Wasserstoffüberdruck mit einem Palladium-Bariumsulfat-Katalysator langsam während 26 Stdn. eintrat, wurde praktisch nur Methylglyoxal neben Triphenylmethan nachgewiesen.

Der α, α' -Dibenzyläther des Dioxyacetons wurde aus α, α' -Glycerindibenzyläther, nach *S. Danilow*¹² durch Oxydation mit Chromsäure nach *Hayns* und *Stein*⁶ gebildet. Die hydrierende Spaltung dieser Verbindung

⁹ Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 854 (1929).

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 2004 (1916).

¹¹ Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 769 (1923).

¹² Rev. gén. Matières plast. **10**, 364 (1934).

gelang wesentlich rascher als die des Trityläthers und führte bei der Aufarbeitung schließlich zu einem Sirup, der *Fehlingsche* Lösung noch in der Kälte kräftig reduziert.

Schienen sohin die Aussichten, Dioxyaceton auf einem einfachen präparativen Wege in guter Ausbeute herzustellen, sehr gering zu sein, so führte uns schließlich die Beobachtung, daß auch symm. Dichloraceton kräftig *Fehlingsche* Lösung reduziert, ans Ziel. Offenbar mußte sich das Dichloraceton sehr rasch mit der Lauge der *Fehlingschen* Lösung zu Dioxyaceton umsetzen und dieses trotz der starken Lauge einige, wenn auch nur kurze Zeit existent sein, um reduzierende Wirkung ausüben zu können.

Wir verfahren nun so, daß wir eine wäßrig-alkoholische Lösung von Dichloraceton mit überschüssiger Natronlauge unter Rühren und starker Kühlung versetzten und schon nach einigen Minuten die überschüssige Natronlauge mit Salzsäure neutralisierten. Die neutrale Lösung wurde im Vakuum eingedampft und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol hinterließ nach dem Verdampfen einen kaum gefärbten Sirup, dessen Gehaltsbestimmung eine Ausbeute von 76% d. Th. an Dioxyaceton bezogen auf eingesetztes Dichloraceton ergaben. Die Benzoylierung einer Probe des rohen Dioxyacetons nach *H. O. L. Fischer*¹³ lieferte das bereits bekannte Dibenzoat des Dioxyacetons. Eine Prüfung auf Glycerinaldehyd nach *Wohl* und *Neuberg*² mit Phloroglucin verlief negativ. Das über die Bisulfitverbindung gereinigte Dioxyaceton erstarrte bei der Vakuumdestillation in der Vorlage zu den bekannten eisblumenartigen Kristallen¹³. Versuche, das rohe Dioxyaceton unter Umgehung der Bisulfitverbindung zu reinigen, sind im Gange.

Experimenteller Teil.

1. *Diacetyldioxyaceton durch Umsatz von symm. Dichloraceton mit Na-Acetat.* In einem 250-ccm-Schliffkolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter wurden 44 g wasserfr. Na-Acetat, 0,4 g Cu-Acetat, 12 g Essigsäureanhydrid und 24 g Eisessig zusammengeschmolzen und in die abgekühlte Schmelze 24 g Dichloraceton, in 20 g Eisessig gelöst, unter gutem Rühren eingetragen. Sodann wurde in einem auf 150° vorgeheizten Ölbad unter weiterem Rühren zum Sieden erhitzt und darin 7 Min. belassen. Nach dieser Zeit wurde durch Entfernung des Ölbad für rasche Abkühlung gesorgt. Der breiartige Rückstand wurde mit Äther mehrmals ausgezogen, von den Salzkrusten abgenutscht und diese mit Äther noch nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand bei 12 Torr im Vak. destilliert. Als Hauptfraktion wurde bei 45 bis 140° ein Destillat von 14,7 g erhalten, das nach dem Umkristallisieren einen Schmp. von 46° aufwies.

2. *Versuche zur Darstellung des Diacetyldioxyacetons durch Oxydation von α, α' -Diacetylglycerin.* Das α, α' -Diacetylglycerin wurde nach verschie-

¹³ *H. O. L. Fischer* und *C. Taube*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 479 (1927).

denen Methoden hergestellt¹⁴: Einerseits aus Glycerin und Eisessig, andererseits aus α, α' -Glycerindichlorhydrin und Na-Acetat. Es wurden folgende einheitlich scheinende Produkte gewonnen:

a) Sdp.₁₀: 145 bis 146°, $n_D^{20} = 1,44456$, $d_{20} = 1,1874$, Vsz. 641 (theor. 636).

b) Sdp.₁₂: 147 bis 149°, $n_D^{20} = 1,43883$, $d_{18} = 1,1777$, Vsz. 628 (theor. 636).

8,8 g Diacetylgerin „a“ wurden in 160 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 4,0 g CrO₃ 24 Stdn. stehen gelassen, dann der Eisessig im Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther abdestilliert und sodann der Rückstand im Vak. weiterdestilliert. Die Hauptfraktion war bei 10 Torr von 45 bis 140° = 5,5 g (61,3% d. Th.). Sie reduzierte stark *Fehlingsche* Lösung, kristallisierte aber nicht, auch nicht nach dem Impfen mit Diacetyldioxyacezonkristallen. Ein unter gleichen Bedingungen mit Produkt „b“ durchgeführter Versuch verlief ähnlich. Das Nichtkristallisieren zeigt, daß das eingesetzte α, α' -Diacetylgerin nicht einheitlich war.

Verseifung des Diacetyldioxyacetons. 7 g Diacetyldioxyacetone (Schmp. 44°) wurden in einem Quarzkölbehen mit 70 ccm dest. H₂O 32 Stdn. auf 95° erhitzt. Bei kürzerer Erhitzungsdauer ist ein Teil des Esters noch unverändert geblieben. Die wäsr. Lösung reduzierte stark *Fehlingsche* Lösung und war lichtbraun gefärbt. Der Eindampfrückstand betrug 3,5 g und ergab bei der quantitativen Bestimmung mit Hilfe von m-Nitrobenzhydrazid¹⁵ einen Gehalt von 1,6 g Methylglyoxal, das sind 44,7% Methylglyoxal, bezogen auf eingesetztes Diacetyldioxyacetone.

Bei in Glasgefäßen durchgeführten Spaltungsversuchen liegen die Verhältnisse noch schlechter.

1,3-Ditrityl-dioxyacetone. a) 1,3-Ditritylgerin¹¹: 3 g Glycerin frisch, destilliert wurden in 50 ccm Pyridin, wasserfrei, gelöst und mit 27 g Tritylchlorid versetzt. Nach 24 Stdn. Stehen wurde in Wasser gegossen, das ausgefallene Produkt in Äther aufgenommen, mit Wasser, verd. H₂SO₄, Na-Karbonat und wieder Wasser gewaschen und mit Na-Sulfat getrocknet. Der Äther wurde teilweise abdestilliert bis Kristallisation eintrat, sodann abgekühlt, wobei das Bis-tritylgerin auskristallisierte. Ausbeute 10,2 g (54% d. Th.), Schmp. 178°.

b) Oxydation des Ditritylgerins⁶: 5,6 g Ditritylgerin wurden in zirka 30 ccm Benzol gelöst, mit 160 ccm Eisessig und 0,8 g CrO₃, die in etwas H₂O und Eisessig gelöst waren, zugesetzt. Nach 24 Stdn. Stehen wurde der Eisessig im Vak. abdestilliert, der Rückstand in wenig Eisessig gelöst und in H₂O gegossen. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, dieser gewaschen, mit Na-Sulfat getrocknet und soweit abdestilliert, bis eine Probe beim Abkühlen kristallisierte. Ausbeute 3,6 g (64,3% d. Th.). Schmp. 136° (Lit. 136°).

Das Ditrityl-dioxyacetone zeigte nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure keine *Fehlingsche* Reaktion, wohl aber eine starke Jodoformreaktion (Methylglyoxal, wohl durch Umlagerung des zuerst gebildeten Dioxyacetons).

Hydrierende Spaltung des Ditrityl-dioxyacetons. 2,88 g ($\frac{1}{250}$ Mol) Ditrityl-dioxyacetone wurden in 50 ccm Aceton gelöst und bei 50° in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat-Katalysator (5%ig) durch 26 Stdn. hydriert. Die

¹⁴ R. Wegscheider und F. Zmerzlikar, Mh. Chem. **34**, 1066 (1913). — E. Seelig, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3471 (1891).

¹⁵ H. A. Spoeher und H. H. Strain, J. biol. Chemistry **89**, 503 (1930).

Wasserstoffaufnahme verlief langsam. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde von Aceton abdestilliert, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther abgedampft, Rückstand 1,3 g, Schmp. 90° (Schmp. des Triphenylmethans 93°). In der wäßr. Lösung konnten durch Fällung mit *m*-Nitrobenzhydrazid 0,1 g (23% d. Th.) an Methylglyoxal nachgewiesen werden.

Dibenzylidioxyacetone. a) α, α' -Glycerindibenzyläther: Der Äther wurde nach der Vorschrift von *S. Danilow*¹² aus Glycerin, festem Ätznatron und Benzylchlorid mit einer Ausbeute von 22 bis 27% hergestellt.

Eigene Konstanten:	Literatur:
Sdp. ₂ = 195 bis 206° (Hauptanteil 198 bis 199)	Sdp. ₂₋₃ = 198 bis 204° ¹⁶
$n_D^{20} = 1,55269$	$n_D^{20} = 1,55039$ ¹²
$d_{20} = 1,1107$	$d_{20} = 1,106$ ¹²

b) *Oxydation des Dibenzyläthers*. 10,8 g Dibenzylglycerinäther wurden in 160 ccm Eisessig gelöst, mit 1,6 g CrO₃, die in etwas H₂O und Eisessig gelöst waren, versetzt. Nach 24 Stdn. Stehen wurde der Eisessig im Vak. abdestilliert, der Rückstand in H₂O aufgenommen, mehrmals ausgeäthert, mit Sodalösung gewaschen, mit Na-Sulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Aus 2 Ansätzen gingen bei 0,5 Torr 18,8 g rohes Dibenzylidioxyacetone über. $d_{20} = 1,1058$, $n_D^{20} = 1,55446$.

Spaltung des Dibenzylidioxyacetons. In Anlehnung an eine Vorschrift¹⁷ zur hydrierenden Spaltung von Benzyläthern wurden 10,8 g Dibenzylidioxyacetone in 50 ccm Alkohol gelöst und bei Gegenwart von 1 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator (5%ig) bei mäßigem Wasserstoffüberdruck 11 Stdn. bei Zimmertemp. hydriert. Nach Aufnahme der theor. Wasserstoffmenge wurde vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol verdampft und der Rückstand in H₂O aufgenommen. Im Vak. eingedampft, hinterblieben 3,5 g eines Sirups, der *Fehlingsche* Lösung reduzierte.

Herstellung von Dioxyacetone aus symm. Dichloracetone und Na-Lauge. 10 g Dichloracetone wurden in 100 ccm Alkohol und ebensoviel H₂O gelöst und auf -22° C abgekühlt. Unter gutem Rühren wurde ziemlich rasch eine Lösung von 15 g Ätznatron in 70 ccm H₂O, die gleichfalls gut gekühlt war, zugesetzt. Die Temperatur stieg dabei auf +5°. Nach 1½ Min. (wobei der Cl-Umsatz 80 bis 90% war) wurden 21,5 ccm konz. Salzsäure, die mit dem gleichen Volumen H₂O verdünnt und gut gekühlt war, zugesetzt. Die nunmehr sauer reagierende Mischung wurde sofort genau auf pH 7 eingestellt, die Lösung zur Entfernung kleiner Mengen Methylglyoxals und des unverändert gebliebenen Dichloracetons mit Äther 6- bis 7mal ausgeschüttelt, bis eine Probeausschüttelung mit Äther darin keine *Fehlingsche* Lösung reduzierende Substanz anzeigte. Die wäßr. Lösung wurde sodann im Vak. bei 37° eingedampft, der Rückstand in abs. Alkohol aufgenommen, mit Äther (40 ccm auf 150 ccm alkohol. Lösung) gefällt, von der entstandenen Trübung filtriert und nochmals bei 37° im Vak. zu einem Sirup eingedickt. Der Dioxyacetongehalt des Sirups wurde nach *Bertrand*¹⁸ bestimmt. Die Ausbeute aus drei wie oben durchgeführten Versuchen ergab zusammen 16,5 g Sirup mit einem Gehalt an 13 g Dioxyacetone. Die Ausbeute, auf

¹⁶ *A. Fairbourne* und Mitarbeiter, *J. chem. Soc. London* **1931**, 445.

¹⁷ *J. Heer, J. R. Billeter* und *K. Miescher*, *Helv. chim. Acta* **28**, 990 (1945).

¹⁸ *A. J. Virtanen* und *B. Bärlund*, *Biochem. Z.* **169**, 169 (1926).

eingesetztes Dichloraceton bezogen, war 75,9% d. Th. In anderen ähnlichen Versuchen war die Ausbeute bis auf 80,8% d. Th. gestiegen.

Für die weitere Reinigung¹⁹ wurden die erwähnten 16,5 g Rohdioxyaceton mit einer heißen konz. Lösung von 15,06 g Natriumbisulfit versetzt und $\frac{1}{2}$ Std. stehen gelassen, dann auf -10° gekühlt und im Vakuumexsikkator etwa 24 Stdn. belassen. Die ausfallende Kristallmasse wurde abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Dann wurde in wenig heißem Wasser gelöst, 6,6 g konz. Schwefelsäure in Form einer 15%igen Lösung zugesetzt und im Wasserbad bei 50° solange Stickstoff durchgeleitet, bis kein SO_2 -Geruch mehr wahrnehmbar war. Es wurde dann mit 2 n NaOH neutralisiert und im Vak. bei 37° konzentriert, bis sich Na_2SO_4 abzuscheiden begann. Sodann wurde Alkohol zugegeben, vom anorg. Rückstand abfiltriert und wieder im Vak. bei 37° eingedickt. Nunmehr neuerlich in Alkohol aufgenommen, mit Äther versetzt, die entstehende Trübung mit etwas Aktivkohle entfernt, filtriert und neuerlich bei 37° im Vak. eingedickt. Der entstandene Sirup von 10,95 g wurde mehrere Tage im Vakuumexsikkator bei -10° belassen, zeigte aber noch keine Neigung zum Kristallisieren. Der Gehalt des Sirups an Dioxyaceton, nach *Bertrand*¹⁸ bestimmt, betrug 93,5%, das ist 10,26 g Dioxyaceton, was einer Ausbeute von 59,9% d. Th. auf Dichloraceton bezogen entspricht.

5 g des gereinigten Dioxyacetons wurden aus einem Säbelkolben bei 0,3 bis 0,4 Torr im Ölbad von 125 bis 130° destilliert. Das Destillat erstarrte in der Vorlage unter Wasserkühlung zu einer eisblumenartigen Masse, die zwischen 65 bis $72,5^{\circ}$ schmolz (Literatur 65 bis 71°).

0,4 g davon wurden in 5 ccm Pyridin mit 1,4 g Benzoylchlorid versetzt, $\frac{1}{2}$ Std. stehen gelassen, in Wasser gegossen und das entstandene Dibenzoat abfiltriert und gewaschen. Die Ausbeute war fast theoretisch. Schmp. 121° , der Mischschmp. mit einem nach *van Romburgh*⁷ hergestellten Dibenzoat ergab $120,5^{\circ}$.

¹⁹ *A. J. Virtanen* und *M. Nordlund*, *Biochem. J.* **27**, 442 (1933).