

Farblose Krystalle, löslich in Chloroform, heißem Äther und Alkohol, schwerlöslich in Wasser. Mit überschüssiger Diazomethanlösung erfolgte kaum wahrnehmbare Reaktion, wobei die Verbindung allmählich in Lösung ging; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine zähflüssige, nicht krystallin erstarrende Masse. Beim Schütteln einer Lösung von Methylsulfonyl-benzoyl-essigester in Chloroform mit konz. Kupferacetatlösung wurde kein chloroformlösliches Kupfersalz gebildet.

5.293 mg Sbst.: 10.335 mg CO₂, 2.510 mg H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 0.1738 g BaSO₄, C₁₂H₁₄O₅S. Ber. C 53.33, H 5.19, S 11.85. Gef. C 53.3, H 5.3, S 11.9.

Acidimetrische Titration: 0.1081 g Sbst.: verbr. 4.05 ccm n/10-alkohol. Kalilauge (Phenolphthalein). Ber. 4.00 ccm.

Enoltitration: 0.1199 g Sbst. wurden in 5 ccm Chloroform von —7° gelöst, 50 ccm Alkohol von —7° hinzugefügt und nach der indirekten Methode von K. H. Meyer titriert. Verbr. 0.3 ccm n/10-Na₂S₂O₃ (= 3% Enol).

Wurde in Abweichung von dem Meyerschen Verfahren nach Zugabe der Bromlösung 3 Min. bei —7° stehen gelassen, so wurden bei einer Einwaage von 0.0880 g Sbst. 2.00 ccm n/10-Na₂S₂O₃ (= 19% Enol) verbraucht.

Hydrolyse: 1) 0.2173 g Sbst. wurden 1 Stde. unter Rückfluß mit Wasser erhitzt, wobei völlige Lösung eintrat. Dann wurde mit n/10-KOH gegen Phenolphthalein titriert. Verbr. 8.03 ccm, ber. 8.05.

2) 1.5 g Sbst. wurden mit 100 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten fielen farblose Krystalle aus, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (121°) als Benzoesäure erkannt wurden. Die wäßr. Lösung wurde ausgeäthert, der Äther mehrmals mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und nach dem Trocknen über Calciumchlorid abgedunstet. Das hinterbliebene, farblose Öl wurde zur Verseifung mit 20 ccm n/5-Ba(OH)₂-Lösung 1 Stde. im Sieden belassen, mit 20 ccm n/5-H₂SO₄ versetzt, vom abgeschiedenen BaSO₄ abfiltriert, und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand bildete eine krystalline Masse, die aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert wurde und sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (115°) als Methylsulfonyl-essigsäure erwies.

13. Horst Böhme und Harriet Fischer:

Über die Umsetzungsprodukte von Methansulfochlorid mit den Natriumverbindungen von β -Diketonen.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1942.)

Nachdem in der voranstehenden Abhandlung gezeigt worden war, daß durch Einwirkung von Methansulfochlorid auf die Natriumverbindungen von β -Ketosäureestern die durch Substitution am Kohlenstoff entstandenen Methylsulfonyl-acyl-essigester dargestellt werden können, war es nahelegend, auch die entsprechende Umsetzung mit β -Diketonen zu untersuchen. Es war hierbei nach den bisherigen Erfahrungen mit der Bildung von Alkylsulfonyl-diacyl-methanen R.SO₂.CH(CO.R)₂ zu rechnen, Verbindungen aus einer Klasse, von der man bisher kaum Vertreter kennt.

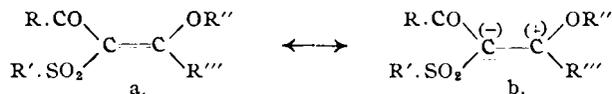
Durch Umsetzung von Methansulfochlorid mit der Natriumverbindung des Acetylacetons ließ sich das erwartete Methylsulfonyl-diacetyl-methan darstellen, das nach dem Umkrystallisieren und Destillieren im Hochvakuum bei 65° schmolz und sich gegen Phenolphthalein scharf als einbasische Säure titrieren ließ. Die Verbindung reagierte lebhaft

mit Diazomethan unter Bildung eines flüssigen Reaktionsproduktes und gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. Durch Umsetzung mit Kupferacetat konnte ein gut kristallisiertes Kupfersalz dargestellt werden, aus dem durch Zersetzen mit Säure die Verbindung zurück-erhalten wurde. Die „indirekte“ Enoltitration nach K. H. Meyer ergab bei -7° eine sofortige Bromaddition von etwa 20% der für die Enolform theoretisch erforderlichen Menge, während nach 3 Min. etwa 70% aufgenommen waren. Hier deuten somit alle Ergebnisse darauf hin, daß die Verbindung in der Enolform (I) vorliegt. Daß keine vollständige Bromaddition erfolgt, kann durch die in der voranstehenden Abhandlung diskutierte Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch negativierende Substituenten erklärt werden, besonders wohl durch die an der Doppelbindung befindliche Sulfo-Gruppe.

Methylsulfonyl-diacetyl-methan wird leicht hydrolysiert und geht beim Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung einer Acetylgruppe in das bereits beschriebene Methylsulfonyl-aceton (II) über, wie durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat sichergestellt wurde.

Durch Umsetzung von Methansulfochlorid mit Natrium-benzoyl-aceton konnte weiter Methylsulfonyl-acetyl-benzoyl-methan isoliert werden, das nach Reinigung über das Natriumsalz, Umkrystallisieren aus Äther und Hochvakuumdestillation bei 75° schmolz. Auch diese Verbindung scheint in der Enolform vorzuliegen. Augenblicklich wurden bei -7° etwa 20% der berechneten Brommenge addiert, nach 3 Min. etwa 90%. Es war ferner eine deutliche Eisenchloridreaktion, sowie Bildung eines Kupfersalzes wahrzunehmen. Mit Diazomethan trat lebhafte Umsetzung ein, und es konnte ein kristallisierter Methyläther vom Schmp. 136° isoliert werden.

Methylsulfonyl-acetyl-benzoyl-methan wurde nun noch näher untersucht, um festzustellen, ob bei ihm Enolisierung zur Acetyl- oder Benzoylgruppe eingetreten ist und ob ihm also die Formel III oder IV zukommt. Die Verbindung ließ sich aber weder katalytisch hydrieren, noch durch Ozon spalten, noch durch Phthalmonopersäure oxydieren. Dieses Verhalten scheint zunächst gegen die angenommene Enolstruktur zu sprechen. Doch wurde genau das gleiche Verhalten auch bei der durch Methylierung mit Diazomethan gewonnenen Verbindung festgestellt, deren Struktur als Enoläther durch eine Methoxyl-Bestimmung eindeutig festgelegt war. Die Doppelbindung dieser Enolformen scheint also gegen die angewandten Reagenzien relativ reaktionsträge zu sein. Vielleicht ist dieses Verhalten darauf zurückzuführen, daß die Struktur der Doppelbindung durch die induktive Wirkung der mit ihr verbundenen Gruppen weitgehend im Sinne der polaren Grenzstruktur b verschoben ist.



Es war darüber hinaus aber überhaupt fraglich, ob bei Methylsulfonyl-acetyl-benzoyl-methan selbst das Wasserstoffatom einer bestimmten Carbonylgruppe zugeordnet werden kann, da bei allen diesen β -Diketonen durch Bildung von Wasserstoffbrücken Mesomerie möglich sein dürfte¹⁾.

Methylsulfonyl-acetyl-benzoyl-methan ist nicht sehr beständig und zersetzt sich, besonders in unreinem Zustand, unter Abspaltung des Acetyl-

¹⁾ Vergl. B. Eistert, *Tautomerie u. Mesomerie*, Stuttgart 1938; E. Müller, *Neuere Anschauungen d. organ. Chemie*, Berlin 1940.

restes. Hierbei entsteht, genau wie beim Erhitzen mit Wasser oder bei längerer Aufbewahrung einer Lösung in Methyl- oder Äthylalkohol Methylsulfonyl-acetophenon (V). Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung konnte andererseits auch durch Umsetzung von Methylmercaptannatrium mit Bromacetophenon und Oxydation des erhaltenen Methylphenacyl-sulfids mit Phthalmonopersäure²⁾ dargestellt werden.

Methylsulfonyl-acetophenon verdient insofern ein gewisses Interesse, als es relativ stark sauer reagiert. Es läßt sich zwar nicht scharf titrieren, löst sich aber glatt in 15-proz. Natronlauge und gibt, mit Natrium in Dioxan erhitzt, ein krystallines, gelbliches Natriumsalz, aus dem es durch Ansäuern wieder zurückgewonnen werden kann. Mit Eisenchlorid ist keine Färbung wahrzunehmen und nach dem Verfahren von K.H. Meyer wird kein Brom aufgenommen. Der saure Charakter ist also durch reine C—H-Acidität bedingt. Mit Diazomethan erfolgt sehr träge Reaktion, und man erhält ein flüssiges Reaktionsprodukt, das bei der Zeisel-Bestimmung die Anwesenheit einer Methoxylgruppe zeigt. Die Tatsache, daß also trotz einer nicht feststellbaren Enolisierung bei der Umsetzung mit Diazomethan ein Enoläther entsteht, wurde von F. Arndt und C. Martius³⁾ bereits bei ähnlich gebauten Sulfonylketonen festgestellt und durch den Mechanismus der „indirekten Methylierung“ erklärt.

Als letztes Diketon wurde schließlich Dibenzoyl-methan in den Kreis der Untersuchung einbezogen. Bei der Umsetzung mit Methansulfochlorid entstand in ätherischer oder alkoholischer Lösung als Hauptprodukt Methylsulfonyl-dibenzoyl-methan (VII) vom Schmp. 175^o, dem nach seinen Eigenschaften die Formel der Ketoform zukommen dürfte. Es wurden bei der Bromtitration bei —7^o momentan etwa 2% der für die Enolform berechneten Menge, nach 3 Min. etwa 10% aufgenommen. Mit Diazomethan erfolgte kaum wahrnehmbare Reaktion und eine Kupfersalzbildung konnte nicht festgestellt werden. Die durch leichtes Erwärmen in Alkohol gelöste Verbindung gab mit Eisenchlorid eine schwache Rotfärbung, die aber beim Erkalten verschwand, wobei gleichzeitig der größte Teil auskrystallisierte.

Mit Lauge läßt sich Methylsulfonyl-dibenzoyl-methan scharf titrieren, und es gelingt auch, aus dieser Lösung ein recht beständiges Alkalisalz zu isolieren. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Wasser tritt langsam Lösung ein, und man kann als Hydrolyseprodukte Benzoesäure und Methylsulfonyl-acetophenon (V) nachweisen.

Neben Methylsulfonyl-dibenzoyl-methan entsteht bei der Umsetzung des Dibenzoylmethans mit Methansulfochlorid noch eine zweite Verbindung, die bei 182^o schmilzt und sich dadurch von der ersten unterscheidet, daß sie nicht in eiskalter Lauge löslich ist. In alkohol. Lösung verbraucht sie hingegen bei Zimmertemperatur zwei Äquivalente KOH zur Neutralisation, was auf eine Verseifung schließen läßt. Nach der Analyse und da sich aus der titrierten Lösung nach dem Ansäuern Methylsulfonyl-dibenzoylmethan (VII) isolieren läßt, kann die Konstitution dieses Nebenproduktes nur die eines 1-Phenyl-1-methylsulfonyloxy-2-benzoyl-2-methylsulfonyl-äthylens (VIII) sein, dessen Entstehung durch Substitution am Sauerstoff der Enolform des Methylsulfonyl-dibenzoyl-methans zu erklären ist.

Alle genannten Diacyl-sulfonyl-methane stehen in einer gewissen Beziehung zu den von Claisen⁴⁾ dargestellten Triacylmethanen, die deshalb

²⁾ H. Böhme, B. **70**, 379 [1937].

³⁾ A. **499**, 252 [1932]; vergl. auch B. Eistert, Angew. Chem. **54**, 104 [1941].

⁴⁾ A. **277**, 171 [1893].

Wurde abweichend von dem Meyerschen Verfahren nach Zugabe der Bromlösung 3 Min. bei -7° stehen gelassen, so verbrauchten 0.0942 g Sbst. 7.15 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (= 67% Enol).

Hydrolyse: 0.2 g Sbst. wurden 1 Stde. am Rückflußkühler mit 25 ccm Wasser gekocht. Dann wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Mit den Wasserdämpfen war Essigsäure flüchtig und es hinterblieb eine krystalline Masse, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (54°) mit einem Vergleichspräparat als Methylsulfonyl-aceton identifiziert wurde.

Methylsulfonyl-acetyl-benzoyl-methan.

2.3 g Natrium-Draht wurden in 80 ccm absol. Äther gepreßt und einige Tage im verschlossenen Kolben stehengelassen. Darauf wurden 16.2 g Benzoyl-aceton zugesetzt und nach Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Zu dem heißen Brei von Natrium-benzoyl-aceton wurden tropfenweise 11.5 g Methansulfochlorid zugegeben. Anschließend wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und dann vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt (Ätherlösung I). Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert (Ätherlösung II). Die vereinigten, äther. Lösungen I und II wurden mit eiskalter, 15-proz. Natronlauge geschüttelt, wobei sich Krystalle von Natriumbenzoylacetone abschieden, die umgehend abgesaugt wurden. Die alkalische Lösung wurde mit eiskalter 20-proz. Schwefelsäure versetzt, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die äther. Lösung über Calciumchlorid getrocknet und in eine Kältemischung gestellt. Hierbei schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle ab, die abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert wurden.

Farblose Krystalle, Ausb. 6 g (25% d. Th.), Schmp. 75° . Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol und Aceton, schwerer in kaltem Äther. Läßt sich bei 0.009 mm aus einem Luftbad von 110° destillieren. Gibt in Chloroform gelöst, mit Kupferacetatlösung unter Zusatz von Ammoniaklösung geschüttelt, ein blaues Kupfersalz, aus dem die Verbindung durch Zersetzen mit Schwefelsäure wieder zurückgewonnen werden kann. In alkohol. Lösung erhält man mit 1-proz. Eisenchloridlösung eine bleibende Rotfärbung.

Bei längerem Aufbewahren tritt allmählich Zersetzung ein unter Abspaltung des Acetylrestes und Bildung des im folgenden beschriebenen Methylsulfonyl-acetophenons. Sehr viel schneller findet diese Zersetzung beim Stehenlassen einer Lösung in Methyl-, Äthylalkohol oder Pyridin statt.

4.535 mg Sbst.: 9.155 mg CO_2 , 2.080 mg H_2O . — 0.1153 g Sbst.: 0.1106 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 54.96, H 5.04, S 13.33. Gef. C 55.4, H 5.2, S 13.2.

Acidimetrische Titration: 0.1001 g Sbst. verbr. 4.20 ccm n_{10} -alkohol. Kalilauge (Phenolphthalein). Ber. 4.17 ccm.

Enoltitration: 0.1008 g Sbst. wurden in 5 ccm Chloroform von -7° gelöst, 50 ccm Alkohol von -7° hinzugefügt und nach der indirekten Methode von K. H. Meyer titriert. Verbr. bei Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit 1.7 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (= 20% Enol).

Wurde abweichend von der Meyerschen Vorschrift nach Zugabe der Bromlösung 3 Min. bei -7° stehengelassen, so verbrauchten 0.0974 g Sbst. 7.3 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (= 90% Enol).

Hydrolyse: 1 g Sbst. wurde mit 50 ccm Wasser 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei nach kurzer Zeit Lösung eintrat. Nach dem Erkalten fielen aus der nach Essigsäure riechenden Lösung weiße Nadeln aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Sie erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (110°) identisch mit dem im folgenden beschriebenen Methylsulfonyl-acetophenon.

Methylierung mit Diazomethan: 0.5 g Sbst. wurden in 25 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung mit überschüss. Diazomethanlösung versetzt. Es trat lebhafte Reaktion ein, die nach kurzer Zeit beendet war. Die Lösung, aus der sich farblose Krystalle abgeschieden hatten, wurde eingedunstet, und der Rückstand zunächst aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert und dann im Hochvak. (0.01 mm, 120°) sublimiert. Farblose Krystalle, Schmp. 136° .

5.026 mg Sbst.: 10.470 mg CO_2 , 2.580 mg H_2O . — 4.288 mg Sbst.: 4.240 mg AgJ.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 56.69, H 5.91, OCH_3 12.21. Gef. C 56.8, H 5.8, OCH_3 13.0.

Methylsulfonyl-acetophenon.

Zur eisgekühlten Lösung von 1.2 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol wurden zunächst 2.5 g Methylmercaptan und dann 11 g Bromacetophenon gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der Alkohol bei etwa 40° abgesaugt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Lösung über Calciumchlorid und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb Methyl-phenacylsulfid als ölige Flüssigkeit vom Sdp._{0.6} 100° .

5 g Methyl-phenacyl-sulfid wurden in Äther gelöst, auf -15° abgekühlt und mit einer gleichfalls auf -15° gekühlten Lösung von 12.5 g Phthalmonopersäure in 140 ccm Äther versetzt, wobei bald Abscheidung von Phthalsäure zu beobachten war. Nach mehrtägigem Stehenlassen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgekocht. Aus der Chloroformlösung schieden sich beim Erkalten farblose Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform im Hochvak. (0.01 mm, 105°) destilliert wurden.

Schmp. 110° , leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Petroläther. Die Lösung in Alkohol gibt mit Eisenchlorid keine Farbänderung, in Chloroform entsteht mit Kupferacetatlösung geschüttelt kein chloroformlösliches Kupfersalz.

4.835 mg Sbst.: 9.640 mg CO_2 , 2.260 mg H_2O . — 0.1190 g Sbst.: 0.1381 g BaSO_4 .
 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 54.54, H 5.05, S 16.16. Gef. C 54.4, H 5.2, S 15.9.

Methylierung mit Diazomethan: 0.5 g Sbst. wurden in Äther suspendiert und mit überschüss. Diazomethan-Lösung versetzt. Dabei war zunächst keine Umsetzung wahrzunehmen und die Verbindung hatte sich erst nach eintägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur gelöst. Der Äther wurde abdestilliert und hinterließ ein blaßgelbes Öl, das mehrmals aus einem Luftbad von 130° bei 0.01 mm destilliert wurde.

Farblose, viscose Flüssigkeit, die bei längerem Stehenlassen an der Luft unter Rückbildung des Ausgangsmaterials erstarrte.

5.080 mg Sbst.: 10.470 mg CO_2 , 2.710 mg H_2O . — 20.26 mg Sbst.: 4.94 ccm n_{D}^{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Vieböck).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$. Ber. C 56.60, H 5.66, OCH_3 14.62. Gef. C 56.2, H 5.9, OCH_3 12.6.

Methylsulfonyl-dibenzoyl-methan.

2.3 g Natrium wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und zur heißen Lösung 22.4 g Dibenzoylmethan zugefügt. Zu dem entstandenen Brei

von Natriumdibenzoylmethan wurden tropfenweise unter weiterem Erhitzen auf dem Wasserbad 11.5 g Methansulfochlorid gegeben, wobei lebhaftere Reaktion stattfand. Nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt und das Filtrat in eine Kältemischung gestellt. Es fielen bald farblose Krystalle aus, die nach mehrstündigem Stehenlassen abgesaugt wurden. Zur Trennung von nicht umgesetztem Dibenzoylmethan wurde die Krystallmasse sodann mit heißem Petroläther extrahiert. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit eiskalter, 15-proz. Natronlauge geschüttelt. Die alkal. Lösung wurde dann mit 20-proz., eiskalter Schwefelsäure angesäuert. Dabei fielen Krystalle von Methylsulfonyl-dibenzoyl-methan aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden.

Ausb. 8 g (26% d. Th.), Schmp. 175°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. Die unter leichtem Erwärmen hergestellte, alkohol. Lösung gibt mit Eisenchloridlösung eine rotbraune Färbung; beim Abkühlen krystallisiert aus der Lösung die Verbindung wieder aus, wobei die Rotfärbung verschwindet. Mit überschüssiger Diazomethanlösung trat kaum wahrnehmbare Reaktion unter allmählicher Auflösung der Verbindung ein; nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine harzige Masse, die nicht krystallisiert zu erhalten war. Beim Schütteln einer Chloroformlösung mit Kupferacetatlösung trat keine Bildung eines chloroformlöslichen Kupfersalzes ein.

4.630 mg Sbst.: 10.800 mg CO₂, 1.980 mg H₂O. --- 0.1379 g Sbst.: 0.1085 g BaSO₄.
C₁₆H₁₄O₄S. Ber. C 63.57, H 4.64, S 10.60. Gef. C 63.6, H 4.8, S 10.8.

Acidimetrische Titration: 0.1609 g Sbst. verbr. 5.34 ccm n/10-alkohol. Kalilauge (Phenolphthalein). Ber. 5.33 ccm.

Enoltitration: 0.1068 g Sbst. wurden in 5 ccm Chloroform von -7° gelöst, 50 ccm Alkohol von -7° hinzugefügt und nach der indirekten Methode von K. H. Meyer unter Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit titriert. Verbr. 0.1 ccm n/10-Na₂S₂O₃ (= 1.4% Enol).

Wurde in Abweichung von dem Meyerschen Verfahren nach Zugabe der Bromlösung 3 Min. bei -7° stehengelassen, so verbrauchten 0.0993 g Sbst. 0.7 ccm Na₂S₂O₃ (= 11% Enol).

Hydrolyse: 0.5 g Sbst. wurden mit 50 ccm Wasser am Rückflußkühler bis zur erfolgten Lösung gekocht, wozu mehrere Stunden erforderlich waren. Dann wurde auf 10 ccm eingengt und mit Natriumbicarbonatlösung und Chloroform geschüttelt.

Aus der Chloroformlösung wurde durch Eindampfen Methylsulfonyl-acetophenon erhalten (Schmp. u. Mischschmp. 110°). Die Bicarbonatlösung wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde Benzoesäure durch Schmelzpunkt und Mischmelzpunkt (121°) nachgewiesen.

Natriumsalz: Beim Schütteln einer Lösung von Methylsulfonyl-dibenzoylmethan in Chloroform mit wäbr. Natronlauge fiel sofort das Natriumsalz aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Krystalle bildete. Aus der wäbr. Lösung des Salzes konnte durch Ansäuern die Verbindung zurückgewonnen werden.

1-Phenyl-1-methylsulfonyloxy-2-benzoyl-2-methylsulfonyl-äthylen.

Der bei der Darstellung des Methylsulfonyl-dibenzoyl-methans angefallene, in Natronlauge nicht lösliche Anteil wurde nach dem Trocknen der Chloroformlösung und Abdestillieren des Lösungsmittels aus einem

Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Farblose Krystalle, Schmp. 182°.

4.577 mg Sbst.: 8.985 mg CO₂, 1.800 mg H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 0.1222 g BaSO₄.
C₁₇H₁₆O₆S₂. Ber. C 53.68, H 4.21, S 16.84. Gef. C 53.6, H 4.4, S 16.8.

Verseifung: 0.0731 g Sbst. verbr. 3.69 ccm alkohol. *n*₁₀-KOH (Phenolphthalein). Ber. f. 2 Äquival. 3.84. Die neutralisierte Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich farblose Krystalle abschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 175° schmolzen und im Mischschmelzpunkt mit Methylsulfonyldibenzoyl-methan keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben.

14. Horst Böhme und Harriet Fischer: Zur acidimetrischen Enol-titration nach F. Seidel, W. Thier, A. Uber und J. Dittmer*).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1942.)

Vor einiger Zeit haben F. Seidel und Mitarbeiter ein Verfahren zur „Bestimmung von Keto-Enol-Gemischen“ veröffentlicht, das bei näherer Betrachtung zu einer Nachprüfung herausforderte. Die genannten Autoren glauben, die im Gleichgewicht einer tautomeren Verbindung vorliegende Enolform durch Titration mit wäßriger oder alkoholischer Lauge quantitativ bestimmen zu können, und geben an, daß die hierbei erhaltenen Werte mit den nach der Bromtitration von K. H. Meyer ermittelten in ausgezeichneter Übereinstimmung stehen. Belegt wird diese Behauptung an Diacetessigester und Triacetylmethan, während bei dem außerdem untersuchten Acetessigester die nach beiden Verfahren erhaltenen Werte nicht übereinstimmen.

Hierzu ist zunächst festzustellen, daß es bei Diacetessigester und Triacetylmethan, deren Verhalten als Beweis für die Richtigkeit des neuen Verfahrens angeführt wird, noch nicht erwiesen ist, daß die nach K. H. Meyer erhaltenen Werte einwandfrei sind. Es wurde bisher nur Diacetessigester von K. H. Meyer nach dem „direkten“ Verfahren titriert¹⁾ und dabei festgestellt, daß er sehr weitgehend enolisiert ist, daß aber quantitative Angaben nicht möglich sind, da der Umschlagspunkt unscharf ist. F. Seidel und Mitarbeiter titrieren nun beide Stoffe nach der „indirekten“ Methode, deren Gültigkeit hier aber noch nicht als bewiesen anzusehen ist und zumindest durch ein anderes Verfahren kontrolliert werden müßte²⁾. Weiter stehen die Versuchsergebnisse von F. Seidel und Mitarbeitern im Widerspruch zu einer, von ihnen wohl übersehenen Angabe von L. Birckenbach, K. Kellermann und W. Stein³⁾, die schon vier Jahre vorher festgestellt hatten, daß sich Triacetylmethan gegen Phenolphthalein scharf titrieren läßt.

Trotz dieser Mängel hat die Seidelsche Methode Aufnahme in einzelne Handbücher⁴⁾ gefunden, und es schien eine Nachprüfung daher am Platze. Wir haben nun zunächst mit Präparaten gearbeitet, die wie die von F. Seidel

*) B. 69, 650 [1936].

¹⁾ B. 45, 2855 [1912].

²⁾ Vergl. K. v. Auwers u. H. Jacobsen, A. 426, 161 [1922].

³⁾ B. 65, 1071 [1932].

⁴⁾ z. B. H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, Wien 1938.