

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

4.577 mg Sbst.: 8.985 mg CO<sub>2</sub>, 1.800 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1002 g Sbst.: 0.1222 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. 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*<sub>10</sub>-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 titriert<sup>1)</sup> 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 müßte<sup>2)</sup>. 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. Stein<sup>3)</sup>, 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 Handbücher<sup>4)</sup> 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].

<sup>1)</sup> B. 45, 2855 [1912].

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

<sup>3)</sup> B. 65, 1071 [1932].

<sup>4)</sup> z. B. H. Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organ. Verbindungen, Wien 1938.

und Mitarbeitern untersuchten nach L. Claisen<sup>5)</sup> bzw. Nef<sup>6)</sup> dargestellt waren, und ferner noch mit nach neueren Vorschriften von Spassow<sup>7)</sup> bzw. L. Birckenbach<sup>3)</sup> gewonnenen Stoffen. Da die bei den verschiedenen Präparaten erhaltenen Ergebnisse in keiner rechten Übereinstimmung standen, wurden schließlich beide Stoffe noch besonders gereinigt. Und zwar wurde Diacetessigester in das Kupfersalz übergeführt, dieses aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das reine Präparat schließlich destilliert. Triacetyl-methan wurde andererseits in das Kaliumsalz übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde; das reine Produkt wurde anschließend destilliert.

Tafel. Titrationen von Diacetessigester und Triacetylmethan.

Substanz	Ein- waage g	Al- ko- hol ccm	Tem- pera- tur	verbrauchte ccm				acidi- metrisch erfaßt %	Nach der „in- direkten“ Brom- titration erfaßt %
				n/5- alko- hol. KOH	n/5- NaOH	n/5- Ba(OH) <sub>2</sub>	n/5- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Diacetessig- ester	0.5073	10	20°	14.64				99.3	
..	0.5308	10	20°	15.26				98.9	
..	0.2395	30	20°	6.96				100	
..	0.5434	10	—7°		15.76			99.5	
..	0.5635	10	—7°		16.30			99.5	
..	0.1994	30	—7°			5.80		100	
..	0.2829	30	—7°			8.19		99.6	
..	0.1686	30	—7°				9.50		97.0
..	0.5535	10	—7°				31.90		99.1
..	0.5261	10	—7°				30.50		99.7
..	0.1922	30	—7°				11.16		99.5
Triacetyl- methan	0.1458	10	20°	5.12				99.7	
..	0.1841	10	20°	6.47				99.8	
..	0.2274	10	20°	8.01				100	
..	0.1646	30	20°	5.82				100	
..	0.1935	10	—7°		6.85			99.5	
..	0.2056	10	—7°		7.26			99.7	
..	0.2105	10	—7°		7.40			100	
..	0.2940	10	—7°		10.35			100	
..	0.2828	30	—7°			9.97		100	
..	0.2161	30	—7°			7.59		100	
..	0.2202	30	—7°				13.43		86.6
..	0.1876	30	—7°				11.55		87.5
..	0.1944	10	—7°				12.2		89.1
..	0.1919	10	—7°				12.12		89.7
..	0.1904	10	—7°				12.10		90.2
..	0.1369	10	—7°				8.80		91.3

5) A. 277, 171 [1893].

6) A. 277, 71 [1893].

7) B. 70, 2381 [1937].

Die auf diese Weise gereinigten Stoffe wurden nun nach der „indirekten“ Meyerschen Methode, sowie acidimetrisch unter verschiedenen Versuchsbedingungen titriert. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in der Tafel wiedergegeben. Beim Diacetessigester findet man eine, einer praktisch vollständigen Enolisierung entsprechende Bromaufnahme und eine quantitativ erfaßbare Acidität. F. Seidel und Mitarbeiter konnten hingegen bei dieser Verbindung nach beiden Verfahren nur etwa 91% als „Enolform“ erfassen, haben also wohl lediglich unsaubere Stoffe in der Hand gehabt. Beim Triacetylmethan fanden sie nach beiden Verfahren etwa 89% „Enol“. Die auf die oben angegebene Weise gereinigte Substanz ließ sich hingegen acidimetrisch quantitativ als Säure titrieren, während das Ergebnis der „indirekten“ Bromtitration einen Enolgehalt von etwa 89% ergab. Es ist also anzunehmen, daß F. Seidel und Mitarbeiter auch in diesem Fall eine unreine Substanz untersucht haben.

Unsere Ergebnisse sprechen also gegen die von F. Seidel und Mitarbeitern aus ihren Versuchen gezogenen Schlüsse, die auch vom theoretischen Standpunkt<sup>8)</sup>, aus nicht unwidersprochen bleiben können. Abgesehen davon, daß es Stoffe gibt, bei denen sich die isolierten Keto- und Enolformen in dem Sinne unterscheiden, daß nur die letztgenannten sich beim Schütteln mit wäßrigem Alkali sofort lösen<sup>9)</sup>, so scheint doch zumindest fraglich, ob dieses unterschiedliche Verhalten zur acidimetrischen Bestimmung eines Gemisches der beiden Isomeren verwendet werden kann. Es muß ja stets mit einer im Verlauf dieser Titration stattfindenden Nachenolisierung gerechnet werden, besonders, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet oder mit alkoholischer Lauge titriert. Ferner gibt es fraglos Fälle, wo reine C—H-Acidität titrimetrisch zu erfassen ist, wie bei den Trisulfonylmethanen<sup>10)</sup>, bei denen keine Enolisierung anzunehmen ist. Zwischen diesen Stoffen und quantitativ enolisierenden Verbindungen, zu denen anscheinend auch Diacetessigester gehört, stehen Stoffe wie Triacetylmethan und die in den beiden voranstehenden, sowie früheren<sup>11)</sup> Mitteilungen beschriebenen, sulfonhaltigen Stoffe, die sich gegen Phenolphthalein quantitativ titrieren lassen, nach den Ergebnissen der „indirekten“ Meyerschen Methode aber nur z. Tl. oder praktisch überhaupt nicht enolisiert sind<sup>12)</sup>. In diesen Fällen ist damit zu rechnen, daß

<sup>8)</sup> Vergl. F. Arndt u. C. Martius, A. **499**, 228 [1932], sowie G. Schwarzenbach u. K. Lutz, die bei Aciditätsmessungen an enolisierbaren Diketonen bereits darauf hingewiesen haben, daß auf Grund von theoretischen Überlegungen eine acidimetrische Enolbestimmung kaum möglich sein dürfte. Helv. chim. Acta **23**, 1151 [1940].

<sup>9)</sup> L. Claisen, A. **291**, 25 [1896].

<sup>10)</sup> H. Böhme u. R. Marx, B. **74**, 1667 [1941].

<sup>11)</sup> Z. B. Methylsulfonyl-malonester (H. Böhme u. R. Marx, B. **74**, 1665 [1941]), der nach dem indirekten Verfahren etwa 2% Enol enthält. Der s. Zt. zum Vergleich herangezogene Methantricarbonsäure-methyl-diäthylester  $\text{HC}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  läßt sich acidimetrisch nicht scharf titrieren. Sein Enolgehalt beträgt, nach der „indirekten“ Methode ermittelt, etwa 0.5%. In Übereinstimmung hiermit waren früher auch in Tetrachlorkohlenstoff und mit Eisenchlorid als Indicator ähnliche Werte erhalten worden. Nach diesem modifizierten Verfahren (Arndt u. Martius, Fußn. 8) ließ sich Methylsulfonyl-malonester aber nicht titrieren, bedingt durch seine wesentlich schwächere Eisenchloridreaktion, die damals auch Veranlassung zu einer zu niedrigen Schätzung des Enolgehaltes gab.

<sup>12)</sup> Bei diesen sulfonylhaltigen Stoffen sind aber, worauf schon mehrfach hingewiesen wurde, die Ergebnisse der Bromtitration nur mit Vorsicht zu werten.

bei der acidimetrischen Bestimmung auch die C—H-Acidität eine Rolle spielt — bei den Stoffen die praktisch als reine Ketoformen vorliegen vielleicht sogar die ausschlaggebende —, obgleich ein endgültiger Beweis für diese Annahme schwer zu erbringen ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Diacetessigester.

Diacetessigester wurde nach der Vorschrift von L. Claisen<sup>6)</sup> bzw. Spassow<sup>7)</sup> dargestellt. In beiden Fällen wurde das Kupfersalz über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet und aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 152°. Dann wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt, und die in Äther aufgenommene Substanz nach dem Trocknen über Calciumchlorid destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 97—98°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4729, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.1045.

#### Triacetylmethan.

Triacetylmethan wurde nach Nef<sup>8)</sup> und nach L. Birckenbach<sup>9)</sup> dargestellt. Das Rohprodukt wurde in alkohol. Lösung mit der berechneten Menge Kaliumäthylat versetzt. Das durch Zusatz von Äther abgeschiedene Kaliumsalz wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es färbt sich beim Erhitzen auf 210° dunkel und schmilzt bei etwa 230° unter Zersetzung<sup>13)</sup>.

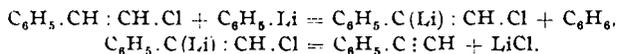
5.238 mg Sbst.: 9.060 mg CO<sub>2</sub>, 2.440 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1908 g Sbst.: 0.0926 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>K. Ber. C 46.62, H 5.00, K 21.67. Gef. C 47.1, H 5.2, K 21.8.

Das reine Kaliumsalz wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Triacetylmethan in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vak. destilliert. Sdp.<sub>15</sub> 96—97°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4893, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1.0972.

## 15. Georg Wittig und Wilhelm Merkle: Über die Einwirkung tertiärer Amine auf Fluorbenzol in Gegenwart von Phenyl-lithium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 19. November 1942.)

Wie aus den letzten Mitteilungen<sup>1)</sup> hervorgeht, wird die Reaktionsfähigkeit des Halogens bei der Metallierung von Halogeniden mittels Phenyl-lithiums enorm gesteigert. So bildet Styrylchlorid leicht Phenyl-acetylen entsprechend dem Schema:



Das Halogen im Fluorbenzol, dessen Widerstandsfähigkeit besonders sinnfällig ist, wird nach der Metallierung so reaktionsfähig, daß sich auch hier die Metall-Halogen-Verbindung nicht nachweisen läßt; sie kondensiert

<sup>13)</sup> L. Birckenbach, l. c., der das Kaliumsalz des Triacetylmethans auf demselben Wege dargestellt hat, gibt als Zersetzungspunkt aber 180° an.

<sup>1)</sup> Wittig u. Merkle, B. 75, 1491 [1942]; Wittig u. Witt, B. 74, 1474 [1941].