

Die von A. Schönberg und W. Bleyberg und auch von K. Brass und Mitarbeitern<sup>11)</sup> dargestellten zwei Formen des *p*, *p'*-Dibenzoyloxy-benzils, *o*, *o'*-Dimethoxy-benzils und *p*, *p*-Dioxy-benzils lassen sich zwar im Sinne einer Isomerie zwischen ketoider und superoxyd-artiger Form deuten, doch ist nach obigem eine derartige Annahme willkürlich.

**210. L. Birckenbach, K. Kellermann und W. Stein: Über Triacetyl-methan und Diacetyl-methan (XX. Mitteil.<sup>1)</sup> zur Kenntnis der Pseudohalogene).**

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 23. Mai 1932.)

Mit dieser Arbeit wird an frühere<sup>2)</sup> Befunde angeknüpft, daß die Reste der starken Säuren Tricyan-methyl-(I) und Trinitro-methyl-wasserstoff(II) halogenartig sind, und es wird ihnen die Triacetyl-methyl-(III) und Diacetyl-methyl-Gruppe (IV) an die Seite gestellt, mit Einschränkungen, über die später zusammenhängend berichtet wird. Diese Atomgruppen entsprechen der für Pseudohalogene aufgestellten Beziehung<sup>3)</sup>:

	$\Sigma$ Außen-elektronen	+	$\Sigma$ Bindungs-elektronen	=	8 n [ + 2 m ] — 1
I.	31	+	24	=	7.8 — 1
II.	55	+	24	=	10.8 — 1
III.	55	+	42	=	10.8 + 18 — 1
IV.	39	+	30	=	7.8 + 14 — 1

### Triacetyl-methan.

Hierüber liegt unseres Wissens nur die kurze Mitteilung von Nef<sup>4)</sup> vor, der die Säure durch Acetylierung von Natrium-acetyl-acetonat mit Hilfe von Acetylchlorid aufwand und angab, daß dabei 2 differente Körper entstanden: ein saurer, alkali-löslicher, Sdp.<sub>19</sub> 104°, Sdp.<sub>760</sub> 203—204°, der sich als  $\alpha$ -Diacetyl- $\beta$ -oxy-propylen und ein neutraler, alkali-unlöslicher, Sdp.<sub>32</sub> 118—120°, der sich als Acetat des Acetyl-acetons auffassen ließe.

Demgegenüber fanden wir, daß beim Ausschütteln des Acetylierungsproduktes mit Soda-Lösung oder NaOH das gesamte Öl in Lösung geht, aus der es durch Ansäuern zurückhalten wird, Sdp.<sub>19</sub> 104°, Sdp.<sub>760</sub> 203.5°, wie Nef für den sauren Anteil festgestellt hatte, daß es aber durch die Eisen-chlorid-Reaktion und den Pfefferminz-Geruch auch der 2. von Nef als neutral charakterisierten Verbindung entspricht. Auf die Ursache des unterschiedlichen Befundes, die in dem Vorliegen eines Keto-Enol-Gleichgewichtes liegt, wird unten eingegangen.

<sup>11)</sup> K. Brass u. R. Stroebel, B. **63**, 2617 [1930]; K. Brass, F. Luther u. K. Schöner, B. **63**, 2621 [1930]. <sup>12)</sup> 19. Mitteil.: B. **65**, 546 [1932].

<sup>2)</sup> Birckenbach u. Huttner, B. **62**, 153 [1929]; Birckenbach, Huttner u. Stein, B. **62**, 2065 [1929]; Birckenbach u. Huttner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 1—52 [1930].

<sup>3)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. **64**, 218 [1931]. Diese Definierung der Pseudohalogene behält ihre Richtigkeit auch unter dem Gesichtspunkt, daß bei den genannten Verbindungen eine Gleichgewichts-Isomerie zwischen *aci*- und  $\psi$ -Form existiert und wir es mit jener hauptsächlich zu tun haben.

<sup>4)</sup> A. **277**, 71 [1893]. Die Arbeit trägt den Titel: „Über die 1.3-Diketone“.

Triacetyl-methan ist in organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich, dem es saure Reaktion erteilt, und läßt sich mit scharfem Endpunkt (Phenol-phthalein) titrieren, indem die Enol-Form immer wieder unter Salzbildung aus dem Gleichgewicht austritt. Die Verseifung mit Wasser erfolgt langsam nach:  $\text{H.C}(\text{CO.CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{.COOH} + \text{CH}_3\text{.CO.CH}_2\text{.CO.CH}_3$ , die mit Lauge rasch und quantitativ gemäß:  $\text{H.C}(\text{CO.CH}_3)_3 + 2\text{NaOH} = 2\text{CH}_3\text{.COONa} + \text{CH}_3\text{.CO.CH}_3$ .

Die Alkalosalze des Triacetyl-methans sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen reagieren alkalisch. Das Silbersalz besitzt in Wasser die Löslichkeit  $3 \cdot 10^{-2}$  mol/l und ist in verd.  $\text{HNO}_3$  löslich; daher fällt es aus wässriger Triacetyl-methan-Lösung mit Silbernitrat nicht aus. Die Krystalle sind langprismatisch, zeigen ganz schwache gelbgrüne Tönung und hohes Lichtbrechungsvermögen. Durch Einwirkung der Halogene auf Salze des Triacetyl-methans wurden Chlor-, Brom- und Jod-triacetyl-methan gewonnen; es findet daher keine Polyhalogenid-Bildung statt. Diese misch-halogen-ähnlichen Verbindungen, leicht in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser löslich, wobei sich die Löslichkeit vom Jod- zum Chlor-Produkt verringert, riechen stechend und reizen zu Tränen. Die Reihe der Schmpp. zeigt keinen regelmäßigen Gang:  $\text{J.C}(\text{CO.CH}_3)_3$ ,  $44.9^\circ$ , rhombisch;  $\text{Br.C}(\text{CO.CH}_3)_3$ ,  $47.9^\circ$ , kubisch;  $\text{Cl.C}(\text{CO.CH}_3)_3$ ,  $20.3^\circ$ , kubisch. Bei der Verseifung mit Wasser lassen sich unterhalogenige Säure und Triacetyl-methan nachweisen; Folgereaktionen führen zur Bildung von Halogenoform. Dieses Ergebnis legt nicht die negativer Natur der  $\text{C}(\text{CO.CH}_3)_3$ -Gruppe fest; es kann z. B. begründet sein in dem Unvermögen des  $\text{C}(\text{CO.CH}_3)_3$ -Restes, die OH-Gruppe aufzunehmen. Die alkalische Verseifung geht rasch und quantitativ vor sich nach:  $3\text{Hlg.C}(\text{CO.CH}_3)_3 + 7\text{NaOH} = 7\text{CH}_3\text{.COONa} + 2\text{CH}_3\text{.CO.CH}_3 + \text{CHHlg}_3$ . Kaliumjodid- und Kaliumcyanid-Lösungen reagieren analog wie bei Halogen-tricyan- und -trinitro-methan<sup>2)</sup>:  $\text{Hlg.C}(\text{CO.CH}_3)_3 + 2\text{KJ} = \text{K.C}(\text{CO.CH}_3)_3 + \text{KHlg} + \text{J}_2$  und  $\text{Hlg.C}(\text{CO.CH}_3)_3 + \text{KCN} = \text{K.C}(\text{CO.CH}_3)_3 + \text{HlgCN}$ , allerdings ist hier, beim Jod-triacetyl-methan, der Reaktionsverlauf nicht ganz durchsichtig. Das mag im Zusammenhang stehen mit der verschiedenartigen Struktur der entstehenden Halogenide. Nach den Befunden von Zappi und Elorza<sup>3)</sup> haben in wässriger Lösung Chlor- und Bromcyan vorwiegend Isonitril-Struktur, Jodcyan dagegen Nitril-Struktur.

Bei der Elektrolyse von Triacetyl-methan und Salzen wurden, wie früher im Falle der Tricyan- und Trinitro-methylwasserstoffsaure<sup>4)</sup>, oxydierende Anoden-Lösungen erhalten, die den Schluß zulassen, daß primär die freien Pseudohalogene entstehen.

Der Nachweis, daß Enol-Keto-Tautomerie vorliegt, wurde optisch erbracht. Für dieses Gleichgewicht gilt:

$$\frac{[\text{H}][\text{Enolrest}']}{{\text{Keto}}} = \frac{[\text{Enolrest}'] \cdot K_w}{[\text{OH}'][\text{Keto}]} = K \quad (K_w = \text{Dissoziationskonstante von Wasser}).$$

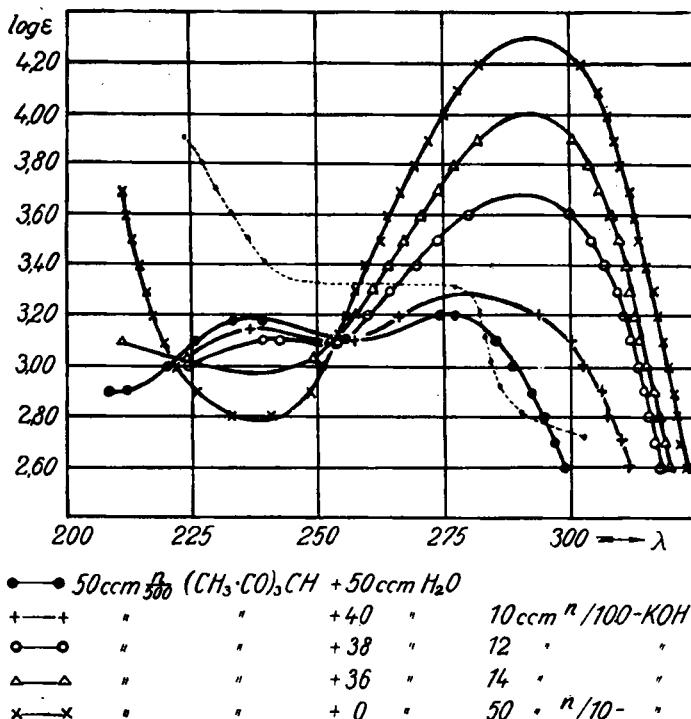
Es ergibt sich eine regelmäßige Abhängigkeit des Absorptionsspektrums einer  $n/1000$ -Triacetyl-methan-Lösung von der Säure-Stufe<sup>5)</sup>. In Gegenwart

<sup>2)</sup> Anal. Asoc. quim. Argentina **19**, 34 [1931]; C. **1932**, I 662.

<sup>3)</sup> Die Dissoziationskonstante von Triacetyl-methan wurde mit der Chinhydronelektrode zu etwa  $1.24 \times 10^{-6}$  bei  $20^\circ$ , nach dem Waldenschen Verdünnungsgesetz zu etwa  $1.39 \times 10^{-6}$  bei  $20^\circ$  bestimmt.

von  $n/2$ -HCl wurde das Spektrum der reinen Keto-, in Gegenwart von  $n/2$ -KOH das der reinen Enol-Form erhalten. Im letzteren Falle konnte die Veränderung des Absorptionsspektrums dadurch verursacht sein, daß sich Verseifungsprodukte gebildet hatten. Beim Ansäuern wurde indessen das reine Keto-Spektrum wiedererhalten. Das dürfte nicht der Fall sein, wenn sich innerhalb der Beobachtungszeit Aceton oder ein anderes Verseifungsprodukt gebildet hätte.

Bemerkenswert ist der gemeinsame Schnittpunkt aller Kurven bei  $\lambda = 254 \text{ m}\mu$ ; ein zweiter gemeinsamer Schnittpunkt liegt bei  $220 \text{ m}\mu$ , er erscheint allerdings weniger exakt, weil die betr. Wellenlänge zu nahe an der Leistungsgrenze unseres Spektrographen liegt. Das Vorhandensein eines gemeinsamen Schnittpunktes beweist, daß nur zwei Komponenten an dem Gleichgewicht teilnehmen. Damit wird der oben erwähnte Befund gestützt, daß das gesamte Acetylierungsprodukt sich in Lauge lösen läßt, und daß das von Nef vermutete Acetat des Acetyl-acetons bei dieser Reaktion nicht entsteht.



Das abweichende Resultat von Nef wird durch die Kurve auch erklärt. Sind  $[\text{OH}]^-$ - und Triacetyl-methan-Konzentration äquivalent, so entsteht ein vom reinen Triacetyl-methan nur wenig abweichendes Absorptionsspektrum. Die Lösung des Kaliumsalzes zeigt bei dieser Verdünnung das Vorhandensein von nur 3 % der Enol-Form, alles übrige liegt als (schwerlösliche) Keto-Form und als KOH vor; nur mit einem großen Überschuß an Alkali läßt sich also die gesamte Menge des Acetylierungsproduktes enolisieren und lösen.

Im Gegensatz zum Kaliumsalz, das nahezu das gleiche Absorptionspektrum aufweist wie die reine Keto-Form, zeigt die Lösung des Silbersalzes des Triacetyl-methans nahezu ein Enol-Spektrum. Gegenüber dem Spektrum der reinen Enol-Form ist das Absorptionsband sogar etwas erweitert, wohl infolge der deformierenden Wirkung des Silber-Ions. Im Laufe weniger Stunden verschwindet jedoch das Spektrum der Enol-Form; eine mehrere Tage alte Lösung des Silbersalzes hat das gleiche Spektrum wie reines Triacetyl-methan, also Keto-Form.

Schließlich wurde in Analogie zu den Methoden von Semmler<sup>7)</sup> das Acetat des Acetyl-acetons dargestellt. Sein Absorptionsspektrum wurde ebenfalls in  $n/1000$ -Lösung untersucht; es ist in die Kurve gestrichelt eingezeichnet und weicht von den übrigen Kurven vollkommen ab. Bei der Acetylierung nach Nef trat dieses Spektrum nicht auf, in diesem Falle entsteht also sicher nicht das Acetat des Acetyl-acetons, sondern nur Triacetyl-methan, welches zu einem geringen Betrage in Enol-, in der Hauptsache in Keto-Form vorliegt.

#### Diacetyl-methan (Acetyl-aceton).

Das Silbersalz wurde durch Fällung aus wäßrigen Alkalisalz-Lösungen des Diacetyl-methans mit Silbernitrat<sup>8)</sup> in feinen, weißen, wahrscheinlich rhombischen Krystallen von hohem Lichtbrechungsvermögen erhalten. Die Krystalle färben sich am Lichte schnell dunkel.

Auch die Mono-halogenverbindungen des Diacetyl-methans,  $\text{Hg} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ , lassen sich als Mischhalogene auffassen und den vorerwähnten Halogen-triacetyl-methanen an die Seite stellen.

**Chlor-diacetyl-methan:** Mit dem bereits von Combes<sup>9)</sup> durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Diacetyl-methan erhaltenen Öl von scharfem, zu Tränen reizendem Geruch vom  $\text{Sdp}_{760} 156^\circ$ , den v. Auwers und Auffenberg<sup>10)</sup> zu  $153-154^\circ$  berichtigten, ist das unsere, über das Silbersalz hergestellte, identisch. An der Luft zersetzt es sich.  $\text{Sdp}_{760} 152^\circ$ .

**Brom-diacetyl-methan.** Aus dem Kupfersalz des Diacetyl-methans durch Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstoff haben v. Auwers und Auffenberg<sup>10)</sup> es wenig definiert als gelbliche Substanz,  $\text{Sdp}_{18} 96^\circ$ , gewonnen. Wir erhielten die Verbindung über das Silbersalz in Gestalt weißer, eisblumenartiger Krystalle von hoher Lichtbrechung und stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Schmp.  $23-24^\circ$ . An der Luft tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein.

**Jod-diacetyl-methan,** über das Silbersalz in Gestalt weißer Krystalle, von hoher Lichtbrechung vom Schmp.  $31^\circ$  erhalten, wirkt es auf die Augen schwächer beißend und zerstört sich schnell an der Luft unter Braunfärbung.

Auch diese Monohalogen-derivate sind in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, werden durch Wasser zu unterhalogeniger

<sup>7)</sup> B. 42, 583 [1909].

<sup>8)</sup> Die Verwendung der völlig enolisierten Alkalisalz-Lösung an Stelle des Diacetyl-methans wurde durch dessen geringe Acidität veranlaßt. Messungen an der Diffusions-Gas-elektrode ergaben die Dissoziationskonstante  $K = 1 \cdot 10^{-8}$  bei  $20^\circ$ , während Guinchant, Compt. rend. Acad. Sciences 120, 1220 [1895], bei Leitfähigkeitsmessungen  $K = 1.5 \times 10^{-6}$  bei  $20^\circ$  fand.

<sup>9)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 111, 273 [1890]; Ann. chim. Phys. [6] 12, 236 [1887].

<sup>10)</sup> B. 50, 950 [1917].

Säure und Diacetyl-methan, weiterhin zu Halogenoform, durch Laugen zu Aceton, essigsaurem Salz und Halogenoform verseift. Kaliumjodid- und Kaliumcyanid-Lösungen reagieren analog unter Jod-Abscheidung bzw. Halogencyan-Bildung; schweflige Säure reduziert quantitativ zu Diacetyl-methan und Halogen-Ion.

Durch Einwirkung wäßriger Kupferacetat-Lösung auf Monochlor-diacetyl-methan hat Combes<sup>9)</sup> Kupfer-chlor-diacetyl-methan als flockigen, infolge Hydrolyse nicht einheitlichen Niederschlag erhalten. Durch Umsetzung in organischen Lösungsmitteln erhielten wir die reine Verbindung in Form hellgrüner, seidenglänzender Nadeln. In gleicher Weise wurden die analogen Kupfersalze des Monobrom- und -jod-diacetyl-methans, in Form feiner, glänzender, hellgrüner Nadeln erhalten. Diese Verbindungen sind in Wasser sehr schwer, in organischen Mitteln etwas leichter löslich, zersetzen sich oberhalb 180° unter Braunfärbung, sind durch warmes Wasser langsam verseifbar und zeigen gegenüber Kaliumjodid-Lösung den Oxydationswert von 4 Atomen Jod der freien Monohalogen-diacetyl-methane, vermehrt um eines durch Cu<sup>2+</sup>. Acetylchlorid reagiert nach:  $Cu[Hg\cdot C(CO.CH_3)_2]_2 + 2CH_3\cdot CO\cdot Cl = CuCl_2 + 2Hg\cdot C(CO.CH_3)_3$ .

### Beschreibung der Versuche.

#### Triacetyl-methan.

**Darstellung:** 1) Aus 60 g Acetyl-aceton und 14 g Natrium in absol. Äther hergestelltes, gelöstes Natrium-acetyl-acetonat wurde unter Eiskühlung und Schütteln mit 42 g Acetylchlorid versetzt. Das im Laufe von 12 Stdn. entstandene Natrium-triacetyl-methan wurde mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> umgesetzt und Triacetyl-methan mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde das Öl im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>28</sub> 109°, Sdp.<sub>19</sub> 104°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1.0658. Ausbeute 35 % d. Th. — 2) Zu einer Lösung von 10 g Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff wurden 15 g AlCl<sub>3</sub> und durch den aufgesetzten Rückflußkühler 12 g Acetyl-aceton gegeben. Nach 3-stdg. Erhitzen auf ca. 50° war die HCl-Entwicklung beendet. Nach Zusatz von Eis wurde das im Schwefelkohlenstoff gelöste Triacetyl-methan abgetrennt und im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>28</sub> 109°; d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1.0742. Ausbeute 27 % d. Th.

0.3316 g Sbst. neutralisiert 23.20 ccm n/10-NaOH, statt 23.33 ccm. — 0.2650 g Sbst. in 17.5 g Benzol: Δ = 0.501.



**Verseifung:** Eine gewogene Menge Triacetyl-methan wurde mit 50 ccm 3-n. NaOH auf dem Wasserbade 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde mit Phosphorsäure angesäuert und die Reaktionsprodukte in n/10-NaOH destilliert. Durch Rücktitration wurde die übergangene Essigsäure bestimmt (I) und danach im Vorlagegefäß das Aceton nach Messinger (II)<sup>11)</sup>.

I. 0.885 g Sbst. = 0.00623 Mole. Vorgelegt 200.0 ccm n/10-NaOH. Zur Rücktitration verbraucht: 77.7 ccm n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Demnach verbraucht 122.3 ccm n/10-NaOH = 0.01223 Mole, ber. 0.01246 Mole. — II. 0.885 g Sbst. = 0.00623 Mole. Vorgelegt 50.0 ccm n-Jod-Lösg. Zur Rücktitration verbraucht: 14.0 ccm n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. Demnach verbraucht: 36.0 ccm n-Jod-Lösg. = 0.006 Mole, ber. 0.00623 Mole.

<sup>11)</sup> B. 21, 3366 [1888].

Bei der Verseifung mit Wasser durch 1-stdg. Kochen wurde das entstandene Acetyl-aceton als Kupfer-acetyl-aceton gefällt und nach dem Ansäuern, Ausäthern und Verdampfen des Äthers das Acetyl-aceton destilliert; Sdp.<sub>710</sub> 133—134°.

**Kaliumsalz:** Aus alkohol. Triacetyl-methan-Lösung und der ber. Menge Kalium-äthylat wurde durch Äther das Salz ausgefällt und aus heißem Alkohol umgelöst. Weiße, schuppige Blättchen, Zers.-Pkt. ca. 180°.

$$0.2758 \text{ g Sbst.: } 0.2108 \text{ g } \text{KClO}_4 = 21.56\% \text{ K, ber. 21.67.}$$

**Caesiumsalz:** Triacetyl-methan wurde mit CsOH in Alkohol umgesetzt, das Salz durch Äther ausgefällt und aus heißem Alkohol umgelöst. Weiße, schuppige Krystalle, Zers.-Pkt. ca. 170°.

$$0.2850 \text{ g Sbst.: } 0.1864 \text{ g } \text{Cs}_2\text{SO}_4 = 48.0\% \text{ Cs, ber. 48.48.}$$

**Silbersalz:** Wäßrige Kalium-triacetyl-methan-Lösung wurde am Rüttwerk tropfenweise mit verd. AgNO<sub>3</sub>-Lösg. versetzt, das Silbersalz abgesaugt, mit eis-gekühltem Wasser gewaschen und bei ca. 40° getrocknet. Beim Glühen hinterblieb Silber.

$$0.1164 \text{ g Sbst.: } 0.0494 \text{ g Ag, } 5.53 \text{ mg CO}_2, 1.47 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{Ag.C(CO.CH}_3)_3. \text{ Ber. Ag 43.14, C 33.75, H 3.64. Gef. Ag 43.10, C 33.4, H 3.64.}$$

**Prüfung auf Polyhalogenid-Bildung:** Es wurde die Einrichtung verwendet, die zum Nachweis der Existenz von Polyhalogenid-salzen des Selenocyans gedient hatte<sup>12)</sup>. Bei der Titration einer absoluten-alkohol. Caesium-triacetyl-methan-Lösung mit absolutem-äther. Jod-Lösung trat nach dem ersten Einstellen des Jod-Potentials so lange keine nennenswerte Potentialänderung auf, bis 1 Mol Salz 1 Mol Jod entsprach. Bei weiterem Jod-Zusatz stieg das Potential schnell, das gebildete Caesiumjodid reagierte unter Trijodid-Bildung.

#### Halogen-triacetyl-methane.

**Chlor-triacetyl-methan:** In eine Suspension von 5.5 g Silber-triacetyl-methan in auf —10° gekühltem, wasser-freiem Äther wurde Chlor eingeleitet, AgCl abgetrennt und der Äther verdampft. Ausbeute 3.8 g = 97%.

**Brom- und Jod-triacetyl-methan:** Je 2.48 g Silber-triacetyl-methan, suspendiert in auf —10° abgekühltem, wasser-freiem Äther, wurden mit 1.58 g Brom bzw. 2.54 g Jod versetzt. Nach dem Abfiltrieren vom Brom- bzw. Jodsilber wurde der Äther abgedampft. Ausbeute 2.15 g = 97.7% Brom- und 2.55 g = 95.1% Jod-triacetyl-methan.

**Bestimmung des Oxydationswertes:** Gewogenes, in wenig Äther gelöstes Halogen-triacetyl-methan wurde mit angesäuertem Kalium-jodid-Lösung (1:10) geschüttelt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung titriert. 1 Mol Halogen-triacetyl-methan = 1 Mol Jod.

$$0.2624 \text{ g Sbst.: } 19.6 \text{ ccm } n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösg.} — 0.2818 \text{ g Sbst. in 20 g Benzol: } \Delta = 0.315^{\circ}.$$

$$\text{J.C(CO.CH}_3)_3. \text{ Ber. 19.58 ccm. — Ber. M.-G. 268. Gef. M.-G. 261.}$$

$$0.2188 \text{ g Sbst.: } 19.0 \text{ ccm } n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösg.} — 0.2914 \text{ g Sbst. in 17.5 g Benzol: } \Delta = 0.380^{\circ}.$$

$$\text{Br.C(CO.CH}_3)_3. \text{ Ber. 19.07 ccm. — Ber. M.-G. 221. Gef. M.-G. 223.}$$

$$0.2240 \text{ g Sbst.: } 25.2 \text{ ccm } n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösg.} — 0.2709 \text{ g Sbst. in 17.5 g Benzol: } \Delta = 0.428^{\circ}.$$

$$\text{Cl.C(CO.CH}_3)_3. \text{ Ber. 25.37 ccm. — Ber. M.-G. 176. Gef. M.-G. 184.}$$

<sup>12)</sup> Birckenbach u. Kellermann, B. 58, 2382 [1925].

**Bestimmung durch Reduktion:** Gewogene Mengen Halogen-triacetyl-methan wurden in Äther gelöst, durch schweflige Säure zu Halogen-Ion und Triacetyl-methan reduziert. Halogen-Ion wurde als Halogen-silber bestimmt.

0.2054 g Sbst.: 0.1825 g AgJ. — J.C(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. J 47.35. Gef. J 48.03.  
 0.1754 g Sbst.: 0.1482 g AgBr. — Br.C(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. Br 36.16. Gef. Br 34.95.  
 0.2370 g Sbst.: 0.1922 g AgCl. — Cl.C(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. Cl 20.09. Gef. Cl 20.06.

**Verseifung des Jod-triacetyl-methans:** 1) Gewogene Mengen wurden mit Alkohol und KOH auf dem Wasserbade unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und das Jod-Ion — aus dem zerstörten Jodoform — als Silberjodid bestimmt.

0.3248 g Sbst.: 0.2835 g AgJ. — J.C(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. J 47.35. Gef. J 47.18.

2) Zur direkten Bestimmung des bei der Verseifung auftretenden Jodoforms wurden Einwaagen von Jod-triacetyl-methan mit wäßriger *n*-NaOH verseift, die Lösungen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, das ausgeschiedene Jodoform abfiltriert und dessen Jod-Gehalt nach Gane und Webster<sup>18)</sup> bestimmt.

0.3105 g Sbst. = 0.001158 Mole. Vorgelegt 30.0 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösg. Zur Rücktitration verbraucht: 19.06 ccm *n*/<sub>10</sub>-KCNS-Lösg.; demnach verbraucht: 10.94 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösg., ber. 11.58 ccm = 94 % Jodoform.

3) Der Aceton-Gehalt wurde nach Messinger (l. c.) ermittelt. Das nach 2) erhaltene Filtrat vom Jodoform wurde wieder alkalisch gemacht, mit gemessener Jod-Lösung versetzt und aus dem verbrauchten Jod die Menge Aceton berechnet.

0.3105 g Sbst. (siehe 2). Zugegeben 75 ccm *n*/<sub>10</sub>-Jod-Lösg. Zur Rücktitration verbraucht: 46.0 ccm *n*/<sub>10</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg.; demnach verbraucht: 29 ccm *n*/<sub>10</sub>-Jod-Lösg. Da nach: CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>3</sub> + 3J<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = CH<sub>3</sub>. + CH<sub>3</sub>.COOH + 3HJ auf 1 Aceton 6 Jod verbraucht werden, entsprechen 29 ccm *n*/<sub>10</sub>-Jod-Lösg. 0.766 MM (= Millimole) Aceton. Berechnet gemäß der Gleichung: 3J.C(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 7NaOH = 7CH<sub>3</sub>.COONa + 2CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>3</sub> + CHJ<sub>3</sub>, wonach  $\frac{2}{3}$  der eingewogenen Mole als Aceton auftreten:  $1.158 \times \frac{2}{3} = 0.772$  MM Aceton.

4) Die gebildete Essigsäure wurde durch den Verbrauch an NaOH ermittelt.

0.2848 g Sbst. = 0.001063 Mole. Vorgelegt 60 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH. Zur Rücktitration verbraucht: 35.5 ccm *n*/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Demnach verbraucht: 24.5 ccm *n*/<sub>10</sub>-NaOH = 0.00105 Mole.

**Verseifung von Brom- und Chlor-triacetyl-methan:** Infolge der Gleichartigkeit des Verseifungsvorganges mit dem von Jod-triacetyl-methan wurde nur der Gehalt an Bromoform bzw. Chloroform ermittelt durch Zerstörung im Einschmelzrohr mit alkohol. KOH bei 100° und Titration der entstandenen Halogenide.

0.2830 g Sbst.: 12.75 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — Br.C(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. 12.80. Gef. 12.75 = 99.4 % Bromoform.

0.2236 g Sbst.: 12.5 ccm *n*/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — Cl.C(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. 12.74. Gef. 12.5 = 98.1 % Chloroform.

**Reaktion der Halogen-triacetyl-methane mit Kaliumcyanid:** Ätherische Lösungen der Halogen-triacetyl-methane wurden mit wäßriger Kaliumcyanid-Lösung im Mol-Verhältnis 1:2 versetzt. Sofort machte sich der für Halogencyane charakte-

<sup>18)</sup> Ztschr. angew. Chem. 22, 1059 [1909].

ristische Geruch bemerkbar. Nach längerem Schütteln wurde das unverbrauchte Kaliumcyanid mit  $n/10$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. bestimmt. Dabei zeigte sich, daß der Umsatz nicht in äquimolekularem Verhältnis vor sich geht, weil gleichzeitig Halogenoform gebildet wird, Jodoform am leichtesten.

**Optische Messungen:** Zur Aufnahme diente der „Quarz-Spektrograph für Chemiker“ von Zeiß. Lichtquelle war ein kondensierter Wolfram-Funke, der sich durch eine besonders gleichmäßige Intensität in dem betrachteten Spektralgebiet auszeichnet. Die Aufnahmen wurden auf Agfa-Chromoisolarplatten gemacht, die mit Vaselineöl sensibilisiert wurden. Die zu untersuchenden Lösungen befanden sich in Cuvetten von logarithmisch abgestufter Dicke nach Scheibe. Das durch einen rotierenden Sektor geschwächte Strahlenbündel für das Vergleichsspektrum durchlief eine Cuvette mit reinem Wasser. Die Mischungen wurden in der Weise hergestellt, daß eine  $n/500$ -Triacetyl-methan-Lösung entweder mit dem gleichen Volumen Wasser oder mit der gewünschten Menge Alkali verdünnt wurde. Die Äquivalenz-Verhältnisse können aus der Beschriftung der Kurve entnommen werden. Die beobachteten Punkte sind verschiedenartig gekennzeichnet, der wahrscheinliche Verlauf der Absorptionskurven durch ausgezogene Linien angegeben. Die gestrichelte Kurve gibt das Absorptionsspektrum des Acetats des Acetyl-acetons an.

### Diacetyl-methan.

**Silbersalz:** Eine frisch bereitete, eiskalte, wäßrige Natrium-diacetyl-methan-Lösung wurde mit Silbernitrat-Lösung unter Rühren versetzt, das Silbersalz abgesaugt, mit Alkohol, Äther gewaschen und getrocknet. Im feuchten Zustande tritt alsbald durch Reduktion ein Silberspiegel auf. Beim Glühen hinterbleibt Silber.

0.2504 g Sbst.: 0.1344 g Ag.

Ag.CH(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Ag 52.17. Gef. Ag 52.28.

**Monohalogen-diacetyl-methane:** Sie wurden durch Umsetzung von Silber-diacetyl-methan-Aufschlämmungen in auf -10° gekühltem Äther mit ber. Mengen Brom oder Jod, bzw. durch Einleiten von Chlor dargestellt. Ausbeute ca. 98—99 %. Bestimmung des Oxydationswertes erfolgte wie bei den Halogen-triacetyl-methanen mittels angesäuerter Kaliumjodid-Lösung.

0.5006 g Sbst.: 73.65 ccm  $n/10$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. — 0.5530 g Sbst. in 16.7 g Benzol: Δ = 1.238°.

Cl.CH(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Cl 26.36. M.-G. 134.5. Gef. Cl 26.03. M.-G. 136.

0.1420 g Sbst.: 15.85 ccm  $n/10$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. — 0.3414 g Sbst. in 21.98 g Benzol: Δ = 0.393°.

Br.CH(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Br 44.65. M.-G. 179. Gef. Br 44.60. M.-G. 201.

0.1202 g Sbst.: 10.5 ccm  $n/10$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösg. — 0.3615 g Sbst. in 17.58 g Benzol: Δ = 0.456°.

J.CH(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. J 56.16. M.-G. 226. Gef. J 55.4. M.-G. 229.

Bestimmung durch Reduktion erfolgte analog den Angaben bei Halogen-triacetyl-methan mittels schwefliger Säure.

0.6022 g Sbst.: 0.6206 g AgCl. — Cl.CH(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Cl 26.36. Gef. Cl 25.5.

0.2032 g Sbst.: 0.2128 g AgBr. — Br.CH(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Br 44.65. Gef. Br 44.57.

0.2206 g Sbst.: 0.2272 g AgJ. — J.CH(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. J 56.16. Gef. J 55.6.

**Verseifung des Jod-diacetyl-methans:** 3 HC(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4 NaOH = CHJ<sub>3</sub> + 2CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>3</sub> + 4CH<sub>3</sub>.COONa. Eingewogene Mengen wurden mit  $n$ -NaOH verseift, die Lösung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, das ausgeschiedene Jodoform abfiltriert und gewogen. Im Filtrat wurde der Aceton-Gehalt nach Messinger (l. c.) ermittelt.

0.1398 g Sbst. = 0.609 MM. Erhalten 0.0817 g  $\text{CH}_3$  = 0.207 MM., ber. 0.203 MM. Dem Filtrat zurückgegeben 50 ccm  $n/10$ -Jod-Lösg. Zur Rücktitration verbraucht: 25.7 ccm  $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg. Demnach verbraucht: 24.3 ccm  $n/10$ -Jod-Lösg., die 0.405 MM. Aceton entsprechen. Ber. 0.406 MM.

**Verseifung von Brom- und Chlor-diacetyl-methan:** Es wurde in gleicher Weise wie bei Brom- und Chlor-triacetyl-methan verfahren und nur Brom und Chlor des Bromoforms bzw. Jodoforms nach deren Zerstörung bestimmt.

0.1422 g Sbst.: 8.0 ccm  $n/10\text{-AgNO}_3$ -Lösg. —  $\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Ber. 7.94. Gef. 8.0 = 99.1 % Bromoform.

0.2835 g Sbst.: 21.05 ccm  $n/10\text{-AgNO}_3$ . —  $\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Ber. 21.08. Gef. 21.05 = 99.8 % Chloroform.

**Reaktion der Halogen-diacetyl-methane mit Kaliumcyanid:** Ätherische Lösungen der Halogen-diacetyl-methane wurden mit wäßriger Kaliumcyanid-Lösung im Mol-Verhältnis 1:2 versetzt. Sofort trat der Halogencyan-Geruch auf. Auch hier zeigte sich bei Zurücknahme des unverbrauchten Kaliumcyanids mittels Silbernitrits, daß ein äquimolekularer Umsatz nicht stattgehabt hatte.

**Darstellung und Bestimmung der Kupfer-halogen-diacetyl-methane:** 1) Beim Schütteln einer Lösung von Kupferacetat in Eisessig oder Benzol mit den Halogen-diacetyl-methanen bildete sich beim Entfernen des Eisessigs oder beim Versetzen mit Äther ein flockiger Niederschlag, der beim Umkrystallisieren aus Benzol reines Kupfer-halogen-diacetyl-methan gibt. Schmp. unt. Zers. bei 180°.

2) **Oxydationswert:** Das aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung in Freiheit gesetzte Jod wurde mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. 1 Mol Kupfer-halogenverbindung = 5 Atome J. Das Kupfer wurde nach dem Abrauchen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolytisch bestimmt.

0.1940 g Sbst.: 28.15 ccm  $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg. — 4.485 mg Sbst.: 6.05 mg  $\text{CO}_2$ , 1.780 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.094 g Sbst.: 0.0188 g Cu.

$\text{Cu}[\text{CCl}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_2$ . Ber. Cl 21.45, C 36.31, H 3.66, Cu 19.28.  
Gef. „ 20.6, „ 36.88, „ 4.44, „ 19.8.

0.2122 g Sbst.: 24.8 ccm  $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg.

$\text{Cu}[\text{CBr}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_2$ . Ber. Br 37.9. Gef. Br 37.3.

0.2016 g Sbst.: 19.25 ccm  $n/10\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösg.

$\text{Cu}[\text{CJ}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_2$ . Ber. J 49.13. Gef. J 48.4.

3) **Verseifung mit Alkalien:** Sie wurde wegen des Auftretens von Kupferhydr oxyd nicht quantitativ verfolgt. Jodoform konnte deutlich wahrgenommen werden.

4) **Reaktion mit Acetylchlorid:** Eine Aufschlämmung von Kupfer-chlor-diacetyl-methan in absol. Äther wurde mit der ber. Menge Acetylchlorid versetzt, worauf sich Kupferchlorid ausschied und nach Abdestillieren des Äthers Chlor-triacetyl-methan gewonnen wurde. Ausbeute 40 % d. Th. Sdp.<sub>708</sub> 152°.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Kupfer-brom- und -jod-diacetyl-methan konnten Brom- und Jod-triacetyl-methan nicht rein dargestellt werden, da sich zu rasch Folge-Reaktionen einstellten.