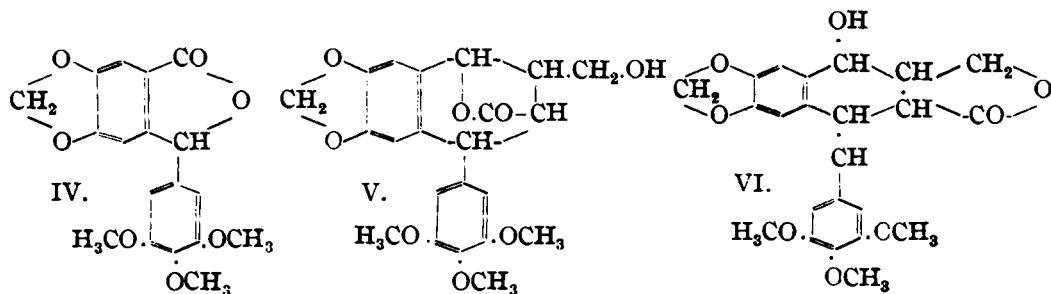


der Podophyllsäure folgen im Verein mit unseren früheren Beobachtungen für Podophyllotoxin und Pikro-podophyllin die Formeln V und VI:



Die ausführliche Begründung für diese Formeln geben wir in einer II. Abhandlung über Podophyllin, die bereits Anfang August abgeschlossen wurde und sich zurzeit im Druck befindet.

### 319. K. v. Auwers: Über Triacetyl-methan.

(Eingegangen am 26. September 1932.)

In seinem Werk<sup>1)</sup> verficht W. Hückel die These, daß bei den Metall-derivaten enolisierbarer Ketone grundsätzlich ein Gleichgewicht zwischen *O*- und *C*-Salz — wenn der Kürze halber diese Ausdrucksweise gestattet ist — anzunehmen sei, bezweifelt aber selber die Möglichkeit eines Nachweises der jedenfalls nur in sehr geringer Menge vorhandenen *C*-Derivate. Im Hinblick auf diese Anschauung verdienen eigenartige Beobachtungen von Birckenbach, Kellermann und Stein<sup>2)</sup> am Triacetyl-methan Interesse. Sie fanden, daß das Kaliumsalz der Verbindung je nach dem Grad der Verdünnung und je nach An- oder Abwesenheit von Alkali das Absorptionspektrum der Enol- oder der Keto-Form zeigt. Beim Silbersalz verschwand dagegen das anfangs vorhandene Enol-Spektrum im Laufe einiger Stunden, und nach einigen Tagen war an seine Stelle das Spektrum der Keto-Form getreten.

Im Fall des Kaliumsalzes lassen sich die Erscheinungen zwangsläufig auf den wechselnden Grad der Hydrolyse eines *O*-Salzes zurückführen, während das eigentümliche Verhalten des Silbersalzes die Frage offen läßt, ob etwa an eine Umlagerung im Sinne Hückels gedacht werden könnte. Vor einem so weitgehenden, den allgemeinen Anschauungen widersprechenden Schluß wäre jedoch eine weitere gründliche Untersuchung des Triacetyl-methans erforderlich, zumal einige Angaben der Autoren m. E. Bedenken erwecken. So soll sich die Substanz unter Benutzung von Phenol-phthalein als Indicator scharf titrieren lassen, andererseits aber erst durch einen großen Überschuß von Alkali völlig enolisiert werden. Auch dürfte es fraglich sein, ob eine so leicht verseifbare Substanz tatsächlich in Gegenwart von *n*-,Kalilauge einige Zeit unverändert bleibt.

<sup>1)</sup> Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie I, 199ff. [1931].

<sup>2)</sup> B. 65, 1071 [1932].

Um zu prüfen, ob etwa das Triacetyl-methan auch in spektrochemischer Hinsicht irgendwelche Besonderheiten aufweist, habe ich es nach dieser Richtung hin untersucht<sup>3)</sup>. Aus den Bestimmungen berechnen sich folgende spez. Exaltationen:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_b$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_a)$
Ber. für Triketon .....	+1.82	+1.89	+75 %	+85 %
„ „ Enol-Diketon .....	+1.11	+1.15	+52 %	+60 %

Das Triketon müßte normales Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen; da sich aber selbst für die Enol-Formel kräftige Überschüsse ergeben, muß die Substanz stark enolisiert sein. Um eine zahlenmäßige Schätzung zu ermöglichen, wurden noch das Acetat des Diacetessigesters, das Athoxy-methylen-aceton und das Acetat des Acetyl-acetons untersucht. In der folgenden Zusammenstellung sind die Formeln dieser 3 Substanzen und des Triacetyl-methans so geschrieben, daß die für das spektrochemische Verhalten maßgebenden Besonderheiten der Struktur ohne weiteres erkennbar sind.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_b$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_a)$
$\begin{array}{ccccccc} \text{:O} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C=O} \\   & & & & & &   \\ \text{O=C---CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{O=C---OC}_2\text{H}_5 & \text{OC}_2\text{H}_5 & \text{CH}_3 & & \end{array}$	+0.60	+0.63	+29 %
$\begin{array}{ccccccc} \text{:O} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C=O} \\   & & & & & &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & & \text{O=C---CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	+1.54	+1.63	+78 %
$\begin{array}{ccccccc} \text{:O} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{C=O} \\   & & & & & &   \\ \text{O=C---CH}_3 & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	+0.84	+0.91	+60 %
$\begin{array}{ccccccc} \text{:O} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CO} \\   & &   & & & &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 & \text{O=C---CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \end{array}$	+1.11	+1.15	+52 %

Ganz sicher läßt sich aus diesen Zahlen die Zusammensetzung des Triacetyl-methans nicht berechnen, doch kommt man bei Anwendung der in früheren Arbeiten<sup>4)</sup> mitgeteilten Rechnungsverfahren, wie hier nicht im einzelnen dargelegt werden soll, zu dem Ergebnis, daß es im Gleichgewichtszustand zu mindestens drei Vierteln, wahrscheinlich aber in noch höherem Grade, enolisiert ist. Damit schließt sich der Körper ähnlich gebauten Verbindungen an; in refraktometrischer Hinsicht bietet er also nichts Ungewöhnliches, und seine Salze stellen entsprechend *O*-Derivate dar. Daß den Absorptionsspektren nach die Verbindung in wäßriger oder salzsaurer Lösung ganz überwiegend als Keton besteht, bildet keinen Widerspruch, da eine ähnlich stark ketisierende Wirkung dieser Lösungsmittel auch bei anderen hoch enolisierten Substanzen, z. B. beim Acetyl-aceton, beobachtet worden ist.

Erwünscht wäre u. a., das Absorptionsspektrum des unverdünnten Triacetyl-methans kennen zu lernen und seinen Enol-Gehalt — auch in verschiedenen Medien — durch Brom-Titration festzustellen.

Das spektrochemische Beobachtungsmaterial ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

<sup>3)</sup> Für die Freundlichkeit, ein Präparat für diesen Zweck frisch herstellen zu lassen, sage ich Hrn. Birkenbach verbindlichsten Dank.

<sup>4)</sup> A. 415, 169 [1918], 426, 161 [1921].

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	$t^0$	$d_4^t$	$n_{\alpha}^t$	$n_{\text{He}}^t$	$n_{\beta}^t$
1	Triacetyl-methan ...	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}_2''$	142.08	17.6	1.0591	1.46324	1.46740	1.47802
2	Acetat des Diacetessigsäure-äthylesters <sup>4)</sup> ...	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2'\text{O}_3''$	214.11	20.6	1.1125	1.45518	1.45856	1.46693
3	Äthoxymethylen-acetylacetone <sup>5)</sup> ....	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}'\text{O}_2''$	156.10	19.0	1.0456	1.48137	1.48626	1.49904
4	Acetat des Acetylacetons <sup>6)</sup> .....	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}'\text{O}_2''$	142.08	17.3	1.0734	1.46690	1.47139	1.48283

Marburg, Chemisches Institut.

320. L. Birckenbach, K. Kellermann und W. Stein:  
Bemerkungen zur Mitteilung von K. v. Auwers: Über Triacetyl-methan.

(Eingegangen am 26. September 1932.)

Im Anschluß an die voranstehende, uns von Hrn. v. Auwers im Manuskript freundlichst zur Verfügung gestellte Veröffentlichung, möchten wir uns folgende Stellungnahme gestatten:

1. Eine Aussage darüber, ob in den Salzen des Triacetyl-methans eine  $O$ - oder  $C$ -Bindung des Metalls vorliegt, ist in unserer Untersuchung<sup>1)</sup> nicht beabsichtigt und wohl auch nicht möglich. Am einfachsten läßt sich auf Grund der Absorptionsspektren das Verhalten der Salzlösungen folgendermaßen deuten: Das Salz leitet sich ursprünglich von der Enol-Form des Triacetyl-methans ab. Beim Auflösen in Wasser erfolgt weitgehende Hydrolyse in KOH und freies Triacetyl-methan. KOH absorbiert im beobachteten Gebiet nicht, Triacetyl-methan zeigt infolge der ketisierenden Wirkung des Wassers ein weit nach der Keto-Seite verschobenes Spektrum. Beim K-Salz erfolgt die Hydrolyse schnell, beim Ag-Salz langsam.

2. Der Widerspruch, daß sich Triacetyl-methan unter Verwendung von Phenol-phthalein scharf titrieren läßt, anderseits aber erst durch einen großen Überschuß von Alkali völlig enolisiert werden kann, ist nur scheinbar. Die Titration wurde durchgeführt in etwa  $n_{20}$ - bis  $n_{50}$ -Lösung, die optische Bestimmung hingegen in  $n_{1000}$ -Lösung. Im letzteren Falle ist also ein 10-facher Überschuß an KOH erst  $n_{100}$ . Daß die Titration des Triacetyl-methans (Dissoziationskonstante  $1.3 \times 10^{-6}$ ) mit Hilfe von Phenol-phthalein möglich ist, wird ferner durch den Befund von Astruc und Musco<sup>2)</sup> gestützt, die Acetyl-aceton (Dissoziationskonstante  $1.5 \times 10^{-6}$ ) mit KOH scharf titrieren konnten.

3. Die Frage, ob innerhalb der Beobachtungszeit eine merkbare Verseifung des Triacetyl-methans eingetreten war, die das Aussehen des Spektrums hätte beeinflussen können, ist ausdrücklich geprüft und im negativen

<sup>1)</sup> Präparat von Hrn. Dr. O. Umgemach.

<sup>2)</sup> Präparat von Hrn. Birckenbach. — Die zur Verfügung stehende Menge war sehr gering, so daß die Bestimmungen etwas unsicher sind.

<sup>1)</sup> B. 65, 1071 [1932]. <sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 131, 944 [1900].