

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	$t^0$	$d_4^t$	$n_D^t$	$n_{He}^t$	$n_B^t$
1	Triacetyl-methan ...	$C_7H_{10}O'_2''''$	142.08	17.6	1.0591	1.46324	1.46740	1.47802
2	Acetat des Diacetessigsäure-äthylesters <sup>4)</sup> ).	$C_{10}H_{14}O_4'O_3''''$	214.11	20.6	1.1125	1.45518	1.45856	1.46693
3	Äthoxymethylen-acetylaceton <sup>5)</sup> ....	$C_8H_{12}O'_2''''$	156.10	19.0	1.0456	1.48137	1.48626	1.49904
4	Acetat des Acetyl-acetons <sup>5)</sup> .....	$C_7H_{10}O'_2''''$	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, andererseits 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  $1.3 \times 10^{-8}$ ) mit Hilfe von Phenol-phthalein möglich ist, wird ferner durch den Befund von Astruc und Musco<sup>2)</sup> gestützt, die Acetyl-aceton (Dissoziationskonstante  $1.5 \times 10^{-8}$ ) 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>4)</sup> Präparat von Hrn. Dr. O. Ungemach.

<sup>5)</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 181, 944 [1900].

$n_D^{20}$	$M_x$		$M_D$		$M_\beta - M_x$		$M_\gamma - M_x$		$EM_x$	$EM_D$	$E(M_\beta - M_x)$	$E(M_\gamma - M_x)$	$\xi$
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.48834	35.40	36.97	35.61	37.25	0.68	1.00	1.06	1.70	+1.57	+1.64	+0.34	+0.64	1
—	50.96	52.24	51.23	52.57	0.90	1.16	1.44	—	+1.28	+1.34	+0.26	—	2
1.50965	40.12	42.52	40.34	42.88	0.74	1.32	1.17	2.10	+2.40	+2.54	+0.58	+0.93	3
—	35.52	36.72	35.72	37.02	0.67	1.07	1.06	—	+1.20	+1.30	+0.40	—	4

Sinne entschieden worden (S. 1073 oben). Der 500-fache Überschuß an KOH wäre für die praktisch vollständige Enolisierung zwar nicht erforderlich gewesen, wurde jedoch zur Sicherheit angewandt.

4. In Übereinstimmung mit Hrn. v. Auwers glauben wir, daß aus unseren Absorptionsmessungen an wäßrigen Lösungen über die Konstitution des homogenen Triacetyl-methans, insbesondere über dessen Enol-Keto-Gleichgewicht, keine Schlüsse gezogen werden sollen. Darüber hinaus möchten wir ferner hervorheben, daß diese Messungen der Absorptionsspektren an den wäßrigen Lösungen der Salze des Triacetyl-methans keinen Schluß auf die Bindungsart der festen Salze zulassen.

Für unsere Zwecke der Abgrenzung der Pseudohalogen-Eigenschaften dieser Körperklasse werden wir weitere Untersuchungen über Triacetyl-methan nicht anstellen.

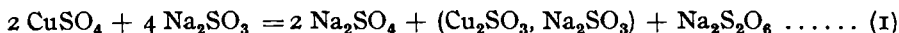
Clauthal, den 24. September 1932.

### 321. Paul Baumgarten: Über die Oxydation wäßriger Alkalisulfit-Lösung durch Kupfer(II)-salz in Gegenwart von Pyridin.

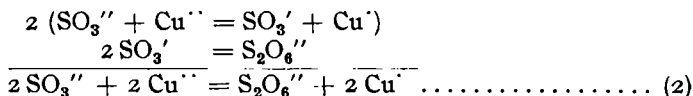
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1932.)

Die Oxydation von Alkalisulfit durch Kupfer(II)-salz in wäßriger Lösung ist besonders von Baubigny<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden. Als wichtigstes Ergebnis seiner Versuche kann die Bildung von Dithionat, die schon in der Kälte neben der Oxydation von Sulfit zu Sulfat vor sich geht, angesehen werden. Baubigny nimmt folgendes Reaktionsschema an:



Das Wesentliche des dieser Gleichung zugrunde liegenden chemischen Mechanismus sehen Franck und Haber<sup>2)</sup> in Übereinstimmung mit einer schon von Baubigny geäußerten Anschauung in der Aufeinanderfolge zweier Teilvorgänge:



<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 701 [1912]; Ann. Chim. Phys. [9] **1**, 201 [1914].

<sup>2)</sup> Ber. Berl. Akad. Wiss. **1931**, 250; F. Haber, Naturwiss. **19**, 450 [1931].