

Gegenüber Perjodat sind beide Zucker überraschend beständig. In der Kälte reagieren sie nur sehr langsam. In der Wärme werden 2 Mole Perjodat verbraucht; dann kommt die Reaktion zum Stillstand. Danach lassen sich 0,5–0,7 Äquivalente Säure (Ameisensäure) titrieren. Acetaldehyd wurde qualitativ nachgewiesen. Formaldehyd entsteht nicht. Die Zucker enthalten demnach keine CH_2OH -Gruppe, es sei denn in der Nachbarschaft zu einem nicht hydroxylierten (und nicht oxydablen) Kohlenstoffatom. Die Reduktionskraft nach Hagedorn-Jensen beträgt für beide Zucker gleichermaßen nur etwa 50 % der gleichen Gewichtsmenge von Glucose.

Tyvelose und Abequose sind demnach offenbar stereoisomer, indem sie sich bei allen Reaktionen gleich verhalten. Sie zeigen lediglich unterschiedliche Drehungswerte (siehe Tab. 2). Die neuen Zucker sind Methylaldopentosen, welche jedoch gegenüber den bisher bei Bakterien bekannten Methylpentosen (z. B. Rhamnose) an Stelle von fünf nur vier Sauerstoff-Atome enthalten und somit die gleiche Zusammensetzung wie Bisdesoxy-hexosen (Desoxy-methylpentosen) besitzen.

Von Desoxy-methylpentosen sind bekanntlich in der Natur bislang nur Vertreter der 2,6-Bisdesoxy-hexosen (z. B. Digitoxose) und ihre O-Methyl-Derivate bekannt. Alle 2-Desoxyaldosen ergeben eine positive *Keller-Kiliani*-Reaktion¹¹⁾. Diese Reaktion ist bei Tyvelose und Abequose negativ. Eine Methylen-Gruppe in 4-Stellung ist durch das Auftreten von Acetaldehyd nach Perjodat-Behandlung ausgeschlossen; befände sich die Methylen-Gruppe in 5-Stellung (Äthyl-tetrose), so müßten theoretisch 3 Mole Perjodat verbraucht werden und 3 Mole titrierbare Säure entstehen. Es käme also lediglich eine Methylen-Gruppe

in 3-Stellung in Betracht (3-Desoxy-methylpentose). Gegen die Formulierung als Desoxymethylpentosen spricht indessen vorerst der Verlauf der Perjodatoxydation. Digitoxose (2,6-) ist vergleichsweise wesentlich reaktionsfähiger und verbraucht schon in der Kälte weit mehr als 2 Mole. Dieses Verhalten sollte man auch von einer 3,6-Bisdesoxy-hexose erwarten. Prinzipiell im Einklang mit den bisher vorliegenden Ergebnissen stände die Formulierung der neuen Zucker als verzweigte Methylaldosen entsprechend der Formeln I. Derartige Zucker würden eine gewisse Analogie zu der in den letzten Jahren als Baustein des Streptomycins aufgefundenen Streptose (II)¹²⁾ aufweisen.

Mit der weiteren Strukturaufklärung der neuen Zucker sind wir beschäftigt¹³⁾.

Die bei den anderen gramnegativen Bakterien bislang aufgefundenen „schnellen Komponenten“ verhalten sich papierchromatographisch teilweise sehr ähnlich wie Tyvelose oder wie Abequose (vgl. Bild 1). Ob sie jeweils mit diesen identisch sind oder ob es neben den beiden Desoxyzuckern noch weitere von ihnen verschiedene gibt, kann erst entschieden werden, wenn die entsprechenden Substanzen der betreffenden Bakterienarten rein dargestellt und analysiert sind.

Eingeg. am 2. September 1953 [A 522]

¹²⁾ R. U. Lemieux u. M. L. Wolfrom, *Adv. Carbohydr. Chem.* 3, 364 [1948]; S. A. Waksman, *Science* [New York] 118, 259 [1953].

¹³⁾ Eine ausführliche Darstellung erscheint demnächst im Rahmen unserer Mitteilungen über bakterielle Reizstoffe in der *Z. Naturforschung*.

¹¹⁾ T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* 31, 888 [1948].

Analytisch-technische Untersuchungen

Analytische Bestimmung von Diacetylen und Monovinylacetylen

Von Dr. R. KRÜGER und Dr. THERESE GÖSSL

Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls, Marl

Diacetylen und Monovinylacetylen können im Gemisch mit anderen Acetylenen durch Feinfraktionierung, Gefrierpunktsbestimmung oder argentometrische Titration bestimmt werden; besonders eingehend wird ihre quantitative Analyse über das Dimethylglyoxim behandelt.

Diacetylen und Monovinylacetylen fallen bei verschiedenen technischen Verfahren teils als Hauptprodukt, teils als erwünschtes oder auch lästiges Nebenprodukt meist gemeinsam mit anderen Acetylenen oder auch mit olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen an. Ihre analytische Bestimmung ist für Umsetzungen im Laboratorium wie im Großbetrieb von Bedeutung. Wir berichten über die von uns bearbeiteten Bestimmungsmöglichkeiten der C_4 -Acetylene. Die nach unseren Erfahrungen ausgezeichnete spektralanalytische und massenspektrometrische Erfassung des C_4 -Acetylen-Gehaltes soll jedoch als Sonderfall einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Trennung durch Feinfraktionierung

Die Trennung der beiden Acetylene Mova (Monovinylacetylen) und Dia (Diacetylen) durch Feinfraktionierung ist zwar grundsätzlich möglich, da das Zweistoffgemisch weitgehend ideales Verhalten zeigt. Es sind aber eine Kolonne sehr hoher Bodenzahl und beträchtliche Zeit erforderlich (vgl. Bild 1). Für die Analyse von Betriebsprodukten kommt das Verfahren nicht in Frage.

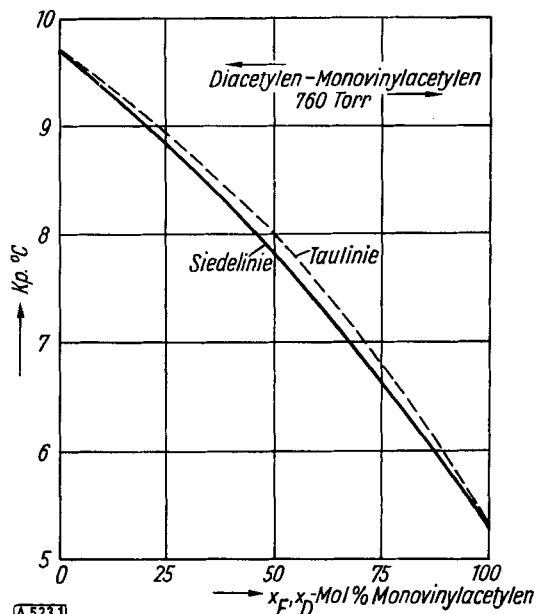


Bild 1. Siedekurven des Systems Monovinylacetylen und Diacetylen

Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung

Wir fanden, daß die Gefrierpunktserniedrigung des Dia bei Zusätzen von Mova und anderen Kohlenwasserstoffen wie Butadien, Allen, Propylen und Allylen bis zu einem Anteil von 40 Vol.% nur vom molaren Anteil dieses Zusatzes abhängt und daher durchaus für die Ermittlung des Diagehaltes herangezogen werden kann (Tab. 1 u. Bild 2).

Vol. % Dia	Vol. % Mova	Fp der Mischung
100,0	0,0	-36,5 °C
84,0	16,0	-43,5 °C
79,4	20,6	-47,0 °C
27,5	72,5	-52,5 °C
35,6	63,4	-58,5 °C
38,4	61,6	-63,0 °C
58,7	41,3	-68,3 °C

Tabelle 1

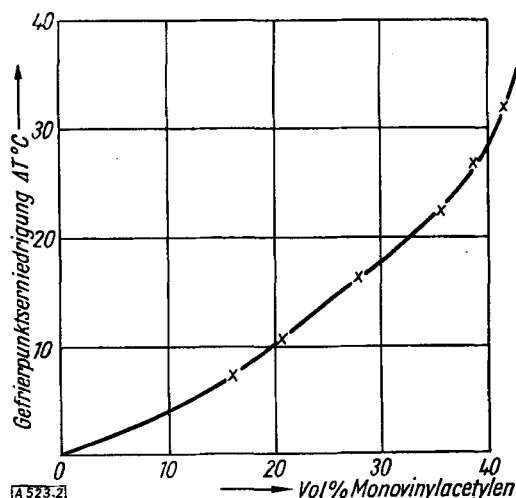


Bild 2. Gefrierpunktserniedrigung von Diacetylen bei Zusatz von Monovinylacetylen

Diese mit einem mittleren Fehler von $\pm 1,0\%$ behaftete Methode ist in vielen Fällen wertvoll, doch nicht ganz allgemein anwendbar.

Titration mit Silbernitrat

In Gemischen mehrerer gasförmiger Acetylene mit anderen Gasen ermöglicht es die Absorption mit einer Quecksilbercyanid-Lösung bekanntlich alle Acetylene zu erfassen, die ein oder mehrere durch Metall ersetzbare Wasserstoff-Atome besitzen. Andererseits ist es möglich, den durch Metall ersetzbaren Wasserstoff der Acetylene maßanalytisch durch Titration der Acetylene mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung zu erfassen. Hierbei verbraucht Mova auf eine Molekel ein Äquivalent und Dia zwei Äquivalente Silbernitrat. Beide Verfahren, die gasvolumetrische Bestimmung der Gesamtacetylene und die maßanalytische Ermittlung des reaktionsfähigen Wasserstoffs, geben die Möglichkeit, den Gehalt an Mova bzw. Dia eines Gemisches dieser Acetylene auch in Gegenwart anderer Kohlenwasserstoffe, jedoch in Abwesenheit weiterer Acetylene zu errechnen.

Spezifische Diacetylen-Bestimmung

Nieuwland und Mitarbeiter berichten über die Darstellung zahlreicher Acetale durch Anlagerung verschiedener Alkohole an Acetylen^{1, 2)}, Alkyl-³⁾ und Vinylacetylen⁴⁾ unter

¹⁾ J. A. Nieuwland, R. R. Vogt u. W. L. Foohey, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1018 [1930].

²⁾ H. D. Hinton u. J. A. Nieuwland, ebenda 52, 2892 [1930].

³⁾ G. F. Hennion, D. B. Killian, Th. H. Vaughn u. J. A. Nieuwland, ebenda 56, 1130 [1934]. D. B. Killian, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, ebenda 56, 1384 [1934].

⁴⁾ D. B. Killian, G. F. Hennion, u. J. A. Nieuwland, ebenda, 56, 1786 [1934].

dem katalytischen Einfluß von Quecksilberoxyd und Borfluorid⁵⁾. Sie erreichten Ausbeuten an Acetalen und Ketalen (Keton-Acetale) von 50–80%. Die dargestellten Verbindungen sind durch Einwirkung von Säuren leicht in die entspr. Aldehyde bzw. Ketone und Alkohol zu spalten.

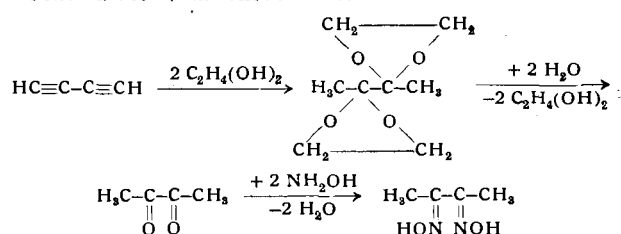
In unserem Laboratorium wurde bereits früher von einem von uns zusammen mit W. Thury und H. Schüller versucht, diese Reaktionen analytisch anzuwenden. Die wegen der Kriegereignisse frühzeitig abgebrochenen Arbeiten zeigten, daß sich Methanol in Gegenwart von HgO und BF₃ an Diacetylen unter Bildung von Methoxyl-Gruppen in 2- und 3-Stellung anlagert. Bei Behandlung des Ketals mit Hydroxylamin-chlorhydrat wurde Dimethylglyoxim erhalten, das als Nickel-dimethylglyoxim gefällt wurde⁶⁾. Die Acidität des Hydroxylamin-chlorhydrats reicht zur vollständigen Hydrolyse des Ketals aus. Die mit Methanol je nach den Reaktionsbedingungen erhaltenen wechselnden und nicht genügend reproduzierbaren Ausbeuten schlossen die Anwendung in der Analyse zunächst aus.

Die von uns neuerdings wieder aufgenommenen Arbeiten mit Dia brachten durch Aktivierung des Katalysators mit Trichloressigsäure⁴⁾ und durch Anlagerung des Äthylenglykols an Stelle von Methanol befriedigende Ausbeuten.

Ein bei der Fällung des Nickel-dimethylglyoxims oft beobachteter Einschluß von Hg(II)-salzen veranlaßte uns, diese nach dem Entstehen des Ketals und vor Bildung des Dimethylglyoxims in das unlösliche Quecksilber(I)-chlorid überzuführen und so zu entfernen. Erreicht wird dies durch Zufügen von Chloralhydrat, in dessen Gegenwart die Hg(II)-Verbindung im Augenblick der Zugabe von Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung reduziert wird.

Wir zögern dabei durch Senken der Reaktionstemperatur auf 0 °C die Bildung des Dimethylglyoxims bis nach der völligen Ausfällung des Hg₂Cl₂ hinaus und verhindern so das Einschließen von Dimethylglyoxim in den Hg₂Cl₂-Niederschlag.

Schema des Reaktionsverlaufs:



Die entwickelte Analysenmethode hat sich bei zahlreichen Betriebsproben bewährt (vgl. Tabelle 2). Für die Umrechnung des ausgewogenen Ni-dimethylglyoxims auf Dia ist die Kenntnis des Molvolumens erforderlich. Diesen in der Literatur noch nicht aufgeführten Wert haben wir bei 25 °C gemessen und auf 0 °C reduziert. Das Molekularvolumen des Diacetylen beträgt $21,90 \pm 0,02$. Die in der Tabelle aufgeführten Dia-Gehalte wurden jedoch mit dem Molvolumen eines idealen Gases (22,40) berechnet, wodurch zwei entgegengesetzt gerichtete geringfügige Fehler kompensiert werden. Die Ergebnisse der Methode sind durchaus befriedigend.

Es sei schon hier auf die unten näher erläuterte Störung bei Anwesenheit von größeren Mengen C₂H₂ hingewiesen. Acetylen bildet mit Glykol bei den gegebenen Reaktionsbedingungen Dioxan und Glykol-äthylidenäther, die

⁵⁾ Zusammenfassende Übersicht in „Neuere Methoden d. präp. organ. Chemie“, Verlag Chemie, Berlin 1944; D. Kästner, S. 419.

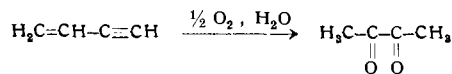
⁶⁾ H. Schmalfuß u. H. Rethorn, Z. Unters. Lebensmittel, 70, 233 [1935].

Infolge ihres Lösungsvermögens für Ni-dimethylglyoxim die vollständige Fällung des Niederschlages verhindern. Die Störung wird wohl am einfachsten durch Anreicherung des Dia durch Adsorption an Kieselgel bei -80 °C und anschließende Desorption mit höchstens 10–15 ml Methanol vermieden.

Bei geringem Dia-Gehalt in dem zu analysierenden Gemisch ist die Anwendung der unten beschriebenen kolorimetrischen Methode zweckmäßig. Das Ni-dimethylglyoxim wird mit Chloroform extrahiert und mit Salzsäure zerlegt. Das freigemachte Nickel wird durch Brom-Zugabe in die 4-wertige Form übergeführt und schließlich mit der besonders empfindlichen Farbreaktion des Ni(IV) mit Dimethylglyoxim erfaßt⁷⁾. Die übrigen Acetylene, insbes. auch Mova, reagieren ebenso wie andere Kohlenwasserstoffe bei den Versuchsbedingungen nicht unter Bildung von Dimethylglyoxim, so daß die Reaktion spezifisch für Dia ist.

Monovinylacetylen-Bestimmung

Auf der Suche nach einer geeigneten Methode wurde Mova nach Eberhardt⁸⁾ mit Hilfe von Quecksilber(II)-salzen in schwefel-saurer Lösung aufoxydiert und unter Bildung von Diacetyl Wasser angelagert:



Dabei wird ein Teil der im Überschuß vorhandenen Quecksilber(II)-salze zur Quecksilber(I)-Verbindung reduziert. Aus der entstehenden Anlagerungsverbindung zwischen Diacetyl und Quecksilbersalz wird das Diketon durch konz. Salzsäure freigemacht und nun Hydroxylamin zur Bildung von Dimethylglyoxim zugegeben.

Die Ausbeute an Ni-dimethylglyoxim ist sehr stark von den Versuchsbedingungen bei der Überführung zum Diacetyl abhängig, wie Tabelle 3 zeigt.

⁷⁾ Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals; New York 1944, S. 339.
⁸⁾ E. Eberhardt, DRP. 615 637 [1935], I.G. Farbenind. A.-G.

Variation der Reaktionszeit
bei 100 °C und 1 g HgO + 2 ml konz. H₂SO₄ + 9 (ml H₂O):

Zeit:	1/4 h	1/2 h	1 h	2 h
Ausbeute:	25 %	47 %	56 %	58 %

Variation der Schwefelsäure-Menge bei 1/2 h Reaktionszeit:

ml konz. H ₂ SO ₄ :	3 ml	4 ml	5 ml
Ausbeute:	56,7 %	75,8 %	66,3 %

Variation von HgO bei 1 h Reaktionszeit und 4 ml konz. H₂SO₄:

g HgO:	0,5 g	1 g	2 g	3 g	4 g
Ausbeute:	27,6 %	76 %	99 %	61,3 %	52 %

Variation der Wassermenge (bisher 10 ml)

bei 1 h Reaktionszeit, 2 g HgO und 4 ml konz. H₂SO₄:

ml H ₂ O:	5 ml	20 ml	30 ml
Ausbeute:	37,1 %	68,4 %	46,2 %

Tabelle 3

Die optimalen Versuchsbedingungen lassen sich jedoch verhältnismäßig leicht einhalten, da die Probe gasförmig ist und daher bei der Zugabe die Konzentrationsverhältnisse nicht geändert werden. Wir erhielten auch hier durchaus befriedigende Ergebnisse. (Analysenbeispiele vgl. Tab. 2).

Wir ermittelten das Molekularvolumen des Monovinylacetylen: 21,97 ± 0,02. Aus den gleichen Gründen wie bei Dia wurden die Mova-Gehalte der Tabelle 2 jedoch mit dem Molvolumen eines idealen Gases errechnet.

Leider ist die Methode für Mova nicht spezifisch. Einmal stören größere Mengen C₂H₂, ein Mangel, der wie bei der Dia-Bestimmung durch Anreicherung des Mova leicht behoben werden kann. Störend wirken auch Diacetylen und Butadien, da ersteres zu etwa 70% und letzteres zu etwa 20% unter den Versuchsbedingungen ebenfalls in Diacetyl übergeführt wird. Butadien läßt sich vor der Analyse einfach durch Absorption in Maleinsäureanhydrid entfernen⁹⁾. Einen geringen Dia-Gehalt ermittelt man zweckmäßig gesondert und zieht ihn bei der Errechnung

⁹⁾ Light Hydrocarbon Analysis, herausgeg. von O. W. Burke, Jr., C. E. Starr, jr. u. F. D. Tuemmler, New York 1951, S. 163.

Eichmischungen

N cm ³ Dia	Angewandt		Berechnet		Gefunden				Fehler %
	N cm ³ Mova	N cm ³ Fremdgas	Vol. % Dia	Vol. % Mova	mg Ni-Dime- thyl-glyoxim	* mg Korrektur	Vol. % Dia	Vol. % Mova	
41,3	—	—	100	—	263,0	7,8	101,8	—	+1,5
44,0	—	—	100	—	267,0	8,0	97,0	—	-3,0
45,9	—	—	100	—	285,0	8,0	99,1	—	-0,7
43,1	—	—	100	—	268,7	8,0	99,6	—	-0,4
20,5	—	—	100	—	123,0	7,8	99,0	—	-1,0
21,9	21,35	—	50,5	49,5	138,0	7,8	52,1	—	+1,6
20,8	22,6	—	47,9	52,1	121,5	7,8	46,3	—	-1,6
29,95	—	1140 C ₂ H ₂	2,55	—	189,7	6,0	2,58	—	+0,03
28,5	—	1200,5 C ₂ H ₂	2,32	—	172,7	6,0	2,26	—	-0,06
—	28,85	—	—	100	174,3	7,0	—	97,5	-2,5
—	24,9	—	—	100	152,7	7,0	—	99,5	-0,5
—	26,0	—	—	100	158,1	6,3	—	98,0	-2,0

Betriebsproben

Angewandt:		Gasanalytisch gefunden:		Gravimetrisch gefunden:			
Probe	Ncm ³ Gas	Vol. % Dia	Vol. % Mova	mg Ni-Di- methyl- glyoxim	+ mg Korrektur	Vol. % Dia	Vol. % Mova
Abgas A 1	89,5 cm ³	—	7,6	37,7	6,3	—	7,65
Abgas A 2	238,8 cm ³	—	3,5	41,2	7,0	—	3,15
Abgas L 1	90,4 cm ³	1,6	—	—	—	1,56*)	—
Dia-haltiges Methanol	327,2 mg	14,4**)	—	125,2	7,8	14,1**)	—
Abgas L III. Frakt.	40,9 cm ³	49,8	—	123,0	7,8	49,5	—
Abgas L III. Frakt.	65,7 cm ³	49,8	—	204,1	7,8	49,4	—
Rohacetylen (Vers. 5. 2.) ..	1255 cm ³	1,7	—	132,1	7,8	1,72	—

*) kolorimetrisch
**) Gew. %

Tabelle 2

des Mova ab. Große Mengen Dia führt man zweckmäßig zunächst in das Acetal über (s. o.), oxydiert anschließend das Mova mit Quecksilber(II)-sulfat und konz. Schwefelsäure und bestimmt dann die Summe beider Acetylene gemeinsam als Ni-dimethylglyoxim.

Der Mova-Gehalt errechnet sich dann aus der Differenz zwischen der Summe beider C_4 -Acetylene und der spezifischen Dia-Bestimmung.

Analysenvorschriften

Gravimetrische Bestimmung des Gehaltes an Diacetylen

In einem 100 ml Reaktionskolben werden 10 ml Glykol, 1 g Quecksilberoxyd, 1 g Chloralhydrat, 0,1 g Trichloressigsäure und 2 ml Borflurid-Essigsäure eingemessen. Der Kolben wird durch einen Schliff-Aufsatz mit Buntehnen verschlossen und mit der Öl- oder Wasserstrahlpumpe evakuiert, bis Gasblasen aufzusteigen beginnen. Dann erwärmt man 10 min in siedendem Wasser und schüttelt gut durch, wobei sich das Quecksilberoxyd größtenteils löst.

Dieses Reaktionsgemisch wird mit fester Kohlensäure oder flüsigem Stickstoff gekühlt, das Gefäß hochevakuiert und eine abgemessene Menge des Gasgemisches (rd. 40–50 cm³) einkondensiert. Der Hahn wird geschlossen, der Kolben bis Zimmertemperatur erwärmt und rd. 10 min kräftig durchgeschüttelt. Es bildet sich eine gelbe, gallertartige Masse. 15 min Erwärmen im Wasserbad bei 90 °C vervollständigt die Acetal-Bildung. Während dieser Zeit wird einige Male gut durchgeschüttelt. Dann kühlt man auf etwa 0 °C ab, gibt 20 ml 10proz. wäßrige Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung zu, ebenfalls auf 0 °C vorgekühlt, schüttelt 5 min kräftig durch und verdünnt mit 40 ml Wasser. Im siedenden Wasserbad wird das Reaktionsgemisch 15 min erwärmt und nach kurzem Abkühlen filtriert. Den Filtrückstand wäscht man gut mit 20 ml etwa 40 °C warmem 50proz. Methanol und 80–90 °C heißem Wasser. Aus der gelben Lösung wird durch Anheizen bis zum Sieden der Hauptanteil des Methanols verköhlt und dann ohne weiteres Erwärmen durch Zugabe von 10 ml 20proz. Nickelacetat-Lösung und 30 ml 50proz. Ammoniumacetat-Lösung Nidimethylglyoxim ausgefällt. Nach 1/2 stündigem Stehen in Eis oder kaltem Wasser wird filtriert. Langes Stehen ist ungünstig, da dann leicht Quecksilbersalze mit ausfallen.

Der Niederschlag wird bei 115–120 °C 1 h getrocknet und auf Gewichtskonstanz geprüft.

Zur Reinheitsprüfung wäscht man das Ni-dimethylglyoxim unter Zugabe von möglichst wenig ungefähr 60 °C warmer 4 n Salzsäure mit 60 °C warmem 50proz. Methanol aus dem Niederschlag heraus, wobei u. U. mitgefällte Hg-Verbindungen als Rückstand verbleiben. Dieser wird bei 105 °C rd. $\frac{1}{2}$ h getrocknet, gewogen und vom Nickel-Niederschlag abgezogen.

Unter den gegebenen Bedingungen beträgt die Löslichkeit des Ni-dimethylglyoxims in der Reaktionsflüssigkeit 3,9 mg/100 ml. Bei Änderung der Zusammensetzung der Lösung, insbes. wenn aus den Proben Lösungsmittel eingebracht werden, ist die Löslichkeitskorrektur jeweils festzulegen.

Kolorimetrische Bestimmung bei Diacetylen-Gehalt unter 2%

Man verfährt zunächst nach obiger Vorschrift. Nach Zugabe der Nickelacetat-Lösung bleibt die Reaktionsflüssigkeit jedoch 1 h im Eiswasser stehen. Dann schüttelt man 3 mal mit je 10 ml Chloroform aus. Der Extrakt wird zweimal mit je 50 ml verd.

Ammoniak-Lösung (1 : 50) gewaschen. Darauf wird zweimal mit je 20 ml 1 n Salzsäure durchgeschüttelt und die wäßrige saure Lösung, die das gesamte Nickel enthält, in einem 100 ml Meßkolben gesammelt. Man setzt 2,5 ml gesättigtes Bromwasser zu, mischt gut und fügt tropfenweise konz. NH_3 -Lösung zunächst bis zur Entfärbung, dann im Überschuß 5 Tropfen zu. Nun sofort 2 ml Dimethylglyoxim-Lösung (1 % in Methanol) zugeben, mit destill. Wasser auffüllen, durchmischen und nach spätestens 10 min lichtelektrisch kolorimetrieren. Wir benutzen das Weka-Photozellenkolorimeter unter Vorschalten des Lichtfilters BG 7 und die 20 mm-Küvette. Die erhaltene Extinktion wird in einer Nickel-Eichkurve abgelesen.

Anmerkung: Bei beiden Bestimmungsformen stören größere Gehalte C_2H_2 im Ausgangsgas (s. o.).

Bestimmung von Monovinylacetylen

In einem 150–200 ml fassenden Reaktionskolben (s. o.) werden 2 g Quecksilberoxyd oder 2 g Quecksilbersulfat in 4 ml konz. H_2SO_4 und 10 ml Wasser gelöst. Nach Abkühlen werden 20–40 cm^3 des Mova enthaltenden Gasgemisches eingedrückt; es wird bei Zimmertemperatur geschüttelt und 1 h im siedenden Wasserbad erwärmt.

Unter Vermeiden des Einströmens von Luft gibt man 2 ml konz. Salzsäure zu, hält 5 min auf 100 °C, setzt 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser zu, schüttelt wieder gut durch und puffert schließlich mit 10 g Na-acetat in konz. wäßriger Lösung. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen im Wasserbad bei 100 °C wird filtriert, das Filtrat bis zum Sieden erhitzt und mit Nickelacetat versetzt. Der Lösung wird ohne weiteres Erwärmen bis zum Ausfallen des Ni-dimethylglyoxims festes Na-acetat oder gesättigte Ammoniumacetat-Lösung zugegeben.

Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwa 20 ml Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Auch die Mova-Bestimmung wird durch C_2H_2 gestört. Durch Kondensation der Gase bei $-115^\circ C$ und Abpumpen des C_2H_2 kann aber Monovinylacetylen angereichert und dann wie üblich bestimmt werden. Zur Kondensation unter schwachem Pumpenzug wird eine kleine Falle von 8 mm innerer Weite benutzt, deren inneres konzentrisches Rohr in der unteren Hälfte des rd. 20 cm langen Gefäßes eine äußere Weite von 7 mm hat. Unter diesen Bedingungen tritt kein merkbarer Verlust an Mova ein.

Gemeinsame Bestimmung von Diacetylen und Monovinylacetylen

In einem 100 ml Reaktionskolben werden 10 ml Glykol, 1 g Quecksilberoxyd, 1 g Chloralhydrat, 0,1 g Trichloressigsäure und 2 ml Borfluorid-essigsäure durch Erwärmen unter Vakuum gelöst. Die Lösung wird mit Trockeneis oder flüssigem Stickstoff gekühlt, der Kolben hochevakuiert, eine abgemessene Menge des Gasgemisches (rd. 50 cm³) einkondensiert und der Kolben verschlossen. Nach 10 min kräftigem Schütteln bei Zimmertemperatur wird 15 min im Wasserbad bei 90 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird ein Gemisch von 3 g Quecksilbersulfat, 4 cm³ konz. Schwefelsäure und 8 cm³ Wasser zugegeben und nochmals 1/2 h bei 90 °C gehalten. Nun wird bis nahe Zimmertemperatur abgekühlt und durch 2 cm³ konz. Salzsäure das Diacetyl in Freiheit gesetzt, wobei noch 5 min zu kochen ist. Anschließend kühlt man bis unter 0 °C ab und gibt 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 20 g Natriumacetat in gesättigter wäßriger Lösung zu, erhitzt 1/2 h, filtriert heiß und fällt mit Nickelchlorid-Lösung und Natriumacetat das Ni-dimethylglyoxim.

Eingeg. am 31. August 1953 [A 523]

Zuschriften

Umsetzung von Phenyl-calciumjodid mit Distickstoffoxyd

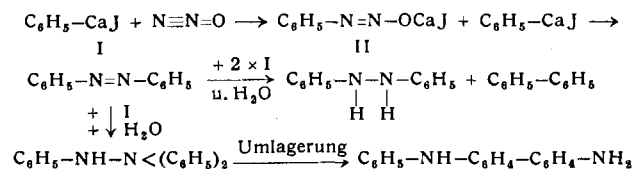
Von Dr. RICHARD MEIER und K. RAPPOLD, Freiburg
Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Reaktionen von Distickstoffoxyd mit Lithium-organischen Verbindungen wurden kürzlich von *F. M. Beringer* und Mitarbeitern¹⁾ mitgeteilt. Während Grignard-Verbindungen mit N_2O nicht reagieren, haben wir nun gefunden, daß sich Phenyl-calciumjodid mit N_2O umsetzt.

Es lagert sich zunächst eine Molekel N_2O in die metallorganische Verbindung ein, und das primär gebildete Diazotat II reagiert

¹) F. M. Beringer, J. A. Farr jr. u. S. Sands, J. Amer. chem. Soc. 75, 3984 [1953].

mit überschüssigem Phenyl-calciumjodid weiter:



Die Reaktion verläuft in einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflüskühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist. 60 g Phenyljodid in 100 cm³ absolutem Äther wurden unter heftigem Rühren zu 12,2 g Calcium-Spänen, die mit 50 cm³ absol. Äther überschichtet waren, zugetropft. Während der Reaktion wurde gereinigter Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Nach