

### 33. Fritz Straus und Ruth Kühnel: Zur Spektrochemie der Acetylen-Derivate.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1930.)

Die voranstehende Arbeit von v. Auwers, in die uns, im Zuge gelegentlichen Meinungs-Austausches, liebenswürdigst Einsicht vom Autor gewährt wurde, schneidet die Frage an, inwieweit die Grundlagen einer Spektrochemie der Acetylen-Derivate, d. h. Refraktions- und Dispersions-Inkrement der Acetylen-Bindung, einwandfrei bestimmt sind. Ähnliche Zweifel sind uns gekommen, als vor einiger Zeit die refraktrometrischen Konstanten des Diacetylens auszuwerten waren<sup>1)</sup>. Die heute allgemein benutzten Werte für die Inkremente gehen auf eine Mittelwerts-Bildung von F. Eisenlohr zurück<sup>2)</sup>, deren Ergebnis er selbst mit Recht nur als Annäherungswert einschätzt<sup>3)</sup>. Auf einen prinzipiellen Fehler in der Art dieser Mittelwerts-Bildung, der in die Dispersion Unsicherheit bringt, hat bereits v. Auwers hingewiesen. Außerdem ist gegen die Wahl der neun aus einem größeren Beobachtungsmaterial von Brühl und vor allem Moureu<sup>4)</sup> herausgegriffenen Substanzen manches zu sagen.

Nur zwei sind einfache Kohlenwasserstoffe; davon ist das Heptin-(1) von beiden Autoren gemessen, das Brühlsche Präparat ist aber, wie aus der Art der Darstellung und den physikalischen Konstanten ohne weiteres hervorgeht, recht unrein gewesen. In dem von Moureu am Octin-(1) gewonnenen Zahlenmaterial steckt aber für die  $\gamma$ -Linie ein offensichtlicher Meßfehler, da die auf sie bezüglichen Werte entgegen dem üblichen Gang abfallen. Das ist Moureu entgangen, da ihm Atomrefraktionen für die  $\beta$ -Linie damals nicht zur Verfügung standen. Die übrigen 6 Substanzen sind nicht ganz einfach gebaute, sauerstoff-haltige Verbindungen, die sich teils vom Propargylalkohol ableiten, teils Acetale von  $\Delta^1$ -Acetylen-aldehyden darstellen. Die Acetylen-Bindung ist end- oder mittelständig; es bleibt aber noch zu prüfen, ob und wie sich dieser Unterschied spektrochemisch auswirkt; möglicherweise, bei dem besonderen Charakter des typischen Acetylen-Wasserstoffs, wesentlich stärker als bei der Äthylen-Bindung. Außerdem wird das chemische Verhalten von Hydroxyl und Alkoxy durch ungesättigte Bindungen, deren Träger das zu ihnen  $\alpha$ -ständige Kohlenstoffatom ist, derart stark beeinflusst, daß auch hierdurch Komplikationen in dem optischen Verhalten bedingt sein könnten. Tatsächlich schwanken die von Moureu in üblicher Weise errechneten Einzelwerte für das Inkrement der Acetylen-Bindung derart stark, auch in Molekülen ohne offensichtliche Konjugation, daß er selbst vorschlägt, den aus den beiden Kohlenwasserstoffen, „die in ihrem Molekül außer der 3-fachen Bindung keine Besonderheit bieten, und bei denen ihre Wirkung auf das Licht demnach von jedem fremden Einfluß frei ist“ gebildeten Mittelwert als Normalwert zu betrachten — er ist zugleich der niedrigste beobachtete —, und daß er, auf ihn bezogen, eine Tabelle der „Exaltationen des Inkrements der 3-fachen Bindung“ aufstellt<sup>5)</sup>. Allerdings unter ausdrücklicher Betonung, daß diese „Exaltationen“ kaum der 3-fachen Bindung allein zuzuschreiben sind. Daran ändert sich prinzipiell nichts, wenn man das Zahlenmaterial Moureus mit den heute gültigen Atomrefraktionen umrechnet, und die  $\mathcal{Z}$ -Werte zeigen prozentual noch viel stärkere Schwankungen der Exaltationen, wenn naturgemäß auch

<sup>1)</sup> Straus u. Kollekt., B. 59, 1676 [1926].

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 75, 599 [1911]. Bei den Angaben zu Substanz 140 enthält der Wert für  $M_\alpha$  einen Druckfehler (statt 32.231 ist zu setzen 32.321).

<sup>3)</sup> Unsere Nachrechnung der Mittelwerte ergab geringe Abweichungen, die die Refraktions-Inkremente kaum beeinflussen,  $EM_f - M_\alpha$  aber immerhin um 2.4 % erniedrigen.

<sup>4)</sup> Ann. Chim. Phys. [8] 7, 542 [1906].

<sup>5)</sup> u. a. O., S. 539 u. 564.

die beiden Kohlenwasserstoffe mit ihrem um 100 liegenden Molekulargewicht dabei ihre Nullpunkts-Stellung verlieren. Am offensichtlichsten wird die Unsicherheit in den Grundlagen der Spektrochemie der Acetylen-Derivate, wenn man für die neun, von Moireu lohr ausgewählten Verbindungen ebenfalls die  $\Sigma$ -Werte errechnet und die maximalen Schwankungen der Inkremente um den Mittelwert betrachtet: für  $E\Sigma_a = +47$  bis  $-40.2\%$ , für  $E\Sigma_\beta - \Sigma_a = +52.2$  bis  $-38.9\%$ , für  $E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = +62$  bis  $-46.2\%$ . Die einzigen, wirklich Vertrauen verdienenden Zahlen bleiben demnach die von Moireu am Heptin ermittelten.

Ganz zweifellos ist die Einstellung von Moireu, für die Ermittlung der Standard-Werte sich an tunlichst einfach gebaute Verbindungen zu halten, die einzig richtige. Wir haben schon vor einiger Zeit möglichst sorgfältige Messungen, vorerst ebenfalls an dem leicht zugänglichen Heptin, durchgeführt, mit der Absicht, sie nach diesem Grundsatz auszudehnen, halten es aber unter den gegebenen Umständen für richtiger, die Ergebnisse vorweg mitzuteilen, die in den Tabellen 1–3 auf S. 157 zusammengefaßt sind.

Zum Ausgang diente ein technisches, aus Önanthol hergestelltes, ca. 96-proz. Heptin-(1) vom Sdp. 98–100°, das uns liebenswürdigst von dem Werk Elberfeld der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt wurde. Wir möchten aufrichtig dafür danken.

Eine sorgfältige, nur auf dem Brechungswinkel der einzelnen Fraktionen aufgebaute, mühsame systematische Fraktionierung<sup>6)</sup> mit Aufsätzen nach Widmer, die wir 2-mal, von 150 bzw. 180 g ausgehend, durchgeführt haben, zeigte, daß die zuerst übergehenden Anteile jeweils reiner sind, daß der Reinheitsgrad allmählich aber nur sehr langsam zunimmt, und daß wir in einer schließlich auf 20% des Ausgangsmaterials zusammengeschrumpften Fraktion optisch reines Heptin immer noch nicht in Händen hatten (Präp. 1). Halogen-Spuren, die im Ausgangsmaterial nachzuweisen sind<sup>7)</sup>, schleppen sich, wenn auch vermindert, bis hierher mit; möglicherweise ist auch ein stellungs-isomeres Heptin mit anderer Lage der ungesättigten Bindung beigemischt. Natürlich ist der wahre Gehalt des Präparates an Rein-Heptin wesentlich größer, wie schon daraus hervorgeht, daß die nachfolgende, fast ebenso große Fraktion im Winkel nur um 1 bis 2' abwich. Wir halten es für notwendig, diese unter sonst selten günstigen Umständen gewonnenen Erfahrungen nicht zu unterschlagen, da sie uns für die Beurteilung der Reinheit von auf ähnliche Weise gewonnenen Acetylen-Verbindungen wichtig erscheinen. Reinstes Heptin erhielten wir erst über das Natriumsalz des Kohlenwasserstoffs (Präp. 2 und 3); diesen Weg soll man in ähnlichen Fällen immer gehen. Wir haben dazu unsere reinsten Destillate verwendet, halten es aber für sehr wahrscheinlich, daß man sich die Vorreinigung weitgehend sparen kann. Präparat 4 ist aus der Kupferverbindung, ebenfalls einer Reinfraction, regeneriert. Man läuft hier stets die Gefahr einer nachträglichen Verunreinigung durch Halogen<sup>8)</sup>, da Sauerstoffsäuren überhaupt nicht angreifen und man unter die Konzentration einer 2-proz. Salzsäure bei der Zersetzung nicht heruntergehen kann; das gemessene Heptin war halogen-frei. Wir haben schließlich Heptin auch

<sup>6)</sup> Einzelheiten finden sich in der Diplomarbeit von Ruth Kühnel, Breslau 1928.

<sup>7)</sup> Geprüft nach einem in den Berichten von Schimmel & Co. (Oktober 1911, S. 119) angegebenen Verfahren.

<sup>8)</sup> vergl. auch eine dahingehende Warnung bei Moireu, a. a. O., S. 541.

nach einem von Picon<sup>9)</sup> angegebenen Verfahren durch Umsetzung von Acetylen-natrium mit Amylbromid in flüssigem Ammoniak synthetisiert, verfügten aber nicht über genügend große Mengen, um die Reinigung weiter als über eine einfache Destillation über den Widmer-Aufsatz treiben zu können. Unter 7) sind die Messungen Moureus mit aufgenommen, die unseren Zahlen sehr nahekommen. Da die von ihm als Ausgangsmaterial benutzte Amyl-propionsäure erst aus Heptin-natrium dargestellt wurde, steckt diese Reinigung des Kohlenwasserstoffs indirekt ebenfalls in dem verwendeten Präparat; immerhin ist die erst bei 190° verlaufende thermische Zersetzung der Säure weniger schonend, als die unmittelbare Umsetzung der Natriumverbindung mit Eiswasser. Seine Angabe über das spezif. Gew. des Kohlenwasserstoffs fanden wir an unseren Präparaten ausgezeichnet bestätigt.

Zieht man von den in Tabelle I verzeichneten Zahlen die für  $C_7H_{12}$  berechneten Werte:

$$29.999; 30.125; 0.448; 0.742$$

ab, so errechnen sich in den einzelnen Fällen als Inkrement der Acetylen-Bindung die in Tabelle II verzeichneten Werte.

Wir halten die aufgewendete Sorgfalt und die gute Übereinstimmung der Messungen für ausreichend, um die aus 2 bis 4 gebildeten Mittelwerte einstweilen als Grundlage für die Berechnung von Acetylen-Derivaten empfehlen zu können. Sie sind in Tabelle III den bisher benutzten Werten gegenübergestellt.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß bei der von Eisenlohr vorgenommenen Mittelwert-Bildung eine überaus glückliche Fehler-Kompensation eingetreten ist, so daß die bisher benutzten Inkremente für die Refraktion der Acetylen-Bindung nur unwesentlich zu ändern sind. Anders steht es mit der Dispersion, deren Inkrement bisher in den Berechnungen nicht unerheblich zu hoch angesetzt war. Damit wird aber der Unterschied in der Beeinflussung von Brechungs- und Zerstreungsvermögen durch die 2-fache und 3-fache Bindung, den v. Auwers betont, noch erheblich verschärft; auf der anderen Seite werden sich die bisher festgestellten Exaltationen der Dispersion von Acetylen-Derivaten, die vielfach durch ihre über Erwarten niedrigen Werte auffielen, doch erhöhen. Für das Diacetylen ergibt sich auf Grundlage der neuen Inkremente und unter Benutzung der seinerzeit mitgeteilten Messungen<sup>10)</sup> jetzt das folgende Bild:

<sup>9)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 32 [1919]. Das benötigte *n*-Amylbromid war vom *n*-Butylalkohol aus synthetisiert; vergl. M. H. Fournier, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 621 [1906], sowie Grignard u. Tissier, Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 107 [1902], Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 461 [1901]. Für die Umsetzung in flüss. Ammoniak empfiehlt sich nach unseren Erfahrungen Zimmer-Temperatur, so daß man im Autoklaven (ca. 10 Atm. Überdruck) arbeiten muß. Nach 2½ Tagen war sie praktisch vollständig.

<sup>10)</sup> Straus u. Kollek, a. a. O. Die damals angegebene Exaltation der Dispersion ist auf 2.8% zu korrigieren; für die Berechnung waren aus den bereits von v. Auwers angeführten Gründen für  $[-D]$  Disp. nicht mehr die üblichen Werte zugrunde gelegt, sondern neugebildete, die sich aber jetzt als noch unrichtiger herausstellen. Unter Benutzung der Eisenlohrschen Werte für die Berechnung wird  $E\Sigma = +21\%$ .

Tabelle 1.

Nr.	t	$d_4^t$	$n_a^t$	$n_D^t$	$n_p^t$	$n_\gamma^t$	$M_a$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\gamma$	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
1	19.5	0.7341	1.40813	1.41054	1.41621	1.42105	32.303	32.470	32.865	33.200	0.562	0.897
2	19.5	0.7326	1.40707	1.40944	1.41513	1.41981	32.295	32.462	32.858	33.182	0.563	0.887
3	19.5	0.7326	1.40707	1.40944	1.41513	1.41981	32.295	32.462	32.858	33.182	0.563	0.887
4	19.5	0.7328	1.40727	1.40954	1.41533	1.42000	32.301	32.459	32.862	33.186	0.561	0.885
5	19.5	0.7324	1.40777	1.41014	1.41601	1.42068	32.354	32.519	32.928	33.252	0.574	0.898
6	12.6	0.7384	1.4111	1.41356	1.41936	1.42387	32.321	32.489	32.889	33.200	0.568	0.879

Tabelle 2.

Inkrement der Acetylen-Bindung.

Nr.	$H_a$	D	$H_\beta - H_a$	$H_\gamma - H_a$
1	2.304	2.345	0.114	0.155
2	2.296	2.337	0.115	0.145
3	2.296	2.337	0.115	0.145
4	2.302	2.334	0.113	0.143
5	2.355	2.394	0.126	0.156
6	2.322	2.365	0.121	0.137

Tabelle 3.

Inkrement der Acetylen-Bindung.

	$H_a$	D	$H_\beta - H_a$	$H_\gamma - H_a$
Nach Eisenlohr .....	2.328	2.398	0.139	0.171
Neue Werte .....	2.298	2.336	0.114	0.144
Differenz. ....	-0.030	-0.062	-0.025	-0.027
entsprechend .....	1.3 %	2.6 %	18 %	15.8 %

	$M_2$	$M_D$	$M_\beta$	$M_\beta - M_2$
Ber. <sup>11)</sup> für $C_4H_2 \overline{2}$ (50.036).	16.43	16.54	16.81	0.374
Gef. ....	17.71	17.86	18.22	0.516
EM .....	+1.28	+1.32	+1.41	+0.142
E $\Sigma$ .....	+2.56	+2.64	+2.82	+38%

Es wird natürlich, um eine wirklich zuverlässige Grundlage für die Spektrochemie der Acetylen-Derivate zu gewinnen, nötig sein, noch ein zweites, dem Heptin ähnlich gebautes aliphatisches Acetylen durchzumessen<sup>12)</sup>, dann aber, und das scheint präparativ die schwerere Aufgabe, auch aliphatische Acetylene mit mittelständiger Acetylen-Bindung und mittelständiger Konjugation zweier solcher heranzuziehen. Dabei ist von präparativen Methoden, die sich auf die Abspaltung von Halogenwasserstoff stützen, tunlichst abzuweichen.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Heptin-(1)-natriums wurde die Lösung des Kohlenwasserstoffs in der 10-fachen Menge absol. Äthers mit der berechneten Menge fein gepulverten Natrium-amids allmählich versetzt und zur Vollendung der Reaktion 4 Stdn. in schwachem Sieden gehalten. Die bräunliche Natrium-verbindung wird zentrifugiert und, ebenfalls mit Hilfe der Zentrifuge, 4-mal mit reichlichen Mengen absol. Äthers sorgfältig gewaschen, dann im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man zersetzt durch Eintragen in viel Wasser, trennt den vorerst rotbraunen Kohlenwasserstoff ab, wäscht mit verd. Schwefelsäure und destilliert aus ganz schwach soda-alkalischem Bade mit Dampf. Das jetzt vollkommen farblose Heptin-(1) geht nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, über den Widmer-Aufsatz destilliert, innerhalb 1° über. Den Siedepunkt fanden wir bei Drucken zwischen 740 und 760 mm innerhalb 98° und 99° (unkorr.).

Bei der Verwendung der Kupferverbindung, die keine angenehmen physikalischen Eigenschaften besitzt, kommt es hauptsächlich darauf an, sie gründlichst mit großen Mengen Methylalkohol und daraufhin Äther zu waschen und sie sorgfältigst von letzterem vor der Zersetzung zu befreien; diese erfolgte durch Dampf-Destillation aus 2-proz. Chlorwasserstoffsäure. Feuchtigkeit beeinflusst den Brechungswinkel des Heptins nicht; wir fanden ihn ohne ernes Trocknen unverändert nach dem Schütteln mit Wasser. Destillation im Stickstoffstrom bedingte gegenüber Luft im optischen Verhalten der Destillate keinen Unterschied; dagegen waren nach 2—3 Monate langem Aufbewahren der Präparate die Winkel um ca. 10' niedriger geworden. Die Temperatur-Regelung bei den Messungen war auf  $\pm 0.1^\circ$  genau.

<sup>11)</sup> Atomrefractionen, mit Ausnahme der Werte für  $\overline{2}$ , nach Roth u. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch.

<sup>12)</sup> Bourguet hat vor einiger Zeit (Ann. Chim. Phys. [10] 3, 223 [1925]) die Reihe *n*-Pentin bis *n*-Nonin, allerdings ebenfalls durch Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Chloriden unter Verwendung von Natrium-amid, neu dargestellt, gibt aber leider den Brechungsindex nur für die D-Linie und auf 3 Dezimalen abgerundet, so daß Dispersionen aus seinen Angaben nicht zu errechnen sind. Unter Benutzung seiner Messungen errechneten sich die folgenden Werte für EM<sub>D</sub>: 2.271; 2.186, 2.165; 2.224 u. 2.246. Allerdings ist das von ihm angegebene spez. Gew. des Heptins ( $d^{19}_4$ : 0.750) sehr hoch, so daß man in die Reinheit auch der übrigen Kohlenwasserstoffe gewis e Zweifel setzen darf.