

Ein Misch-Schmelzpunkt mit Glucosazon ergab keine Depression. Das Osazon ist also Glucosazon und nicht das Osazon einer methylierten Glucose.

Durch diese Befunde ist festgestellt, daß die Methyl-glucose von Pacsu identisch ist mit der 2-Methyl-glucose von Brigl und Schinle, also ihr Methoxyl ebenfalls in 2-Stellung trägt. Die „4-Methyl-glucose“ ist aus der Literatur zu streichen. Die Diaceton-Verbindung von Pacsu trägt demnach die beiden Acetonreste in 3,4- und 5,6-Stellung.

### 383. W. Krestinski und Nina Perssianzewa<sup>1)</sup>: Über die Lichtbrechung der Lösungen einiger Verbindungen mit vielen Acetylen-Bindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forsttechn. Akademie zu Leningrad.]

(Eingegangen am 1. August 1931.)

Die Beobachtungen über die Molekularrefraktion der Acetylen-Verbindungen, welche seinerzeit von Ch. Moureu<sup>2)</sup> und etwas später von Z. Jozitsch<sup>3)</sup> mit ihren Schülern veröffentlicht worden sind, veranlaßten uns, zwecks weiterer Entwicklung unserer Arbeiten über dieselbe Frage<sup>4)</sup> einige Verbindungen mit zwei, drei und vier Phenyl-acetylen-Resten ausführlich zu untersuchen.

Wie aus den Arbeiten der erwähnten Autoren zu ersehen ist, ruft die Gegenwart der genannten Gruppen stets eine besonders große Prävalenz der beobachteten Werte der Molekularrefraktion über die berechneten, falls in den letzteren die entsprechenden allgemein angenommenen Inkremente für doppelte und dreifache Bindungen in Betracht gezogen werden, hervor. So zeigt Diphenyl-diacetylen,  $C_6H_5.C \equiv C.C \equiv C.C_6H_5$ , nach Moureus Angaben einen Überwert  $EM_x = 10.00$  und  $EM_D = 12.86$ ; die Bestimmungen sind in Benzol angestellt worden.

Die Phenyl-propionsäure,  $C_6H_5.C \equiv C.COOH$ , zeigte in verschiedenen Lösungsmitteln folgende Überwerte:

|                                       | $EM_x$ | $EM_D$ |
|---------------------------------------|--------|--------|
| Äthylester der Phenyl-propionsäure .. | 2.84   | 2.97   |
| In Alkohol .....                      | 3.59   | 4.68   |
| In Aceton .....                       | 4.99   | 5.20   |

Methyl-bis-[phenyl-acetylenyl]-carbinol,  $(C_6H_5.C \equiv C)_2C(CH_3).OH$  zeigte nach den Angaben von Jozitsch in Benzol-Lösung  $EM_D = 5.21$  und Bis-[phenyl-acetylenyl]-carbinol,  $(C_6H_5.C \equiv C)_2CH.OH$ , in ungenanntem Lösungsmittel  $EM_D = 5.2$ . Aus diesen Beispielen geht hervor, daß die Phenyl-acetylen-Gruppierung ihr besonderes Inkrement vielleicht auf Kosten der Konjugation der Acetylen-Bindung mit dem Benzolring besitzt. Ist dieselbe ihrerseits mit der Äthylen-Bindung, wie z. B. in der Phenyl-propionsäure und deren Estern, oder mit einer anderen, ihr ähnlichen Bindung, wie im Diphenyl-diacetylen, konjugiert, so steigt die Exaltation noch mehr.

<sup>1)</sup> Von E. Fritzmann ins Deutsche übertragen.

<sup>2)</sup> Ch. Moureu, Ann. Chim. [8] 7, 536—567.

<sup>3)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 1041, 39, 655—657, 40, 1135, 42, 373, 1490 bis 1495, 43, 681—684.

<sup>4)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, 2073—2088; B. 63, 180—191 [1930].

Tabelle 1. Methyl-bis-[phenyl-

| Lösungsmittel       | % Glykol | $d_4^{20}$ der Lösung | $d_4^{20}$ des Lösungsmittels | n der Lösung |         |           |            |
|---------------------|----------|-----------------------|-------------------------------|--------------|---------|-----------|------------|
|                     |          |                       |                               | $n_\alpha$   | $n_D$   | $n_\beta$ | $n_\gamma$ |
| Äthylacetat .....   | 7        | 0.91271               | 0.90082                       | 1.37092      | 1.37319 | 1.37705   | 1.38087    |
| Cyclohexanon .....  | 8.92     | 0.95723               | 0.94703                       | 1.46131      | 1.46402 | 1.47117   | 1.47717    |
| Anilin .....        | 6.97     | 1.02424               | 1.02075                       | 1.57977      | 1.58633 | 1.60451   | —          |
| Methylalkohol ..... | 6.52     | 0.81008               | 0.79465                       | 1.34229      | 1.34447 | 1.34878   | 1.35788    |

Tabelle 2. Tris-[phenyl-

| Lösungsmittel      | % Glykol | $d_4^{21}$ der Lösung | $d_4^{21}$ des Lösungsmittels | n der Lösung |         |           |            |
|--------------------|----------|-----------------------|-------------------------------|--------------|---------|-----------|------------|
|                    |          |                       |                               | $n_\alpha$   | $n_D$   | $n_\beta$ | $n_\gamma$ |
| Äthylacetat .....  | 7.05     | 0.91590               | 0.90065                       | 1.38825      | 1.39054 | 1.39612   | 1.40081    |
| Cyclohexanon ..... | 6.97     | 0.95804               | 0.94711                       | 1.46011      | 1.46292 | 1.46978   | 1.47571    |
| Aceton .....       | 7.07     | 0.81157               | 0.79257                       | 1.37346      | 1.37583 | 1.38125   | 1.38602    |
| Benzol .....       | 7.01     | 0.89234               | 0.87790                       | 1.50562      | 1.51030 | 1.52285   | 1.53879    |
| Anilin .....       | 7.30     | 1.02801               | 1.02158                       | 1.58389      | 1.59043 | 1.60890   | —          |

Es war nun von Interesse, an einer Reihe von Verbindungen mit steigender Anzahl von Phenyl-acetylen-Gruppen, die aber ihre isolierte Stellung behalten (also nicht konjugiert sind), ausführlich zu verfolgen, mit welcher Regelmäßigkeit in denselben das Übersteigen der gefundenen Werte über die berechneten wachsen wird, ob es wirklich proportional der Anzahl der im Molekül

## acetylenyl]-carbinol.

| n des Lösungsmittels |         |           |            |  | $M_\alpha$ | $M_D$ | $M_\beta$ | $M_\gamma$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|----------------------|---------|-----------|------------|--|------------|-------|-----------|------------|-----------------------|
| $n_\alpha$           | $n_D$   | $n_\beta$ | $n_\gamma$ |  |            |       |           |            |                       |
| 1.38612              | 1.38881 | 1.39379   | 1.39836    | gef.   | 82.20      | 83.46 | 86.03     | 87.89      | 5.69                  |
|                      |         |           |            | $(C_2H_5   \frac{2}{3})_2 C_4H_4O   \frac{2}{3}$<br>ber. | 75.02      | 75.64 | 76.98     | 78.07      | 3.05                  |
|                      |         |           |            | Differenz  | +7.18      | +7.82 | +9.05     | +9.82      | +2.64                 |
| 1.44860              | 1.45014 | 1.45589   | 1.46081    | gef.   | 80.14      | 82.05 | 84.69     | 86.71      | 6.57                  |
|                      |         |           |            | ber.   | 75.02      | 75.64 | 76.98     | 78.07      | 3.05                  |
|                      |         |           |            | Differenz  | +5.12      | +6.41 | +7.71     | +8.64      | +3.52                 |
| 1.57739              | 1.58424 | 1.60191   | —          | gef.   | 79.84      | 80.15 | 82.69     | —          | —                     |
|                      |         |           |            | ber.   | 75.02      | 75.64 | 76.98     | —          | —                     |
|                      |         |           |            | Differenz  | +4.82      | +4.51 | +5.71     | —          | —                     |
| 1.32780              | 1.32950 | 1.33312   | 1.34207    | gef.   | 82.36      | 83.64 | 85.76     | 87.04      | 4.68                  |
|                      |         |           |            | ber.   | 75.02      | 75.64 | 76.98     | 78.07      | 3.05                  |
|                      |         |           |            | Differenz  | +7.34      | +8.00 | +8.78     | +8.97      | +1.63                 |

## acetylenyl]-carbinol.

| n des Lösungsmittels |         |           |            |  | $M_\alpha$ | $M_D$  | $M_\beta$ | $M_\gamma$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|----------------------|---------|-----------|------------|--|------------|--------|-----------|------------|-----------------------|
| $n_\alpha$           | $n_D$   | $n_\beta$ | $n_\gamma$ |  |            |        |           |            |                       |
| 1.37120              | 1.37313 | 1.37767   | 1.38121    | gef.   | 111.47     | 112.74 | 116.13    | 119.76     | 8.29                  |
|                      |         |           |            | $(C_2H_5   \frac{2}{3})_2 C_7HO   \frac{2}{3}$<br>ber. | 101.48     | 102.36 | 104.25    | 105.79     | 4.31                  |
|                      |         |           |            | Differenz  | +9.99      | +10.38 | +11.88    | +13.97     | +3.98                 |
| 1.44790              | 1.45024 | 1.45609   | 1.46101    | gef.   | 109.79     | 111.27 | 114.56    | 117.75     | 7.96                  |
|                      |         |           |            | ber.   | 101.48     | 102.36 | 104.25    | 105.79     | 4.31                  |
|                      |         |           |            | Differenz  | +8.31      | +8.91  | +10.31    | +11.96     | +3.65                 |
| 1.35692              | 1.35863 | 1.36330   | 1.36729    | gef.   | 113.92     | 116.22 | 119.04    | 121.91     | 7.99                  |
|                      |         |           |            | ber.   | 101.48     | 102.36 | 104.25    | 105.79     | 4.31                  |
|                      |         |           |            | Differenz  | +12.44     | +13.86 | +14.79    | +16.12     | +3.68                 |
| 1.49608              | 1.50066 | 1.51240   | 1.52870    | gef.   | 110.16     | 111.35 | 114.61    | 115.61     | 5.45                  |
|                      |         |           |            | ber.   | 101.48     | 102.36 | 104.25    | 105.79     | 4.31                  |
|                      |         |           |            | Differenz  | +8.68      | +8.99  | +10.36    | +9.82      | +1.41                 |
| 1.57913              | 1.58579 | 1.60389   | —          | gef.   | 108.60     | 109.24 | 112.38    | —          | —                     |
|                      |         |           |            | ber.   | 101.48     | 102.36 | 104.25    | —          | —                     |
|                      |         |           |            | Differenz  | +7.12      | +6.88  | +8.13     | —          | —                     |

befindlichen Gruppen sein wird, und wie noch der Zahlenwert desselben für diejenigen Lösungsmittel sein wird, in welchen die Beobachtungen stattfanden. Dabei müßte auch der Einfluß des Mediums auf die Lichtbrechung der zu untersuchenden Verbindungen sich geltend machen, was an und für sich von hervorragendem Interesse zur Aufklärung derjenigen Rolle ist, welche das Lösungsmittel spielt.

Tabelle 3. 2.5-Bis-[phenyl-

| Lösungsmittel      | % Glykol | $d_4^{20}$ der Lösung | $d_4^{20}$ des Lösungsmittels | n der Lösung |         |           |            |
|--------------------|----------|-----------------------|-------------------------------|--------------|---------|-----------|------------|
|                    |          |                       |                               | $n_a$        | $n_D$   | $n_\beta$ | $n_\gamma$ |
| Äthylacetat .....  | 7.06     | 0.91264               | 0.90065                       | 1.38475      | 1.38699 | 1.39184   | 1.39620    |
| Cyclohexanon ..... | 6.5      | 0.95477               | 0.94709                       | 1.45611      | 1.45864 | 1.46513   | 1.47048    |
| Amylalkohol .....  | 7.05     | 0.82881               | 0.81417                       | 1.41500      | 1.41747 | 1.42273   | 1.42738    |

Tabelle 4. 1.1.4.4-Tetrakis-[phenyl-

| Lösungsmittel       | % Glykol | $d_4^{20}$ der Lösung | $d_4^{20}$ des Lösungsmittels | n der Lösung |         |           |            |
|---------------------|----------|-----------------------|-------------------------------|--------------|---------|-----------|------------|
|                     |          |                       |                               | $n_a$        | $n_D$   | $n_\beta$ | $n_\gamma$ |
| Äthylacetat .....   | 7.04     | 0.91617               | 0.90065                       | 1.38767      | 1.38987 | 1.39511   | 1.39973    |
| Cyclohexanon .....  | 7.12     | 0.95874               | 0.94709                       | 1.45971      | 1.46242 | 1.46939   | 1.47522    |
| Methylalkohol ..... | 7.63     | 0.81513               | 0.79465                       | 1.34520      | 1.34714 | 0.35174   | 1.36121    |

Zu dem erwähnten Zwecke wurden untersucht: Methyl-bis-[phenyl-acetylenyl]-carbinol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Tris-[phenyl-acetylenyl]-carbinol,  $\text{C}(\text{OH})(\text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ , 2.5-Bis-[phenyl-acetylenyl]-hexandiol(2.5),  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C})\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5))_2$ , und 1.1.4.4-Tetrakis-[phenyl-acetylenyl]-butandiol(1.4),  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{C})_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Die ersten beiden Verbindungen sind seinerzeit von Jozitsch dargestellt und beschrieben worden; die letzten zwei wurden in unserem Laboratorium zum erstenmal synthetisiert und sollen weiter unten ausführlich beschrieben werden.

Als Lösungsmittel wurden angewandt: Äthylacetat, Cyclohexanon, Amylalkohol, Methylalkohol, Benzol, Aceton, Anilin, wobei in den ersten beiden alle vier Substanzen untersucht wurden, und in den übrigen die Bestimmungen je nach der genügenden Löslichkeit der zu

## acetylenyl]-hexandiol-(2.5).

| n des Lösungsmittels |         |             |              |   | $M_{\alpha}$ | $M_D$  | $M_{\beta}$ | $M_{\gamma}$ | $M_{\gamma}-M_{\alpha}$ |       |
|----------------------|---------|-------------|--------------|---|--------------|--------|-------------|--------------|-------------------------|-------|
| $n_{\alpha}$         | $n_D$   | $n_{\beta}$ | $n_{\gamma}$ |   |              |        |             |              |                         |       |
| 1.37140              | 1.37322 | 1.37731     | 1.38121      | $(C_6H_5 \frac{3}{8})_2C_{10}H_{12}O_2 \frac{2}{2}$ | gef.         | 101.08 | 102.34      | 104.99       | 106.80                  | 5.72  |
|                      |         |             |              |   | ber.         | 94.93  | 95.64       | 97.18        | 98.45                   | 3.52  |
|                      |         |             |              |   | Differenz    | +6.15  | +6.70       | +7.81        | +8.35                   | +2.20 |
| 1.44790              | 1.45034 | 1.45609     | 1.46101      |   | gef.         | 100.49 | 101.03      | 103.72       | 105.48                  | 4.99  |
|                      |         |             |              |   | ber.         | 94.93  | 95.64       | 97.18        | 98.45                   | 3.52  |
|                      |         |             |              |   | Differenz    | +5.56  | +5.39       | +6.54        | 7.03                    | +1.47 |
| 1.40520              | 1.40715 | 1.41184     | 1.41585      |   | gef.         | 100.09 | 101.85      | 104.24       | 106.50                  | 6.41  |
|                      |         |             |              |   | ber.         | 94.93  | 95.64       | 97.18        | 98.45                   | 3.52  |
|                      |         |             |              |   | Differenz    | +5.16  | +6.21       | +7.06        | +8.05                   | +2.89 |

## acetylenyl]-butandiol-(1.4).

| n des Lösungsmittels |         |             |              |  | $M_{\alpha}$ | $M_D$  | $M_{\beta}$ | $M_{\gamma}$ | $M_{\gamma}-M_{\alpha}$ |       |
|----------------------|---------|-------------|--------------|--|--------------|--------|-------------|--------------|-------------------------|-------|
| $n_{\alpha}$         | $n_D$   | $n_{\beta}$ | $n_{\gamma}$ |  |              |        |             |              |                         |       |
| 1.37092              | 1.37295 | 1.37722     | 1.38086      | $C_6(H_5 \frac{3}{3})_4C_{12}H_8O_2 \frac{4}{4}$ | gef.         | 162.38 | 163.84      | 168.09       | 173.24                  | 10.86 |
|                      |         |             |              |  | ber.         | 147.85 | 149.08      | 151.72       | 153.89                  | 6.04  |
|                      |         |             |              |  | Differenz    | +14.53 | +14.76      | +16.37       | +19.35                  | +4.82 |
| 1.44740              | 1.44984 | 1.45569     | 1.46061      |  | gef.         | 160.28 | 161.73      | 166.89       | 171.22                  | 10.94 |
|                      |         |             |              |  | ber.         | 147.85 | 149.08      | 151.72       | 153.89                  | 6.04  |
|                      |         |             |              |  | Differenz    | +12.43 | +12.65      | +15.17       | +17.33                  | +4.90 |
| 1.32780              | 1.32950 | 1.33312     | 1.34207      |  | gef.         | 160.61 | 161.90      | 166.97       | 170.70                  | 10.09 |
|                      |         |             |              |  | ber.         | 147.85 | 149.08      | 151.72       | 153.89                  | 6.04  |
|                      |         |             |              |  | Differenz    | +12.76 | +12.82      | +15.25       | +16.81                  | +4.05 |

untersuchenden Verbindungen stattfanden. Alle Lösungen waren von einer Konzentration, die nahezu 7% betrug.

Bei der Berechnung der Molekularrefraktionen wurden die Atomrefraktionen, wie auch die Inkremente für Äthylen- und Acetylen-Bindungen nach den Angaben von Eisenlohr gewählt und in der Gesamtsumme in Betracht gezogen. Die in den Tabellen angeführten Differenzen stellen somit vollständig die Abspiegelung der Struktur-Eigentümlichkeiten der Phenyl-acetylen-Gruppierung und womöglich auch der Konjugation der Acetylen-Bindung mit dem Phenyl-Radikal dar.

Die Reinheit aller Substanzen war durch die Analyse und den Schmp. bestimmt. Alle beobachteten Werte sind in Tabellen 1-4 zusammengestellt.

Aus den Ergebnissen sind folgende Schlüsse zu ziehen: 1) in allen Fällen sind die beobachteten Werte der Molekularrefraktion bedeutend größer als die berechneten; 2) mit dem Steigen der Anzahl von Phenyl-acetylen-

Resten wächst entsprechend auch die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten; 3) die Zahlenwerte dieser Differenz — EM, die auf den Phenyl-acetylen-Rest allein kommen, schwanken ziemlich bedeutend von Lösungsmittel zu Lösungsmittel, in den Grenzen, z. B. für den Strahl D von 2.25 (in Anilin) bis 4.00 (in Aceton); wählt man aber die Mittelzahlen aus allen Versuchen für sämtliche Lösungsmittel, so erzielt man für verschiedene Strahlen folgende Größen für EM:

|                 |                 |                 |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| EM <sub>α</sub> | EM <sub>D</sub> | EM <sub>β</sub> | EM <sub>γ</sub> |
| 3.07            | 3.29            | 3.77            | 4.30            |

die man als Mittelwert des Inkrements für die Phenyl-acetylen-Gruppierung in Lösungsmitteln für die untersuchten Verbindungen annehmen kann; 4) der Einfluß der Lösungsmittel ist zum Unterschiede von dem, was wir für die Acetylen- und gesättigten  $\gamma$ -Glykole beobachtet haben, in einzelnen Fällen sehr bedeutend; die niedrigsten Resultate sind in Anilin, die höchsten in Aceton erzielt worden. 5) Zum Schluß ist noch zu bemerken, daß für Phenyl-acetylen selbst, nach den Angaben von Moureu, mit Korrektur auf die berechneten Werte nach Eisenlohr, bedeutend kleinere Differenzen bestimmt worden sind (Tabelle 5).

Tabelle 5. Die Bestimmungen von Moureu für  $C_6H_5.C:CH$ .

| Lösungs-<br>mittel | Phenyl-<br>acetylen<br>% |  | M <sub>α</sub> | M <sub>D</sub> | M <sub>β</sub> | M <sub>γ</sub> | M <sub>γ</sub> —M <sub>α</sub> |
|--------------------|--------------------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|
|                    | 100                      | Gef. ....  | 34.466         | 34.80          | 36.216         | 37.165         | 2.699                          |
|                    |                          | Ber. für<br>$C_6H_5 \left  \begin{smallmatrix} 3 \\ 1 \end{smallmatrix} \right $ | 33.242         | 33.54          | 34.169         | 34.676         | 1.434                          |
|                    |                          | Differenz.....   | 1.224          | 1.26           | 2.047          | 2.489          | +1.265                         |
| Benzol.....        | 34.01                    | Gef. ....  |                | 34.93          |                |                |                                |
|                    |                          | Ber. ....  |                | 33.54          |                |                |                                |
|                    |                          | Differenz.....   |                | 1.39           |                |                |                                |
| Aceton .....       | 29.67                    | Gef. ....  | 35.320         | 35.677         | 36.558         | 37.277         | 1.957                          |
|                    |                          | Ber. ....  | 33.242         | 33.540         | 34.169         | 34.676         | 1.434                          |
|                    |                          | Differenz.....   | 2.078          | 2.137          | 2.389          | 2.601          | +0.523                         |

Wir wiederholten seine Beobachtungen über das reine Phenyl-acetylen und dessen Lösungen; die Messungen wurden in Benzol und Aceton bei den von uns und auch bei den von ihm angewandten Konzentrationen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt; man kann die beiden Reihen von Werten als übereinstimmend ansehen. Folglich ist der Grund für die bedeutend größeren Überwerte der Molekularrefraktion für die von uns untersuchten Verbindungen im Vergleich zum Phenyl-acetylen, außer in dem Einfluß der Konjugation der Acetylen-Bindung mit dem Benzolring, auch in der Alkohol-Natur der Verbindungen und vielleicht in einem besonderen Zustande derselben in den Lösungen zu suchen.

**Beschreibung der Versuche.**

Alle Beobachtungen wurden von uns unter denselben Bedingungen, wie in der vorigen Arbeit<sup>5)</sup>, ausgeführt. Die Messungen sind für die Linien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  des Wasserstoff-Spektrums und D des Natriums angestellt worden. Die für die Untersuchung benötigten Substanzen wurden in unserem Laboratorium synthetisiert und sorgfältig gereinigt.

Das Methyl-bis-[phenyl-acetylenyl]-carbinol wurde nach Jozitsch und Koschelen<sup>6)</sup> von Hrn. stud. A. Slawjansky durch Einwirkung von Äthylacetat auf Brommagnesium-phenyl-acetylen synthetisiert. Aus Benzol umkrystallisiert, schmolz es bei 110—111°.

0.0906 g Sbst.: 0.2923 g CO<sub>2</sub>, 0.0515 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O (216). Ber. C 87.80, H 6.48. Gef. 87.99, H 6.36.

Tris-[phenyl-acetylenyl]-carbinol wurde nach Jozitsch und Sseslawin<sup>7)</sup> von Frl. stud. Z. Tschelpanowa durch Einwirkung von Brommagnesium-phenyl-acetylen auf Kohlensäure-äthylester dargestellt. Aus Alkohol mit Wasser umkrystallisiert: Schmp. 130°.

0.0907 g Sbst.: 0.3002 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O (332). Ber. C 90.36, H 4.82. Gef. C 90.26, H 4.90.

**2.5-Bis-[phenyl-acetylenyl]-hexandiol (2.5)**

wurde von Fr. L. Baschenowa-Koslowskaja durch Einwirkung von Brommagnesium-phenyl-acetylen auf Acetonyl-aceton und darauffolgendes Zersetzen mit Wasser und Extrahieren mit Äther gewonnen. Das Rohprodukt, eine dicke, zähe, stark verharzte Masse, wurde durch Auftragen auf eine poröse Platte, welche in einen Exsiccator mit etwa 1 ccm Äther gebracht wurde, gereinigt. Am anderen Tage war das Harz von der Platte absorbiert worden, und das Glykol haftete als harte, gelbliche Masse auf deren Oberfläche. Durch eine Reihe sehr lange andauernder Umkrystallisationen gelang es, aus einem Gemisch von Essigsäure-äthylester mit Hexan das Produkt in zwei stereoisomere Formen zu trennen, von welchen die eine bei 105—106°, die andere bei 92—96° schmolz.

Form vom Schmp. 105—106°: 0.1519 g Sbst.: 0.4644 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.0794 g Sbst.: 0.2397 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O. — 0.1096 g Sbst.: 0.3330 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O. — 0.2492 g Sbst. in 21.44 g Benzol:  $\Delta = 0.17^{\circ}$ .

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O (318). Ber. C 83.02, H 6.92, Molgew. 318.

Gef. „ 83.38, 82.34, 82, 86, „ 7.01, 6.93, 7.01, „ 324.

Form vom Schmp. 92—96°: 0.0715 g Sbst.: 0.2172 g CO<sub>2</sub>, 0.0454 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>22</sub>O (318). Ber. C 83.02, H 6.92. Gef. C 82.85, H 7.10.

Die Form vom Schmp. 92—96° wurde in bedeutend geringerer Menge abgeschieden; infolgedessen wurde die Molekularrefraktion nur für die Form vom Schmp. 105—106° bestimmt.

**1.1.4.4-Tetrakis-[phenyl-acetylenyl]-butandiol-(1.4)**

wurde von Hrn. stud. G. Plotnikow durch Einwirkung von Magnesiumbromphenyl-acetylen auf Bernsteinsäure-äthylester dargestellt. Zur Erzielung

<sup>5)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 2073—2088; B. **63**, 180—191 [1930].

<sup>6)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1492.

<sup>7)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1492.

Tabelle 6.

| Lösungsmittel | % Phenylacetylen | $d_4^{20}$ der Lösung | $d_4^{20}$ des Lösungsmittels | n der Lösung |         |           |            |
|---------------|------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------|---------|-----------|------------|
|               |                  |                       |                               | $n_1$        | $n_D$   | $n_\beta$ | $n_\gamma$ |
|               | 100              | 0.93125               | —                             | 1.54304      | 1.54935 | 1.56569   | —          |
| Benzol .....  | 7.52             | 0.88250               | 0.87873                       | 1.49999      | 1.50473 | 1.51695   | 1.53340    |
| Aceton .....  | 7.56             | 0.80354               | 0.79446                       | 1.37045      | 1.37239 | 1.37793   | 1.38240    |
| Benzol .....  | 33.75            | 0.89612               | 0.87860                       | 1.51239      | 1.51737 | 1.53081   | 1.54738    |
| Aceton .....  | 26.87            | 0.83185               | 0.79472                       | 1.40749      | 1.41001 | 1.41775   | 1.42807    |

guter Ausbeuten ist andauerndes Umrühren der reagierenden Masse mittels einer mechanischen Rührvorrichtung während 2 Tage nötig. Nach Zersetzung mit Ammoniumsulfat-Lösung und Extraktion mit Äther erhielt man das Reaktionsprodukt als eine dicke, zähe, stark verharzte Masse, welche zwecks Reinigung auf eine poröse Platte gebracht und im Exsiccator in Gegenwart von Äther-Dämpfen aufbewahrt wurde. Weiterhin wurde das Glykol dann durch Umkrystallisieren aus Benzol und etwas Äther gereinigt. Der höchste beobachtete Schmp. betrug 136°. Krystallisiert gut aus Amylalkohol. Schwerlöslich in Benzol (heiß) und  $\text{CCl}_4$ ; unlöslich in Petroläther.

0.1295 g Sbst.: 0.4194 g  $\text{CO}_2$ , 0.0645 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1291 g Sbst.: 0.4168 g  $\text{CO}_2$ , 0.0640 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3996 g Sbst. in 22.40 g Benzol:  $\Delta = 0.19^\circ$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (490). Ber. C 88.16, H 5.35, Molgew. 490.

Gef. „ 88.32, 88.05, „ 5.57, 5.53, „ 469.

Diese Arbeit ist vom Chemisations-Komitee für Volkswirtschaft d. USSR. unterstützt worden, wofür wir unsern Dank aussprechen.

## Phenyl-acetylen.

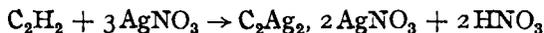
| n des Lösungsmittels |                |                |                |           | M <sub>α</sub> | M <sub>D</sub> | M <sub>β</sub> | M <sub>γ</sub> | M <sub>α</sub> -M <sub>α</sub> |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| n <sub>α</sub>       | n <sub>D</sub> | n <sub>β</sub> | n <sub>γ</sub> |           |                |                |                |                |                                |
| —                    | —              | —              | —              | gef.      | 34.53          | 34.86          | 35.71          | —              | —                              |
|                      |                |                |                | ber.      | 33.24          | 33.54          | 34.17          | —              | —                              |
|                      |                |                |                | Differenz | +1.29          | +1.32          | +1.54          | —              | —                              |
| 1.49638              | 1.50103        | 1.51301        | 1.52926        | gef.      | 34.66          | 35.08          | 35.89          | 37.01          | 2.35                           |
|                      |                |                |                | ber.      | 33.24          | 33.54          | 34.17          | 34.68          | 1.44                           |
|                      |                |                |                | Differenz | +1.42          | +1.54          | +1.72          | +2.33          | +0.91                          |
| 1.35756              | 1.35943        | 1.36406        | 1.36792        | gef.      | 35.83          | 36.01          | 37.08          | 37.83          | 2.00                           |
|                      |                |                |                | ber.      | 33.24          | 33.54          | 34.17          | 34.68          | 1.44                           |
|                      |                |                |                | Differenz | +2.59          | +2.47          | +2.91          | +3.15          | +0.56                          |
| 1.49638              | 1.50103        | 1.51301        | 1.52926        | gef.      | 34.65          | 34.95          | 35.81          | 37.04          | 2.39                           |
|                      |                |                |                | ber.      | 33.24          | 33.54          | 34.17          | 34.68          | 1.44                           |
|                      |                |                |                | Differenz | +1.41          | +1.41          | +1.64          | +2.36          | +0.95                          |
| 1.35756              | 1.35943        | 1.36406        | 1.36792        | gef.      | 35.83          | 36.08          | 37.07          | 37.93          | 2.10                           |
|                      |                |                |                | ber.      | 33.24          | 33.54          | 34.17          | 34.68          | 1.44                           |
|                      |                |                |                | Differenz | +2.59          | +2.54          | +2.90          | +3.25          | +0.66                          |

**384. W. Krestinski und Maria Kelbowski: Über quantitative Bestimmung einiger Acetylen-alkohole und über die Zusammensetzung ihrer Silberverbindungen.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forsttechn. Akademie zu Leningrad.]  
(Eingegangen am 1. August 1931.)

In einigen Fällen, besonders wenn die Acetylen-alkohole als Beimischung bei der Synthese der Acetylen-γ-glykole nach Jozitsch auftreten, ergibt sich die Notwendigkeit einer Prüfung, ob der Acetylen-alkohol Beimengungen eines auf Kosten der unzersetzten magnesium-organischen Ausgangsverbindung gebildeten gesättigten Alkohols enthält. Da wir in der Literatur keine Angaben über diesen Gegenstand ausfindig machen konnten, stellten wir eine Reihe von Versuchen an, die den Inhalt dieser Abhandlung bilden. Dabei wurde auf analytischem Wege auch die Zusammensetzung der hier dargestellten Silberverbindungen bestimmt.

Einige Angaben über die Bestimmungen der Acetylen-kohlenwasserstoffe finden wir bei M. Chevastelon<sup>1)</sup> vor, welcher zeigte, daß Acetylen mit AgNO<sub>3</sub> je nach dem Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Ammoniak) folgende Verbindungen bildet: C<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>; wobei in Wasser-Lösung nach dem Ausfällen saure Reaktion auftritt. Im letzteren Falle drückt der Autor den Prozeß in folgender Weise aus:



<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 124, 1367, 125, 245 [1897].