

Phenyl-acetylen.

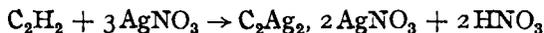
n des Lösungsmittels					M _α	M _D	M _β	M _γ	M _α -M _α
n _α	n _D	n _β	n _γ						
—	—	—	—	gef.	34.53	34.86	35.71	—	—
				ber.	33.24	33.54	34.17	—	—
				Differenz	+1.29	+1.32	+1.54	—	—
1.49638	1.50103	1.51301	1.52926	gef.	34.66	35.08	35.89	37.01	2.35
				ber.	33.24	33.54	34.17	34.68	1.44
				Differenz	+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. Chevastelon¹⁾ vor, welcher zeigte, daß Acetylen mit AgNO₃ je nach dem Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Ammoniak) folgende Verbindungen bildet: C₂Ag₂, C₂Ag₂, AgNO₃; wobei in Wasser-Lösung nach dem Ausfällen saure Reaktion auftritt. Im letzteren Falle drückt der Autor den Prozeß in folgender Weise aus:



¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 124, 1367, 125, 245 [1897].

und findet in demselben eine Methode für die quantitative Bestimmung des Acetylen und der Kohlenwasserstoffe vom allgemeinen Typus $R.C \equiv CH$; es wird dann die während der Reaktion freiwerdende Salpetersäure titriert:



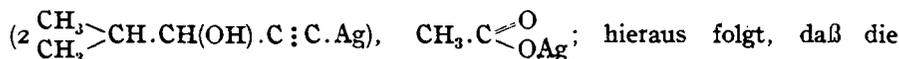
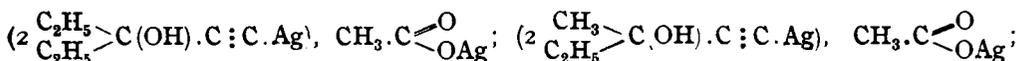
Das Übertragen dieser Methode in unveränderter Form auf Alkohole zeigte, daß Lösungen von $AgNO_3$ in diesem Falle unzweckmäßig sind; denn es werden entweder gar keine Niederschläge gebildet, oder sie entstehen nur im Anfange und lösen sich weiterhin wieder auf. Offenbar ist die freiwerdende Salpetersäure zu stark und muß durch eine andere, weniger dissoziierte Säure ersetzt werden. Daher wandten wir uns zu den Salzen organischer Säuren.

Uns standen folgende Alkohole zur Verfügung:

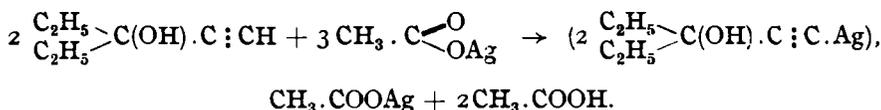
- | | |
|---|---|
| 1) $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C(OH).C \equiv CH$ | 3) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.CH(OH).C \equiv CH$ |
| 2) $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH).C \equiv CH$ | 4) $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH).C \equiv CH$ |
| 5) $CH_3.CH(OH).C \equiv CH.$ | |

Die ersten beiden waren nach Merling mit Hilfe von Natrium-amid durch Kondensation von Diäthylketon bzw. Methyl-äthyl-keton mit Acetylen dargestellt; die letzten drei wurden als Nebenprodukte bei der Synthese der entsprechenden Acetylen-glykole erhalten. Alle Präparate waren durch Analyse und Molekularrefraktion geprüft.

Die Versuche mit wäßrigen Silberacetat-Lösungen zeigten, daß die ersten drei Alkohole unter diesen Bedingungen sich gut fällen lassen. Die frei gewordene Essigsäure kann durch $n/_{100}$ -Natronlauge in Gegenwart von Phenol-phthalein titriert werden; die erzielten Resultate stimmen mit den berechneten gut überein, wenn angenommen wird, daß auf 1 Mol. Alkohol 1 Mol. Essigsäure frei wird. Die Analyse der Niederschläge, welche die ersten drei Alkohole lieferten, führte zu folgenden Formeln:



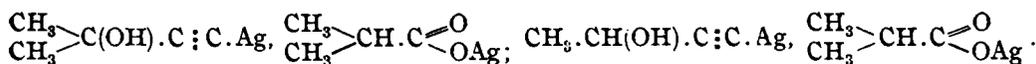
Reaktion nach der Gleichung verläuft:



Anders verhält sich die Sache bei den letzten beiden Alkoholen. Zum Unterschied von den ersten drei sind diese in Wasser gut löslich und werden weder durch Silberacetat, noch durch Silberpropionat gefällt. Die Fällung gelang nur unter Anwendung von gesättigten Lösungen des isobuttersauren Silbers; aber es ist unmöglich, beim Titrieren der freien Isobuttersäure im

Filtrat, welches gleichzeitig isobuttersaures Silber enthält, gute Resultate zu erzielen.

Die Analyse der Niederschläge führt, wenn man die möglichst einfachen Proportionen wählt, zu den Formeln:



Auf Grund der angestellten Versuche kann man den Schluß ziehen, daß die Alkohole $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ und wahrscheinlich auch einige kompliziertere, dadurch zu bestimmen sind, daß man mit Silberacetat fällt und die freie Essigsäure titriert. Für Alkohole von einfacherer Zusammensetzung ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ und $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$) ist diese Methode jedoch nicht anwendbar.

Beschreibung der Versuche.

Der abgewogene Alkohol wurde in eine Glas-Ampulle gebracht und dann in die Silberacetat-Lösung hineingebracht, welche so dargestellt worden war, daß auf 1 Mol. Alkohol 2 Mol. Salz (mit einem kleinen Überschuß) kamen. Die Ampulle wurde hiernach mit einem Glasstabe zerdrückt, worauf sofort ein weißer, amorpher Niederschlag entstand, der schnell zu Boden sank. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat und die Waschwässer in einen Meßkolben gesammelt, bis zur Marke aufgefüllt, mittels einer Pipette Proben (zu 25 ccm) entnommen und in diesen die Essigsäure titriert. Das Titrieren wurde mit einer ungefähr $n/_{100}$ -Natronlauge in Gegenwart von Phenol-phthalein ausgeführt. Ein erheblicher Überschuß an Silberacetat in der Lösung erschwerte die Bestimmung des Moments der völligen Neutralisation in bedeutendem Maße, da das Natriumhydroxyd am Ende der Titration anfängt, Silberhydroxyd auszufällen: die Lösung wird dann gelblich und opalesciert stark; unter diesen Verhältnissen ergibt Phenol-phthalein statt der Rosafärbung eigenartige violettstichige Trübungen, die bei Überschuß an Natriumhydroxyd in einen rötlich-braunen Niederschlag übergehen. Trotzdem wurde eine große Anzahl solcher Titrationen ausgeführt, da sich bald, dank der gewonnenen Fertigkeit, annehmbare Resultate erzielen ließen.

Die Bedingungen der Fällung und Titration waren bei den ersten drei, in Wasser unlöslichen Alkoholen vollständig analog.

Diäthyl-acetylenyl-carbinol.

Abgewogene Menge Alkohol	Volumen des Filtrats in ccm	Menge in ccm der entnommenen Probe	Titer der Natronlauge	Menge in ccm NaOH bei der Titration	Menge Essigsäure		Essigsäure in %
					ber.	gef.	
0.2381	250	25	0.00039622	22.7	0.1275	0.1349	105.8
0.2187	250	25	0.00039622	18.4	0.1172	0.1094	93.31
0.7994	500	25	0.00039622	35.8	0.4282	0.4255	99.37
0.3312	250	25	0.0004056	29.0	0.1774	0.1764	99.5
0.1533	250	25	0.0003980	13.8	0.0821	0.0824	100.3
0.7771	500	25	0.0003935	35.5	0.4163	0.4190	100.65
0.9980	250	25	0.00042705	26.7	0.1703	0.1713	100.4

Methyl-äthyl-acetylenyl-carbinol.

Abgewogene Menge Alkohol	Volumen des Filtrats in ccm	Menge in ccm der entnommenen Probe	Titer der Natronlauge	Menge in ccm NaOH bei der Titration	Menge Essigsäure		Essigsäure in %
					ber.	gef.	
0.3820	250	25	0.0003915	39.7	0.2339	0.2331	99.68
0.1498	250	25	0.0004062	15.1	0.0917	0.0920	100.28

Isopropyl-acetylenyl-carbinol.

0.3339	250	25	0.0004062	33.8	0.2044	0.2060	100.75
0.2509	250	25	0.0004062	25.3	0.1536	0.1542	100.3

Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung wurden die Niederschläge im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet und dann zur Bestimmung des C- und H-Gehalts verbrannt. Da diese Verbindungen explosiv sind, wurden sie sorgfältig mit gepulvertem Kupferoxyd vermischt. Zur Bestimmung des Silbergehalts wurden die getrockneten Niederschläge in verd. Salpetersäure gelöst, das Volumen bis auf 100 ccm gebracht und dann mit $\text{NH}_4\text{.CNS}$ titriert.

0.3331 g Silberverbindung des Diäthyl-acetylenyl-carbinols: 0.3779 g CO_2 , 0.467 g H_2O . — 0.1762 g Sbst.: 0.2063 g CO_2 , 0.0631 g H_2O . — 0.1717 g Sbst. in 100 ccm Lösung: Auf 10 ccm verbraucht 8.8 ccm $\text{NH}_4\text{.CNS}$ (Titer = 0.0007454).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Ag}_3$. Ber. C 31.75, H 4.15, Ag 53.53. Gef. C 30.94, 31.93, H 3.92, 4.01, Ag 53.62.

0.2442 g Silberverbindung des Methyl-äthyl-acetylenyl-carbinols: 0.2606 g CO_2 , 0.0786 g H_2O . — 0.1766 g Sbst.: 0.1904 g CO_2 , 0.0575 g H_2O . — 0.0676 g Sbst. in 100 ccm Lösung: Auf 10 ccm verbraucht 3.31 ccm $\text{NH}_4\text{.CNS}$ (Titer = 0.0008069). $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Ag}_3$. Ber. C 29.14, H 3.64, Ag 56.12. Gef. C 29.15, 29.40, H 3.60, 3.64, Ag 56.08.

0.2182 g Silberverbindung des Isopropyl-acetylenyl-carbinols: 0.2298 g CO_2 , 0.0748 g H_2O . — 0.2069 g Sbst.: 0.2199 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.1371 g Sbst. in 100 ccm Lösung: Auf 10 ccm verbraucht 6.7 ccm $\text{NH}_4\text{.CNS}$ (Titer = 0.0008069).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Ag}_3$. Ber. C 29.14, H 3.64, Ag 56.12. Gef. C 28.73, 28.99, H 3.83, 3.56, Ag 55.98.

An die Beantwortung der Frage nach der Zusammensetzung der Niederschläge versuchten wir auch auf einem anderen Wege heranzutreten: Die abgewogene Substanz wurde mit einer genau abgewogenen Menge Silbersalz gefällt und der Überschub des Salzes im Filtrat mit Ammoniumrhodannat titriert. Es zeigte sich aber, daß im Filtrat jedesmal mehr freies Silberacetat als zu erwarten war, bestimmt wurde. Offenbar gibt ein Teil des Silbers beim Waschen des Niederschlags in Lösung. Wir wandten uns deshalb den direkten Analysen der Silberverbindungen zu, die oben angeführt sind.

Die zwei letzten Alkohole, Dimethyl-acetylenyl-carbinol und Methyl-acetylenyl-carbinol, die mit Silberacetat und -propionat keine Niederschläge gaben, wurden mit einer gesättigten Lösung von isobuttersaurem Silber gefällt; hierbei schieden sich weiße, amorphe Niederschläge aus, die abfiltriert wurden; im Filtrat wurde dann die freie Isobuttersäure durch Titration mit Ammoniak und Bariumhydroxyd bestimmt. Aber es gelang nicht, scharfe, nicht schwankende Resultate zu erzielen. Als Hindernis tritt dabei im Filtrat das freie isobuttersaure Silber auf, welches am Ende der Titration eine Opalescenz hervorruft, die das genaue Erkennen des Neutralisationsmoments verhindert.

Der C- und H-Gehalt der Niederschläge aus diesen beiden Alkoholen wurde deshalb mittels der Verbrennungsanalyse bestimmt. Eine Silber-

bestimmung wurde nicht ausgeführt, da die Werte für verschiedene Kombinationen in zu nahen Grenzen schwanken.

0.2408 g Silberverbindung des Dimethyl-acetylenyl-carbinols: 0.2460 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 0.2150 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 0.2247 g CO₂, 0.0720 g H₂O.

C₈H₁₄O₃Ag₂. Ber. C 28.00, H 3.63. Gef. C 27.85, 28.12, 27.81, H 3.65, 3.71, 3.66.

0.1778 g Silberverbindung des Methyl-acetylenyl-carbinols: 0.1677 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₈H₁₂O₃Ag₂. Ber. C 25.83, H 3.23. Gef. C 25.73, H 3.50.

Schließlich sollte noch versucht werden, die Zusammensetzung der Niederschläge auf analogem Wege, eben wie bei den ersten drei Alkoholen, nämlich durch Titration des überschüssigen isobuttersauren Silbers nach der Fällung der Alkohole, zu ermitteln. Dies gelang aber nicht, da die Niederschläge beim Waschen mit Wasser in das Filtrat übergingen, wodurch sich in dem letzteren ein großer Überschuß an Silber ergab. Auch Versuche, den Niederschlag mit einer 10-proz. Lösung von Isobuttersäure oder mit Lösungen von NH₄.NO₃ und CH₃.COO(NH₄) auszuwaschen, schlugen fehl. Schließlich wurde noch versucht, das Auswaschen ganz zu vermeiden und das Silber im Filtrat zu bestimmen, nachdem der Niederschlag möglichst vollständig abgesaugt worden war; aber auch in diesem Falle wurde ein großer Überschuß an Silbersalz konstatiert. Folglich findet keine vollständige Fällung statt.

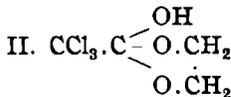
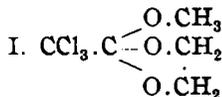
Die Arbeit ist vom Chemisations-Komitee der Volkswirtschaft der USSR. unterstützt worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

385. Hans Meerwein und Heinz Sönke: Untersuchungen über die Ring-Ketten-Tautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen.

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

(Eingegangen am 11. August 1931.)

Vor kurzem hat der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Hinz¹⁾ gezeigt, daß das aus Äthylenoxyd und Trichlor-essigsäure entstehende Mono-trichloracetyl-glykol, CCl₃.CO.O.CH₂.CH₂.OH, bei der Behandlung mit Diazo-methan überraschend leicht methyliert wird. Die Eigenschaften des entstehenden Methyläthers, seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Alkali und seine leichte Verseifbarkeit durch ganz verdünnte Säuren, sind jedoch mit der Formel CCl₃.CO.O.CH₂.CH₂.OCH₃ nicht vereinbar, sie sprechen vielmehr für das Vorliegen eines Ortho-esters der Formel I; es wurde daher angenommen, daß bereits das Mono-trichloracetyl-glykol ein Orthosäure-Derivat darstellt, also, entsprechend der Formel II, cyclische Struktur besitzt.



Bei dieser Annahme findet die relativ stark saure Natur des Trichloracetyl-glykols, welche in der außerordentlich lebhaften Reaktion mit Diazo-

¹⁾ A. 484, 1 [1930].