

323. K. v. Auwers: Über die Refraktions-Äquivalente der dreifachen Kohlenstoff-Bindung.

(Eingegangen am 18. Juli 1935.)

Es wurde vor einiger Zeit auf die von Eisenlohr selber betonte Unsicherheit seiner Refraktions- und Dispersions-Äquivalente für die Acetylen-Bindung hingewiesen¹⁾. Allerdings fand Straus²⁾ bei einer sehr sorgfältigen Untersuchung des α -Hexins für die Refraktion jener Bindung Werte, die von den gebräuchlichen nur wenig abweichen, dagegen für die Dispersion erheblich niedrigere. Straus bemerkt dabei, daß wegen des eigenartigen Charakters des typischen Acetylen-Wasserstoffatoms der dreifachen Bindung vielleicht verschiedene Äquivalente zukommen, je nachdem sie end- oder mittel-ständig ist. Auch die Möglichkeit, daß freies oder substituiertes Hydroxyl das optische Verhalten eines Acetylens in besonderer Weise beeinflussen könnte, zieht er in Betracht.

Eine zuverlässige Antwort auf diese Fragen kann nur durch eine genaue Untersuchung passend gewählter Verbindungen erbracht werden. Es fragte sich jedoch, ob nicht eine vorläufige Antwort schon auf Grund des in der Literatur vorliegenden Materials möglich sei. An Quantität läßt dieses, was das Brechungsvermögen anlangt, nichts zu wünschen übrig, denn d und n_D sind für einige 70 — konjugations-freie, darunter allerdings recht komplizierte — Körper, z. T. sogar mehrfach, bestimmt worden. Mit der Qualität sieht es leider anders aus, denn da die optische Untersuchung der Substanzen nicht den Hauptzweck der verschiedenen Arbeiten ausmachte, sind in den meisten Fällen jene Konstanten nicht mit der Genauigkeit bestimmt oder angegeben worden, wie es für Präzisions-Bestimmungen erforderlich ist³⁾. Man durfte jedoch darauf rechnen, daß die hierdurch bedingten Fehler sich bei einem so großen Material einigermaßen ausgleichen würden, so daß man doch zu irgendwelchen Schlüssen gelangen könnte. Ich habe daher das gesamte Material durchgerechnet und gebe hier, unter Weglassung aller Einzelheiten, das Ergebnis wieder. Natürlich wurden nur Verbindungen ohne Konjugation berücksichtigt⁴⁾.

Der größte Teil der Angaben bezieht sich auf Kohlenwasserstoffe.

Von „echten Acetylenen“ oder α -Alkinen, d. h. Substanzen mit endständiger C:CH-Gruppe, sind 16 Vertreter untersucht worden, darunter 4 mehrfach. Von den aus den Originaldaten berechneten Werten für M_D wurden 4, die infolge irgendwelcher Fehlerhaftigkeit ganz aus dem Rahmen fielen, ausgeschieden.

Die Zahl der untersuchten zweifach substituierten Acetylene oder β -, γ -... Alkine beträgt 19, darunter 2 wiederholt untersucht. Ausgeschieden wurden aus dem angegebenen Grunde 2 Werte von M_D .

¹⁾ Auwers, B. **65**, 146 [1932]. ²⁾ Straus u. Kühnel, B. **65**, 154 [1932].

³⁾ Schon Straus (a. a. O., S. 158, Anm. 12) hat hierauf aufmerksam gemacht.

⁴⁾ In der Hauptsache wurden die Angaben folgenden Arbeiten entnommen: Bourguel, Ann. Chim. Phys. [10] **3**, 191, 325 [1925]; Faucournau, C. **1934**, II 3742; Grard, C. **1930**, I 361; Jacobson, Dykstra u. Carothers, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1170 [1934]; Lespieau u. Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 991 [1926], **43**, 1192 [1928], **45**, 217, 634 [1929], **49**, 243 [1931]; C. **1925**, 947, **1929**, II 712, **1932**, I 1888; Liang, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 33, 41 [1933]; van Risseghem, C. **1914**, II 304, **1922**, III 240, **1927**, I 55; Truchet, Ann. Chim. Phys. [10] **16**, 309 [1931]; Tschao Yin Lai, Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 682, 1533, 1537, 1543 [1933]. Dazu kommt noch eine Reihe einzelner Angaben, von deren Aufzählung der Raum-Ersparnis halber abgesehen wird.

So erhielt man für die erste Klasse von Acetylenen 20, für die zweite 22 M_D -Werte, aus denen in bekannter Weise die Werte für \overline{D} ermittelt wurden. Für beide Reihen ergaben sich schließlich folgende Mittelwerte:

Kohlenwasserstoffe R.C : CH	Kohlenwasserstoffe R.C : C.R'
\overline{D} 2.325	2.573

Daß der erste Wert mit dem von Straus aus α -Heptin ermittelten fast zusammenfällt, ist ein glücklicher Zufall. Doch spricht für die annähernde Richtigkeit dieses Wertes auch der Umstand, daß die größten Abweichungen der Einzelwerte von diesem Mittel nur $\pm 8\%$ betragen, was hoch erscheinen mag, aber unter den besonderen Umständen als verhältnismäßig niedrig bezeichnet werden darf.

Der zweite Wert ist weniger sicher, da die Größe der Einzelwerte viel stärker schwankt, und die Abweichungen vom Mittel $+17\%$ bzw. -18% erreichen. Doch wird der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Werten hierdurch nicht verwischt.

Zudem wird er durch die über Acetylen-alkohole vorliegenden Bestimmungen bestätigt. Aus den M_D -Werten von 6 Alkoholen mit endständigem C:CH und von 10 mit mittelständiger dreifacher Bindung leiten sich nämlich folgende Mittelwerte ab:

Alkohole von R.C : CH	Alkohole von R.C : C.R'
\overline{D} 2.308	2.673

Noch übertroffen wird die zweite Zahl von dem Mittelwert, der sich aus Beobachtungen an einer Reihe von Äthern mit mittelständiger dreifacher Bindung ergibt, doch schwanken in diesem Fall die Einzelwerte so stark, daß man sie nicht als zuverlässig betrachten kann. Ähnliches gilt für die Bestimmungen an Acetalen und halogenierten Acetylenen, auf die daher gleichfalls nicht näher eingegangen sei.

Vollständige Meßreihen, aus denen man die Äquivalente der dreifachen Bindung für H_α , H_β - H_α und H_γ - H_α ableiten könnte, finden sich nur spärlich und fast ausschließlich für Kohlenwasserstoffe. Die Berechnung der einzelnen Angaben führte zu folgendem Ergebnis:

Kohlenwasserstoffe R.C : CH	Kohlenwasserstoffe R.C : C.R'
\overline{a} 2.329 (aus 5 Verb.)	2.543 (aus 6 Verb.)
$\overline{\beta-\alpha}$ 0.124 (aus 4 Verb.)	0.143 (aus 4 Verb.)
$\overline{\gamma-\alpha}$ 0.149 (aus 4 Verb.)	0.186 (aus 6 Verb.)

So unsicher diese Zahlen auch im einzelnen sein mögen, bestätigen sie doch erstens den aus dem großen Material hinsichtlich des Brechungsvermögens für die D-Linie gezogenen Schluß und zeigen weiter, daß auch die Dispersions-Äquivalente der mittelständigen Acetylen-Bindung größer sind als die der endständigen.

Der verschiedene Einfluß von end- und mittelständiger dreifacher Bindung tritt übrigens auch bei dem von Eisenlohr zur Ableitung seiner Äquivalente benutzten Material deutlich hervor, doch ist es bei dem damaligen Stande der Spektrochemie durchaus zu verstehen, daß man andere Verschiedenheiten im Bau der untersuchten Verbindungen für die beobachteten Unterschiede verantwortlich machte.

Für die Vermutung, daß OH, O.R und O.Ac in Acetylenen einen besonderen Einfluß ausüben könnten, gibt das bis jetzt vorliegende Material, wie die oben mitgeteilten Zahlen erkennen lassen, keinen Anhalt.

Der für R.C:CH und R.C:C.R' festgestellte Unterschied der Äquivalente von \equiv muß sich natürlich auch geltend machen, sobald die dreifache Bindung zum Bestandteil einer Konjugation wird. Um dies an einem einfachen Beispiel zu prüfen, wurde der Tetrolsäure-äthylester untersucht und mit dem Propiolsäure-äthylester verglichen. Aus den Mittelwerten der früher⁵⁾ für letzteren Körper mitgeteilten Daten und den Bestimmungen am Tetrol-Derivat⁶⁾ ergaben sich folgende Äquivalente für die konjugierte dreifache Bindung:

aus	H _a	D _D	H _β -H _a	H _γ -H _a
CH:C.CO ₂ C ₂ H ₅	2.699	2.752	0.178	0.221
CH ₃ .C:C.CO ₂ C ₂ H ₅	3.149	3.230	0.218	0.327

Wie ersichtlich, tritt in der Konjugation der Unterschied zwischen R.C:CH und R.C:C.R' noch stärker hervor.

Es sei nochmals ausdrücklich betont, daß die im Vorstehenden für die dreifache Bindung angegebenen Zahlen infolge der Beschaffenheit des der Ableitung zugrunde liegenden Materials nur rohe Näherungswerte darstellen und lediglich den besprochenen Unterschied wiedergeben sollen. Um zuverlässige Werte zu gewinnen, wird es nötig sein, wenigstens noch 2 weitere α-Alkine und 3 β- oder γ-Alkine in einwandfreier Weise zu untersuchen. Die α-Verbindungen werden sich nach dem von Straus beim α-Heptin angewandten Verfahren ohne allzu große Mühe in reinem Zustand gewinnen lassen. Weniger leicht wird dies bei den Isomeren gelingen, da man von halogenierten Substanzen ausgehen muß, und nach den Erfahrungen von Straus die letzten Spuren von Halogen aus den entstandenen Kohlenwasserstoffen schwer zu entfernen sind. Auch pflegen bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff Gemische von „echten“ und anderen Acetylenen zu entstehen. Da aber die dreifache Bindung der α-Alkine durch alkohol. Alkali bei genügend hoher Temperatur nach der Mitte der Kette verschoben wird, und Reste der „echten“ Acetylene in Form ihrer Natriumsalze entfernt werden können, sollte es bei Anwendung genügender Mengen Ausgangsmaterials und sorgfältiger Aufarbeitung der Reaktionsprodukte möglich sein, auch von β- oder γ-Alkinen vollkommen reine Präparate zu erhalten.

Zur Untersuchung wird man zweckmäßig Körper von nicht zu hohem Molekulargewicht, also etwa Pentine bis Heptine, verwenden, denn bei Benutzung der gebräuchlichen Atomrefraktionen ergeben sich im allgemeinen mit wachsendem Molekulargewicht steigende Überschüsse der gefundenen Molrefraktionen über die theoretischen Werte, und dies macht sich auch

⁵⁾ B. 65, 153 [1932]. — Aus älteren Beobachtungen von Perkin sen. (Journ. chem. Soc. London 91, 837 [1907]) berechnen sich ähnliche Werte.

⁶⁾ Sdp. 163—164; $d_4^{20.1} = 0.9621$; $n_D = 1.43176$, $n_{He} = 1.43495$, $n_\beta = 1.44192$, $n_\gamma = 1.44815$ bei 24.1°.

	M _a	M _D	M _β -M _a	M _γ -M _a
Ber. für C ₆ H ₈ O'O' \equiv (112.06)	29.37	29.56	0.54	0.84
Gef.	30.20	30.39	0.61	0.89
EM	+0.83	+0.83	+0.07	+0.15
EΣ	+0.74	+0.74	+1.3 %	+1.8 %

bei der Ableitung von Atomrefraktionen geltend. Eine Besserung versprechen die kürzlich von van der Hulst⁷⁾ vorgeschlagenen neuen Atomrefraktionen für C, H und CH₂, doch liegen bis jetzt nur die Werte für die D-Linie vor

Im übrigen wurde schon früher gesagt, daß die Bedeutung genauer Werte der Äquivalente für die dreifache Bindung weniger auf praktischem als auf theoretischem Gebiet liegt.

Marburg, Chemisches Institut.

324. Erich Strack und Herbert Schwaneberg: Zur Darstellung der Diamino-butane, IV. Mitteil.: Golddiaminverbindungen.

[Aus d. Physiolog.-chem. Institut d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 5. Juli 1935.)

Wenn man die Goldsalze der isomeren Diamino-butane aus wäßriger Salzsäure in üblicher Weise mit überschüssiger Goldchlorwasserstoffsäure ausfällt, so erhält man bei einigen der Diamine Verbindungen, die von den erwarteten normalen Chloroauraten abweichen. Diese Abweichungen treten dann besonders stark hervor, wenn die Lösung weniger sauer ist, oder wenn die normalen Goldsalze aus Wasser umkristallisiert werden. Da das Goldchlorid sich besonders gut dazu eignet, Basen-Gemische aus tierischen Gewebs-Extrakten abzuscheiden und sie zu trennen, ist dieses Verhalten der Diamin-Goldsalze für unsere späteren biologischen Untersuchungen wichtig, weil dabei die Basen und ihre Abkömmlinge dem Tierkörper zugeführt und in ihm wiederbestimmt werden sollen. Treten solche atypischen Goldderivate auf, dann können sie dazu verleiten, neue unbekannte Basen darin zu suchen. Und, was noch wichtiger ist, bei den quantitativen Trennungen können leicht Basen-Anteile verloren gehen. Denn teilweise sind die atypischen Goldderivate sehr viel schwerer löslich und lassen sich, wenn sie erst einmal entstanden sind, auch durch konz. Salzsäure in der Hitze nur langsam in das normale Salz zurückverwandeln. Andererseits könnte man dieses Verhalten benützen, Gemische besser zu trennen, indem man bestimmte Basen vollständig in solche unlöslichen Verbindungen umwandelt. Aus diesen Gründen haben wir uns mit den Bedingungen beschäftigt, die solche Verbindungen entstehen lassen.

Atypische Goldderivate sind schon öfter beschrieben worden; insbesondere von stickstoff-haltigen heterocyclischen Verbindungen¹⁾, wie auch vom Ammoniak²⁾ selbst. Unsere Beobachtungen an den Diamino-butanen scheinen grundsätzlich auf alle Verbindungen übertragbar zu sein, die zumindest zwei basische Gruppen enthalten. Zum Vergleich haben wir noch einige weitere Stoffe geprüft: Das 1.2-Diamino-äthan, 1.2-Diamino-propan, 1.3-Diamino-propan, 1.4-Diamino-2-methyl-butan und das Histamin. Mit Ausnahme des Mono-chloroaurates (II) unterscheiden sich die verschiedenen Verbindungen einer Base — abgesehen von der komplexen Natur — empirisch nur durch ihren Gehalt an Chlorwasserstoff: I) C_nH_{2n}N₂H₄.

⁷⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 518 [1935].

¹⁾ Meist handelt es sich um Derivate von unserem Typ III.

²⁾ Raschig, A. **235**, 341 [1886].