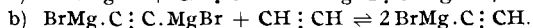
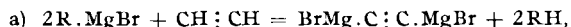


### 430. Hans Kleinfeller und Heinz Lohmann: Der Verlauf der zum Acetylen-bismagnesiumbromid führenden Reaktion.

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

(Eingegangen am 1. November 1938.)

Einige mit Acetylen-bismagnesiumbromid früher von uns durchgeführte Untersuchungen<sup>1)</sup> und daraus sich ergebende präparative Gesichtspunkte bewogen uns, die Einwirkung von Acetylen auf Organomagnesiumhalogenide näher zu studieren. Für diese Reaktion sind bisher folgende Vorgänge formuliert worden<sup>2)</sup>:



Danach stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Acetylen-monomagnesiumbromid (im folgenden kurz „Mono-Verbindung“ genannt) und dem primär entstandenen Acetylen-bismagnesiumbromid (im folgenden kurz als „Bis-Verbindung“ bezeichnet) ein. Übereinstimmend begegnet man der Auffassung, daß die Bildung der Bis-Verbindung nach a) als die einleitend sich abspielende Hauptreaktion anzusehen ist. Hierbei mag wohl einerseits die Überlegung mitbestimmend sein, daß beim Einleiten von Acetylen in die Lösung einer Grignard-Verbindung diese gegenüber der gasförmigen Komponente in erheblichem Überschuß vorhanden ist, andererseits die Tatsache, daß bei der präparativen Verwendung der Acetylen-magnesiumhalogenid-Lösung die Bildung von disubstituierten Acetylen-Derivaten im allgemeinen bevorzugt wird. Über den Bildungsmechanismus, ja sogar über die Existenz der Mono-Verbindung gehen die Meinungen auseinander; so lassen sich die mit Carbonyl-Verbindungen neben den Acetylen-glykolen entstehenden Acetylenalkohole durchaus als partielle Reaktionsprodukte der Bis-Verbindung auffassen, zumal unter Berücksichtigung des Befundes, daß mit sinkender Menge der angewandten Carbonyl-Verbindung der Ausbeute-Anteil an Acetylenalkohol steigt<sup>3)</sup>. Andererseits deuten die mit Acetylen unter erhöhtem Druck von Grignard<sup>4)</sup> gemachten Beobachtungen unbedingt auf das Bestehen des genannten Gleichgewichts zwischen Bis- und Mono-Verbindung hin.

Wir haben nun, um einen genaueren Einblick in die sich abspielenden Vorgänge zu erhalten, kinetische Messungen an der Reaktion zwischen Acetylen und Äthyl-magnesiumbromid angestellt. Das bei dieser Einwirkung frei werdende Äthan kann man als Maß für den umgesetzten Anteil des Äthyl-magnesiumbromids verwenden, aus dem verbrauchten Acetylen hingegen lassen sich Rückschlüsse auf das Verhältnis Bis- zu Mono-Verbindung ziehen.

Der Endzustand kann bei dieser Umsetzung auf folgenden Wegen erreicht werden:

1) B. **62**, 1598, 2736 [1929]; Journ. prakt. Chem. [N. F.] **119**, 61 [1928]; **132**, 175 [1931].

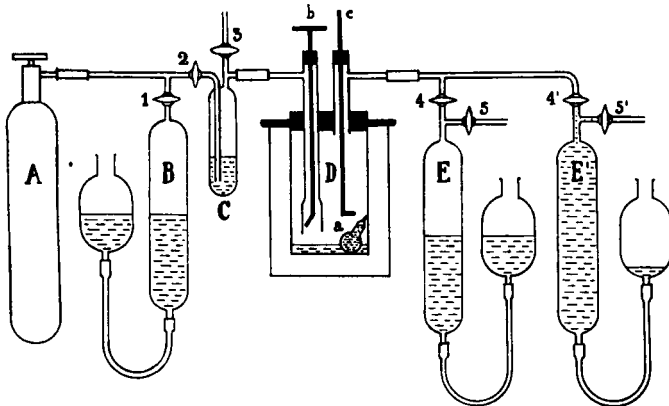
2) R. Lespieau, Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 1606 [1924]; **182**, 637 [1926]; Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 991 [1926]; J. Salkind u. A. Rosenfeld, B. **57**, 1690 [1924]; W. Krestinsky u. W. Marjin, B. **60**, 1866 [1927]; V. Grignard, L. Lapayre u. Tchéou Faki, Compt. rend. Acad. Sciences **187**, 517 [1928]; Tchéou Faki, Contr. Inst. Chem., Nat. Acad. Peiping **1**, 127 [1934] (C. **1937** II, 2982).

3) R. Lespieau, l. c.

4) l. c.

- A)  $\text{CH} \vdots \text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr} = \text{CH} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + \text{C}_2\text{H}_6$   
 $\text{CH} \vdots \text{CH} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr} = \text{BrMg} \cdot \text{C} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + 2\text{C}_2\text{H}_6$   
 B)  $\text{CH} \vdots \text{CH} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr} = \text{BrMg} \cdot \text{C} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + 2\text{C}_2\text{H}_6$   
 $\text{CH} \vdots \text{CH} + \text{BrMg} \cdot \text{C} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} = 2\text{CH} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr}$   
 C)  $\text{CH} \vdots \text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr} = \text{CH} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + \text{C}_2\text{H}_6$   
 $\text{CH} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr} = \text{BrMg} \cdot \text{C} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + \text{C}_2\text{H}_6$   
 D)  $\text{CH} \vdots \text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Mg} \cdot \text{Br} = \text{CH} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + \text{C}_2\text{H}_6$   
 $2\text{CH} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} = \text{BrMg} \cdot \text{C} \vdots \text{C} \cdot \text{MgBr} + \text{CH} \vdots \text{CH}$

Bei A handelt es sich um zwei unabhängig nebeneinander verlaufende Konkurrenz-Reaktionen, während in B, C und D die möglichen Fälle zweier Folge-Reaktionen dargestellt sind. Sorgt man bei der Ausführung der Messungen durch einen stetigen Acetylenstrom für dauernden Ersatz des verbrauchten Gases und sofortigen Abtransport des entwickelten Äthans, somit für die



Anordnung zur kinetischen Untersuchung der Bildung von Acetylen-magnesiumbromid.

Konstanthaltung des Acetylendruckes, so kann für die kinetischen Betrachtungen die Acetylen-Konzentration in der flüssigen Reaktionsphase konstant gesetzt werden. Unter diesen Umständen muß sich für einen Reaktionsablauf nach D die Geschwindigkeit direkt proportional der Konzentration an jeweils vorhandenem Äthyl-magnesiumbromid ergeben:

$$\frac{dx}{dt} = K_1[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}].$$

Für den Fall B wäre eine Reaktion 2. Ordnung in bezug auf Äthyl-magnesiumbromid zu finden:

$$\frac{dx}{dt} = K_2[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}]^2.$$

In den Fällen A und C dagegen wird der Ablauf weder der einer monomolekularen noch der einer bimolekularen Reaktion sein und wird bei C je nach dem relativen Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Teilreaktionen einen mehr zur Seite des monomolekularen bzw. zur Seite des bimolekularen Verlaufs neigenden Gang aufweisen.

Die beigelegten Tafeln enthalten die Ergebnisse einer bei 20° (Tafel 1) sowie einer bei 0° (Tafel 2) durchgeführten Messung. Die Zeit  $t$  in Spalte 1 ist in Zeitabschnitten von je  $\frac{1}{2}$  Stde. angegeben. Spalte 2 enthält die bis zum betreffenden Zeitpunkt entwickelte Gesamtmenge Äthan in Mol oder den bis

dahin umgesetzten Anteil  $x$  des Äthyl-magnesiumbromids, Spalte 3 die aus Anfangsmenge  $a$  und den in Spalte 2 angegebenen Werten sich errechnenden Mengen nicht umgesetzten Äthyl-magnesiumbromids ( $a-x$ ). Spalte 4 gibt die unter Annahme monomolekularer Reaktion nach der Gleichung

$$K_1 = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$$

errechneten Werte, Spalte 5 die unter Annahme bimolekularer Reaktion nach

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}$$

ermittelten Werte an.

Tafel 1.				
t	x	a-x	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
0		0.0590		
1	0.0054	0.0536	0.042	0.10
2	0.0098	0.0492	0.040	0.10
3	0.0146	0.0444	0.041	0.11
4	0.0185	0.0405	0.041	0.11
5	0.0226	0.0364	0.042	0.12
6	0.0259	0.0331	0.042	0.13
7	0.0284	0.0306	0.041	0.13
8	0.0332	0.0258	0.040	0.16
9	0.0349	0.0241	0.042	0.16
10	0.0371	0.0219	0.043	0.17
11	0.0399	0.0191	0.044	0.19
12	0.0416	0.0174	0.044	0.20

Tafel 2.				
t	x	a-x	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
0		0.0668		
1	0.0059	0.0609	0.041	0.10
2	0.0092	0.0576	0.032	0.08
3	0.0126	0.0542	0.030	0.08
4	0.0151	0.0517	0.028	0.07
5	0.0191	0.0477	0.029	0.08
6	0.0251	0.0417	0.034	0.10
7	0.0278	0.0390	0.033	0.10
8	0.0311	0.0357	0.034	0.11
9	0.0329	0.0339	0.033	0.11
10	0.0350	0.0318	0.032	0.11
11	0.0365	0.0303	0.031	0.11
12	0.0392	0.0276	0.032	0.12

Das Versuchsergebnis zeigt den klaren Verlauf einer monomolekularen Reaktion in bezug auf Äthyl-magnesiumbromid, mithin ist eindeutig das Schema D für den Reaktionsverlauf ermittelt. Entgegen der bisher vertretenen Annahme<sup>5)</sup> wird der primäre Vorgang durch die Bildung der Mono-Verbindung dargestellt; diese ist sekundär einer Disproportionierung in Bis-Verbindung und Acetylen unterworfen. Die präpa-

<sup>5)</sup> vergl. insbesondere die Formulierung von Tchéou Faki, l. c.

rative Gewinnung der Mono-Verbindung stellt also weniger die Aufgabe, eine nachträgliche Umwandlung der Bis-Verbindung vorzunehmen, als vielmehr die Disproportionierung der Mono-Verbindung zurückzudrängen.

Über den zweiten Teilvorgang des Schemas D gibt die Messung des „Acetylen-Verbrauchs“ A Auskunft, der sich zusammensetzt aus der nach der ersten Teilgleichung notwendigen und der bei der Disproportionierung wieder frei werdenden Menge; nach der Gleichung

$$\frac{\text{° Bis-Verb.}}{\text{° Mono-Verb.}} = \frac{x-A}{2A-x}$$

wobei  $x$ , der Bezeichnung in den Tafeln 1 und 2 entsprechend, die Äthanwerte wiedergibt, ist das jeweilige molare Verhältnis von bereits entstandener Bis-Verbindung zu noch vorhandener Mono-Verbindung zu bestimmen. Bei der Umrechnung dieses Wertes auf den der Umwandlung anheimgefallenen Prozentsatz Mono-Verbindung ist zu berücksichtigen, daß zwei Mol. davon verschwinden müssen, um ein Mol. Bis-Verbindung zu bilden. Tafel 3, welche die zu den Werten der Tafel 1 gehörenden Zahlen für den Acetylen-Verbrauch A enthält, gibt Aufschluß über die nach der genannten Beziehung sich ergebenden Zahlen.

Tafel 3.

t	x (nach Tafel 1)	A (in Mol)	$\frac{\text{° Bis-Verb.}}{\text{° Mono-Verb.}}$	Umgew. Anteil Mono-Verb. (in %)
1	0.0054	0.0042	0.40	44.4
2	0.0098	0.0076	0.41	45.1
3	0.0146	0.0109	0.51	50.5
4	0.0185	0.0137	0.54	52.0
5	0.0226	0.0165	0.59	54.2
6	0.0259	0.0188	0.61	55.0
7	0.0284	0.0205	0.63	55.8
8	0.0332	0.0236	0.69	58.0
9	0.0349	0.0244	0.76	60.3
10	0.0371	0.0257	0.80	61.6

Die Zahlen der letzten Spalte passen recht gut zu den präparativen Befunden von Krestinsky und Marjin<sup>6)</sup>.

Aus den  $K_1$ -Werten der Tafeln 1 und 2 läßt sich die Aktivierungsenergie für die Einleitungsreaktion zu rund 7 500 cal ermitteln. Getrübt wird die Genauigkeit der Bestimmungen durch die Tatsache, daß im Laufe des Versuchs die Grignard-Verbindungen des Acetylens als in Äther schwer lösliches Öl ausfallen und das Gleichgewicht der zweiten Teilreaktion dadurch zu einem heterogenen wird.

### Beschreibung der Versuche.

Im Reaktionsgefäß D, einer weithalsigen Flasche von etwa 250 ccm Inhalt, befindet sich eine die Äthyl-magnesiumbromid-Lösung von bekanntem Gehalt enthaltende, zugeschmolzene Ampulle a sowie etwa 30 ccm absol. Äther, um den Gasraum von vornherein mit Ätherdampf zu sättigen. Für die Zu- und Ableitung der Gase dienen T-Rohre, in welchen ein gegebenenfalls zur Beseitigung von Verstopfungen gebrauchter Glasbohrer b bzw. ein unten rechtwinklig gebogener Stab c zum Zertrümmern der Ampulle beweglich ein-

<sup>6)</sup> l. c.

gesetzt sind. Das Gefäß D ist in einem nach Bedarf mit verschiedenen Badflüssigkeiten beschickten Stutzen zur Konstanthaltung der Temperatur eingebaut und auf einer wirksamen Schüttelvorrichtung befestigt. Die Füllung des Reaktionsraumes D und der absol. Äther enthaltenden Waschflasche C mit Acetylen geschieht durch mehrfaches Evakuieren von 3 her (2, 4, 4' geschlossen) und Zuströmenlassen des gereinigten und getrockneten Gases<sup>7)</sup> aus der mit Acetylen gefüllten Vorratsbombe A (1, 3, 4, 4' geschlossen). In dem von A aus nach Bedarf nachzufüllenden graduierten Gasometer B befindet sich die für die einzelnen Zeitabschnitte benötigte Menge Acetylen über mit Acetylen gesättigtem Paraffinöl. Zum Auffangen der Reaktionsgase und unverbrauchten Acetylens dienen wahlweise zwei weitere kalibrierte Gasometer E und E' mit konz. Calciumchlorid-Lösung als Sperrflüssigkeit. Das von B kommende Acetylen durchstreicht die mit Äther beschickte Waschflasche C, um den Abtransport von Äther aus D durch den von dort abfließenden Gasstrom auszugleichen<sup>8)</sup>.

Nach Zertrümmern der Ampulle a wird unter kräftigem Schütteln der Reaktionsapparatur D ein gleichmäßiger Acetylenstrom (3, 4', 5, 5' geschlossen; 1, 2, 4 geöffnet) mit einer Geschwindigkeit von 500 ccm/Stde. von B durch D nach E geleitet. Sind nach  $\frac{1}{2}$  Stde. 250 ccm Gas dem Vorrat B entnommen, so läßt man möglichst rasch noch einmal die gleiche Menge Acetylen zur vollkommenen Überführung des entwickelten Äthans nach E folgen. Nach Ergänzung des Vorrats von B aus A und Umschaltung auf E' wird für den nächsten Zeitabschnitt in entsprechender Weise verfahren. Gleichzeitig wird nach Ablesung des in E aufgefangenen Volumens und Entnahme der zur Analyse benötigten Mengen von 5 aus E wieder verwendungsbereit für den folgenden Zeitabschnitt gemacht usf.

Von den analytischen Möglichkeiten haben wir für den vorliegenden Fall folgende als die geeignetsten befunden. Das Acetylen wird mit Hilfe der Ilowsayschen Lösung<sup>9)</sup> als Acetylenkupfer gebunden und das Kupfer auf jodometrischem Wege bestimmt, wobei man zur Erzielung größerer Sicherheit von einer Ilowsayschen Lösung von bekanntem Kupfergehalt ausgeht und nun sowohl den Kupferwert des Niederschlages als auch denjenigen des Filtrats ermittelt. Mit Hilfe einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette entnimmt man dem Gasometer E bzw. E' einen aliquoten Teil der Gasmischung, führt diesen in einen mit der Kupferlösung beschickten, mit Trichtersteigrohr versehenen Kolben über und sorgt durch mehrfaches Hin- und Herbewegen des Gasinhaltes vom Kolben zur Bürette und umgekehrt für eine vollständige Absorption des Acetylens. Es ist notwendig, den Acetylenkupfer-Niederschlag gründlich mit Wasser und verd. Ammoniak zu waschen. Danach löst man ihn in konz. Salzsäure; das Filtrat wird ebenfalls zur Kontrollbestimmung angesäuert. Die salzsauren Lösungen müssen zur Vertreibung gelöster organischer Substanzen (Äther, Äthan, Acetylen) mindestens 10 Min. gekocht werden; erst dann kann die Oxydation der Kupfer-Verbindung durch Zusatz

<sup>7)</sup> Das „Narcylen“ aus der Bombe schickten wir durch konz. Salpetersäure, Kupfernitrat-Lösung, Natronlauge, konz. Schwefelsäure, Phosphorpenoxyd. In der Zeichnung sind die betreffenden Teile zur Vereinfachung fortgelassen.

<sup>8)</sup> Trotzdem der Ätherdampf die späteren analytischen Bestimmungen kompliziert, mußten wir auf Lösungsmittel mit geringerer Tension, wie z. B. Di-isoamyläther, wegen ungenügender Löslichkeit des Äthylmagnesiumbromids verzichten.

<sup>9)</sup> B. 32, 2698 [1899].

von Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, Entfernung des überschüssigen Halogens durch Kochen und Titration der abgekühlten Lösung vorgenommen werden.

Das Äthan wird am besten durch Ermittlung der Summe Acetylen plus Äthan bestimmt, indem man mit Hilfe eines bis zu einem bestimmten Druck evakuierten Hahnkolbens von bekanntem Volumen aus dem Gasometer E bzw. E' die Gasmischung abzapft und nun durch Abkühlen auf 0° zu einem ätherdampf-gesättigten Gasmisch übergeht; aus der bekannten Äther-tension bei 0°, dem Volumen des Gefäßes (wobei die beim Evakuieren im Kolben verbliebene Luftmenge zu berücksichtigen ist) und dem bei 0° gemessenen Druck ergibt sich die gesuchte Gasmenge.

Aus den Werten der jodometrischen Titration läßt sich die im Gasometer E bzw. E' aufgefangene Menge Acetylen (red. auf 0° und 760 mm) er-rechnen. Der zugehörige Äthan-Wert (red. auf 0° und 760 mm) ist aus der Summe Äthan plus Acetylen zu entnehmen. Die Differenz zwischen ge-fundenem Acetylen und dem aus dem Vorrat B entnommenen Acetylen-volumen (red. auf 0° und 760 mm) ergibt die im Reaktionsraum D umge-setzte Menge Acetylen.

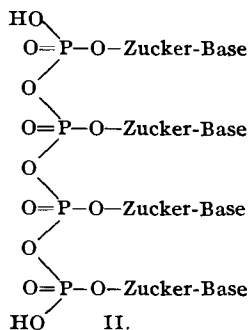
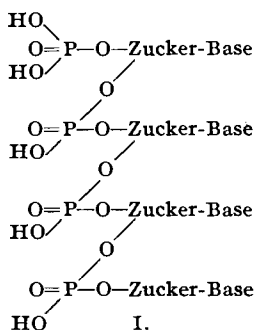
**431. Hellmut Bredereck, Martin Köthnig und Gerhard Lehmann: Zur Konstitution der Polynucleotide: Über die Desaminie-rung der Hefe- und Thymonucleinsäure (Nucleinsäuren, XI. Mittell.\*).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 17. November 1938.)

Nachdem durch die Untersuchungen der vergangenen Jahre die Konsti-tution der Nucleoside und Nucleotide im wesentlichen sichergestellt war, ergaben sich für die Konstitution der Polynucleotide, Hefe- und Thy-monucleinsäure, die Fragen nach der Art der Bindung zwischen den einzelnen Nucleotiden sowie nach der Reihenfolge der Nucleotide im großen Molekül des Polynucleotids.

Von Levene und Tipson<sup>1)</sup> war eine esterartige Bindung (I) zwischen den Nucleotiden (von der Phosphorsäure eines Nucleotids zu einem Zucker-hydroxyl des Nachbarnucleotids) angenommen worden. Tannhauser und Mitarbeiter<sup>2)</sup> zogen eine Anhydridbindung (II) zwischen den einzelnen Phosphorsäure-Gruppen in Erwägung.



\*) X. Mittell.: B. 71, 2389 [1938].

1) Journ. biol. Chem. 109, 623 [1935].

2) Tannhauser, „Stoffwechselprobleme“, Berlin 1934; Klein u. Rossi, Ztschr. physiol. Chem. 231, 104 [1935].