

Zur Kenntnis des o-Oxyphenylacetylen.

II. Mitteilung.

Ein Beispiel für die Ausbildungsmöglichkeit einer neuen
Type von Wasserstoffbrücke.

Von

V. Prey und H. Berbalk.

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Juli 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.)

Der eine von uns¹ hat erstmalig die Darstellung von o-Oxyphenylacetylen aus Cumaron durch Spaltung mit Pyridin-Natrium beschrieben. Ferner war versucht worden, das o-Oxyphenylacetylen synthetisch zu erhalten, um seine Struktur zu beweisen. Die Synthesversuche waren teilweise erfolgreich, so daß die Struktur als gesichert angesehen werden konnte.

Es zeigte sich, daß das o-Oxyphenylacetylen einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt besaß (Sdp.₁₅ 74,5° C) als sein Methyläther (Sdp.₁₅ 98 bis 99° C). Aus diesem Grunde wurde schon damals vermutet, daß im freien Phenol eine Chelatring (eine innere Wasserstoffbrücke) vorliegen könnte, was in dieser Arbeit näher untersucht werden sollte.

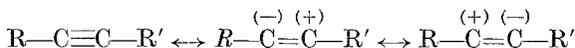
Bisher sind nur Beispiele für innere Wasserstoffbrücken der Typen OH—O, OH—N und OH—Cl (Brom) bekannt geworden². Im Falle des o-Oxyphenylacetylen müßte es sich um eine bisher unbekannte OH—C-Brücke handeln.

Alle Atome, an denen eine Wasserstoffbrücke angreift, sind dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein einsames Elektronenpaar besitzen, welches den Hydroxylwasserstoff als Proton an sich ziehen kann. Da

¹ V. Prey und G. Pich, Mh. Chem. 80, 790 (1949).

² H. Hoyer, Z. Elektrochem. 49, 111 (1943). — R. Mecke, Z. Elektrochem. 52, 272 (1948).

im Falle der C-Atome ein einsames Elektronenpaar nicht zur Verfügung steht, müßte ein solches erst gebildet werden; bei einer Acetylenbindung durch Polarisierung der C—C-Dreifachbindung nach folgendem Schema³:



Die Bindungspolarisierung kann entweder schon vorliegen oder erst durch die orthoständige OH-Gruppe hervorgerufen werden. In diesem Falle müßten sich Unterschiede im Infrarotspektrum zwischen Phenylacetylen, o-Oxyphenylacetylen, o-Methylphenylacetylen u. a. im Bereich der Dreifachbindung zeigen.

Ferner könnte sich der saure Wasserstoff der Acetylengruppe an einer Wasserstoffbrücke beteiligen. In diesem Falle müßte sich die $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Frequenz in den untersuchten Acetylenen unterscheiden.

Von den verschiedenen Methoden zur Erkennung einer Wasserstoffbrücke können an älteren die Messung der Zähligkeit, der Dampfdruck und die Verbrennungswärme, von neueren die Infrarotspektroskopie und das Ramanspektrum herangezogen werden.

*Die Zähligkeit*². Als Zähligkeit (*f*) wird der Faktor bezeichnet, der das Verhältnis des aus z. B. kryoskopischen Messungen erhaltenen Molgewichtes einer Substanz zu dem aus der Formel errechneten angibt. Substanzen, die zur Ausbildung zwischenmolekularer Wasserstoffbrücken befähigt sind, zeigen infolge der Assoziation mit steigender Konzentration ein höheres Molgewicht als ihnen auf Grund der Formel zukommt. Die Zähligkeitskurven steigen daher mehr oder weniger steil an.

Bilden sich die H-Brücken innerhalb des gleichen Moleküls (innere H-Brücken), so wird die Assoziation verhindert, die Molgewichte sind von der Konzentration unabhängig und die Zähligkeitskurven verlaufen flach.

*Der Dampfdruck*². Substanzen, die zwischenmolekulare H-Brücken bilden, brauchen zur Überführung in den Dampfzustand zusätzlich zur Verdampfungswärme noch Energie zur Entassoziierung, während bei Stoffen mit inneren H-Brücken, die monomer vorliegen, diese zusätzliche Energie nicht erforderlich ist. Ihr Dampfdruck ist daher bei gleicher Temperatur wesentlich höher als der von Substanzen mit zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken.

Diese Methoden gestatten keine genaue Aussage, ob innere H-Brücken vorliegen oder lediglich eine Assoziation aus irgendeinem Grunde nicht oder nur sehr schwach eintritt. Nur zwischenmolekulare H-Brücken können mit einiger Sicherheit erkannt werden⁴.

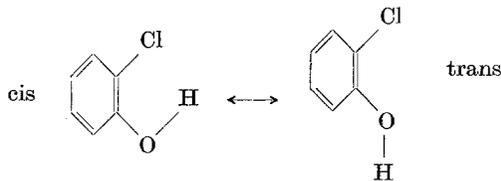
*Die Infrarotspektren*². Ungestörte OH-Gruppen absorbieren zwischen

³ E. Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, S. 217. 1940.

⁴ Siehe S. 995 über o-Kresol.

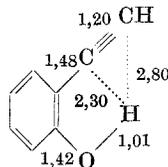
2,70 bis 2,80 μ (Grundton). Die Bande ist scharf und hat steile Flanken. Der Einfluß von Substituenten an benachbarten C-Atomen oder im Benzolring ist, mit Ausnahme der Fälle, wo innere H-Brücken auftreten, nur gering. Wird die OH-Gruppe durch *zwischenmolekulare Wasserstoffbindung verändert*, so *verschiebt sich die Bande 2,70 bis 2,80 μ* infolge der dabei auftretenden OH-Bindungslockerung nach *längeren Wellen etwa 2,80 bis 3,0 μ* und wird *breit und verwaschen* (z. B. Benzylalkohol, Tabelle 22, Abb. 7). Eine genaue Bestimmung des Absorptionsmaximums wird dann unmöglich, so daß Brückenbindungsfestigkeiten aus der Bandenverschiebung höchstens geschätzt werden können.

Tritt eine *innere Wasserstoffbrücke* unter Ausbildung eines *Fünfringes* auf, so *verschiebt sich* wohl die Bande der ungestörten OH-Gruppe nach längeren Wellen, die *Verschiebung* ist aber *geringer* und die *Flanken* bleiben *steil* (z. B. o-Chlorphenol²). Neben dieser Bande bei etwa 2,80 bis 2,90 μ tritt noch an der Stelle der ungestörten OH-Schwingung eine schwache Bande auf. Sie wird der trans-Form zugeschrieben:



Innere Wasserstoffbrücken werden im Gegensatz zu zwischenmolekularen durch *Lösungsmittel nicht gesprengt*, so daß mit *zunehmender Verdünnung keine Bandenverschiebung* eintritt (z. B. o-Oxybenzaldehyd, mit einer inneren Sechsringsbrücke, Tabelle 19, Abb. 4).

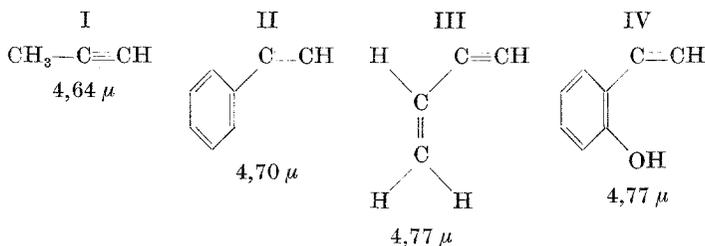
Falls beim o-Oxyphenylacetylen eine innere Wasserstoffbrücke vorliegt, kann es sich nur um eine Fünfringbrücke handeln wegen der zu großen Entfernung des H-Atomes der Hydroxylgruppe zum β -C-Atom der Acetylen-Gruppe:



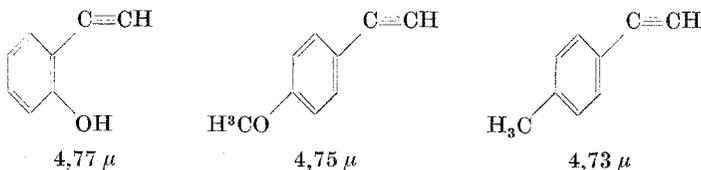
(Die Länge der Wasserstoffbrücke wurde bisher bei maximal 2,6 Å festgestellt.)

Wie schon eingangs erwähnt, müßte die C—C-Dreifachbindung polarisiert sein, was sich in einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz dieser Bindung nach längeren Wellen bemerkbar machen könnte, wenn man nicht diese polare Form als bei ähnlich substituierten Acetylenen bereits vorliegend annimmt. Vergleicht man die C \equiv C-Frequenz von

Methylacetylen (I)⁵, Phenylacetylen (II)⁶, Vinylacetylen (III)⁵ und o-Oxyphenylacetylen (IV) (Tabelle 16)



so sieht man eine Verschiebung nach längeren Wellen bei den Acetylen-derivaten, die eine zur C—C-Dreifachbindung konjugierte C—C-Doppelbindung besitzen (II, III und IV). Diese Verschiebung deutet auf eine Bindungslockerung hin, die unter Umständen mit einer Ladungsänderung an den C-Atomen der Acetylen-Gruppe zusammenhängen kann. Bei p-Substitution ist diese Verschiebung etwas geringer (Tabelle 16).



Über ähnliche Verschiebungen der Frequenz z. B. einer CO-Gruppe, die an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist, vgl. die Literatur².

Eine Beteiligung des Acetylenwasserstoffatoms an einer H-Brücke müßte sich in einer Verschiebung der $\equiv\text{C—H}$ -Bindungsfrequenz nach längeren Wellen im Vergleich zu Phenylacetylenen, die keine zu Wasserstoffbrücken befähigten Substituenten besitzen, kenntlich machen.

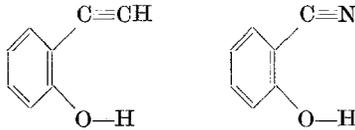
Sollte jedoch überhaupt keine innere H-Brücke vorliegen, dann könnte nur eine sterische Hinderung oder ein „Orthoeffekt“ vorliegen. Orthoeffekte müßten sich aber auch an Phenolen zeigen, die in Orthostellung Substituenten tragen, die nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt sind. Ein solches Beispiel könnte das o-Kresol sein⁷.

⁵ H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson und J. R. Danyl, *Infrared Determination of Organic Structures*. 1949.

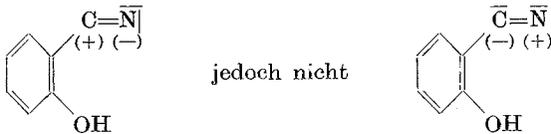
⁶ M. Bourguet und P. Dauve, *C. R. Acad. Sci. Paris* **190**, 1928 (1930); *Bull. Soc. chim. France* **47/48**, 1349 (1930). — M. J. Murray und F. F. Cleveland, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 2664 (1938); **61**, 3546 (1939); **62**, 3185 (1940). — S. C. Stanford und W. Gordy, *ibid.* **63**, 1094 (1941). — H. W. Thompson und P. Torkington, *J. chem. Soc. London* **1944**, 595, 597.

⁷ R. A. Friedel, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2881 (Juni 1951). Diese Veröffentlichung wurde uns erst nach Drucklegung der vorliegenden Arbeit bekannt.

Sterische Hinderung könnte dagegen beim o-Cyanphenol eintreten, welches wegen des großen Abstandes OH...N keine inneren Wasserstoffbrücken ausbilden kann, und dessen geometrischer Bau dem des o-Oxyphenylacetylens sehr ähnlich ist:



Eine unter Umständen mögliche Polarisierung der $C\equiv N$ -Bindung kann wegen der größeren Elektronenaffinität des N-Atoms wohl nur in einer Vergrößerung der negativen Ladung an diesem Atom verlaufen. Das zur Ausbildung einer H-Brücke zum C-Atom notwendige einsame Elektronenpaar, oder wenigstens eine negative Ladung, kann infolgedessen nicht auftreten.



Eine Zusammenstellung der durchgeführten Messungen läßt folgende Tatsachen erkennen:

1. Die *Zähllichkeitskurven* des o-Oxyphenylacetylens in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen die gleiche Steigung wie die Kurven nicht assoziierender Substanzen (Tabellen 1 bis 13, Abb. 1 und 2).

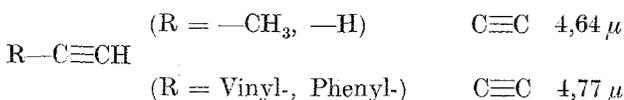
2. Der *Dampfdruck* von o-Oxyphenylacetylen liegt in der gleichen Größenordnung wie der von o-Nitrophenol. Er liegt höher als der Dampfdruck von o-Methoxyphenylacetylen (Tabelle 14).

3. Der *Siedepunkt* von o-Oxyphenylacetylen liegt niedriger als der seines Methyläthers, ein Verhalten, welches bei Phenolen mit innerer Wasserstoffbrücke anzutreffen ist (Tabelle 15).

4. Der Vergleich der *Infrarotspektren* ergibt eine geringe Verschiebung der starken OH-Bande von $2,76\ \mu$ nach $2,85\ \mu$; diese wird durch Verdünnung weder verschoben, noch in ihrer Form (steile Flanken) oder Intensität verändert. Nur innermolekulare Wasserstoffbrücken werden durch Verdünnung nicht gelöst, daher tritt bei Verdünnung keine Änderung des Infrarotspektrums gegenüber dem der Reinsubstanz auf, vorausgesetzt, daß es zu keiner Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel kommt. Neben dieser Bande findet sich noch eine schwache Bande bei $2,76\ \mu$. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem aus der Literatur über o-Chlorphenol² bekannt gewordenen Spektrum, bei dem die schwache Bande $2,77\ \mu$ der trans-Stellung und die starke $2,83\ \mu$ der cis-Stellung (*innere Fünfringbrücke*) des Hydroxylwasserstoffs zugeordnet wurde.

Die $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bande bleibt bei Verdünnung und veränderter Substitution am Benzolkern ($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ in o- oder p-Stellung statt o-OH) unverschoben; damit scheidet eine Beteiligung des Acetylenwasserstoffs an einer Wasserstoffbrücke aus (Tabellen 16 bis 18).

Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Frequenz bleibt durch Substitution am Benzolkern und Verdünnung ebenfalls unverschoben ($4,77\ \mu$) (Tabellen 16 bis 18). Im Vergleich zu Acetylenen, deren Substituent R keine zur Dreifachbindung konjugierte Doppelbindung enthält (z. B. Methylacetylen), ist die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsfrequenz jedoch merklich nach längeren Wellen verschoben, so daß man bei diesen Substanzen eine gewisse Auflockerung und Polarisierung der Acetylenbindung annehmen kann.



Damit könnten die Bedingungen für eine innere Wasserstoffbrücke mit Ausbildung eines Fünfringes zum α -C-Atom der Acetylengruppe gegeben sein.

Ein Einfluß eines in o-Stellung zur OH-Gruppe stehenden Substituenten kann wohl vorhanden sein, doch dürfte seine Größe vernachlässigbar klein sein, wie an den Beispielen o-Kresol und o-Cyanphenol gezeigt werden kann.

Das o-Kresol verhält sich seiner Zähligkeitskurve nach (Tabellen 3, 12, Abb. 1 und 2) wie eine nicht assoziierende Substanz, sein Siedepunkt liegt aber höher als der seines Methyläthers (Tabelle 15) und das Infrarotspektrum zeigt deutliche, wenn auch schwache Assoziation⁷ (Tabelle 20, Abb. 5).

o-Cyanphenol wäre wegen seines, dem o-Oxyphenylacetylen ähnlichen Baues nicht nur ein Beispiel für einen Orthoeffekt, sondern auch für eine sterische Hinderung der Hydroxylgruppe. Es zeigt jedoch ebenfalls normale Assoziation, wie aus der Siedepunktsübersicht (Tabelle 15) und dem Infrarotspektrum (Tabelle 21, Abb. 6) einwandfrei hervorgeht.

Auf Grund dieser Tatsachen dürfte es wahrscheinlich sein, daß beim o-Oxyphenylacetylen eine bisher unbekannte Art von innerer Wasserstoffbrücke unter Ausbildung eines Fünfringes zum α -C-Atom der Acetylengruppe vorliegt. Allerdings braucht, wie eine Diskussion mit Herrn Prof. L. Ebert ergab, die Wasserstoffbrücke nicht unbedingt zu einem bestimmten C-Atom der Acetylenbindung gerichtet zu sein, sondern kann lediglich durch die dieser Bindung eigene Elektronenverteilung bewirkt werden.

Es wurde schon seinerzeit darauf hingewiesen¹, daß das Silbersalz von o-Oxyphenylacetylen in wäßriger Aufschlammung unter Belichtung wieder in Cumaron übergeht. Da es sich dabei um eine Ring-Ketten-

tautomerie handeln könnte, sind derzeit Untersuchungen im Gange, um festzustellen, ob eine solche Tautomerie tatsächlich vorliegt. Über die Ergebnisse werden wir später berichten.

Wir möchten noch an dieser Stelle Herrn Prof. *L. Ebert* herzlich danken, der uns durch sein liebenswürdiges Zurverfügungstellen des Ultrarotspektrographen des I. Chem. Institutes die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte und Herrn Dr. *H. Tschamler*, der durch seine wertvollen Ratschläge und seine stets Hilfsbereitschaft wesentlich zum Gelingen unserer Arbeit beigetragen hat.

Experimenteller Teil.

Zähligkeiten.

(Unter teilweiser Mitarbeit von *R. Rautschka*.)

Lösungsmittel: Benzol $K = 5,07$, $M = \frac{s \cdot K}{\Delta_t \cdot L}$, Zähligkeit $f = \frac{\text{Ermitt. M}}{\text{Formel M}}$

Tabelle 1. o-Oxybenzaldehyd. $M = 122,12$, $L = 12,1113$ g.

	s	Δ_t°	M	f	Mol/kg
1	0,1855	0,649	119,65	0,9798	0,1254
2	0,3705	1,241	124,97	1,023	0,2505
3	0,5562	1,831	127,16	1,041	0,3760

Tabelle 2. o-Methoxybenzaldehyd. $M = 136,14$, $L = 12,5522$ g.

	s	Δ_t°	M	f	Mol/kg
1	0,1772	0,517	138,44	1,017	0,1037
2	0,3429	0,979	141,47	1,039	0,2006
3	0,5207	1,448	145,24	1,067	0,3047

Tabelle 3. o-Kresol. $M = 108,06$, $L = 11,56$ g.

	s	Δ_t°	M	f	Mol/kg
1	0,1560	0,614	111,79	1,034	0,1249
2	0,3019	1,128	117,38	1,090	0,2417
3	0,4512	1,623	121,93	1,128	0,3612

Tabelle 4. m-Kresol. $M = 108,06$, $L = 10,85$ g.

	s	Δ_t°	M	f	Mol/kg
1	0,1461	0,614	154,61	1,431	0,1148
2	0,2882	1,077	173,87	1,609	0,2458
3	0,4324	1,486	189,07	1,750	0,3688

Tabelle 5a. o-Oxyphenylacetylen. $M = 118,13$, $L = 12,2646$ g.

	s	Δ_t°	M	f	Mol/kg
1	0,1572	0,573	113,41	0,960	0,1085
2	0,3185	1,132	116,31	0,985	0,2198
3	0,4796	1,681	117,94	0,998	0,3310

Tabelle 5b. o-Oxyphenylacetylen. $M = 118,13$, $L = 11,65$ g.

	s	A_f^0	M	f	Mol/kg
1	0,1646	0,613	116,86	0,989	0,1196
2	0,3330	1,219	118,88	1,006	0,2419
3	0,5013	1,807	120,73	1,022	0,3643

Tabelle 6. o-Methoxyphenylacetylen. $M = 132,15$, $L = 12,1118$ g.

	s	A_f^0	M	f	Mol/kg
1	0,1662	0,553	125,81	0,952	0,1038
2	0,3303	1,085	127,43	0,964	0,2063
3	0,4952	1,614	128,43	0,972	0,3094

Lösungsmittel: Nitrobenzol, $K = 6,89$.Tabelle 7. o-Nitrophenol. $M = 139,11$, $L = 17,0078$ g.

	s	A_f^0	M	f	Mol/kg
1	0,2077	0,600	140,23	1,008	0,0878
2	0,4139	1,145	146,45	1,053	0,1749
3	0,6167	1,659	150,59	1,082	0,2606

Tabelle 8. p-Nitrophenol. $M = 139,11$, $L = 16,8153$ g.

	s	A_f^0	M	f	Mol/kg
1	0,2081	0,497	171,56	1,233	0,0889
2	0,4154	0,837	203,35	1,462	0,1776
3	0,6253	1,120	228,76	1,644	0,2673

Tabelle 9. o-Oxybenzaldehyd. $M = 122,12$, $L = 16,7719$ g.

	s	A_f^0	M	f	Mol/kg
1	0,1845	0,647	117,15	0,960	0,0901
2	0,3676	1,255	120,33	0,985	0,1795
3	0,5465	1,846	121,62	0,996	0,2668

Tabelle 10. p-Oxybenzaldehyd.
 $M = 122,12$, $L = 16,9725$ g (+ 15,8896 f. Nr. 2).

	s	A_f^0	M	f	Mol/kg
1	0,1985	0,496	162,46	1,330	0,0958
2	0,5984	0,705	177,96	1,457	0,1491
3	0,4006	0,867	187,57	1,536	0,1933

Tabelle 11. o-Oxyphenylacetylen. $M = 118,12$, $L = 16,7003$ g.

	s	A_f^0	M	f	Mol/kg
1	0,1623	0,579	115,65	0,979	0,0823
2	0,3237	1,112	120,09	1,017	0,1641
3	0,4848	1,644	121,66	1,030	0,2458
4	0,6446	2,161	123,06	1,042	0,3268

Lösungsmittel: Cyclohexan, $K = 20,2$.

Tabelle 12. o-Kresol.

 $M = 108,06$, $L = 10,36$ g f. Nr. 1, 14,25 g f. Nr. 2 und 3.

	s	Δ_p^0	M	l	Mol/kg
1	0,1661	2,034	159,22	1,473	0,1488
2	0,1659	1,601	146,89	1,359	0,1077
3	0,3275	2,518	184,37	1,706	0,2934

Tabelle 13. m-Kresol. $M = 108,06$, $L = 13,95$ g.

1	0,15525	1,115	201,62	1,866	0,1030
2	0,32055	1,611	288,12	2,666	0,2126

Tabelle 14. Dampfdrucke.

(Unter teilweiser Mitarbeit von *R. Rautschka*.)

	t°	p_{mm}	T
o-Oxyphenylacetylen	27,5	6,0	300,6
	34,0	7,5	307,1
	56,0	13,0	329,1
	77,0	20,7	350,1
	99,0	35,17	372,1
o-Methoxyphenylacetylen	24,0	3,5	297,1
	34,5	4,5	307,6
	56,0	8,0	329,1
	77,0	11,5	350,1
	98,0	19,0	371,1

Tabelle 15. Siedepunkte.

Substanz	Siedepunkt $^\circ\text{C}$	mm	H-Brücke		
			keine	innere	zwischen molek.
o-Oxyäthylbenzol	195—197	760	—	—	×
o-Methoxyäthylbenzol	186—188	758	×	—	—
p-Oxyäthylbenzol	218—219	760	—	—	×
p-Methoxyäthylbenzol	199—200	760	×	—	—
o-Oxystyrol	93—94	12	—	—	×
p-Methoxystyrol	83—84	12	×	—	—
o-Oxyphenylacetylen	73—74	11	—	×	—
o-Methoxyphenylacetylen . . .	93	10	×	—	—
o-Oxyacetophenon ²	88—92	11	—	×	—
o-Methoxyacetophenon	120—121	13	×	—	—
p-Oxyacetophenon	147—148	3	—	—	×
p-Methoxyacetophenon	146—148	15	×	—	—
o-Oxybenzaldehyd	197	760	—	×	—
o-Methoxybenzaldehyd	243—244	760	×	—	—
p-Oxybenzaldehyd	sublimiert	—	—	—	×
p-Methoxybenzaldehyd	248—249	760	×	—	—
o-Nitrophenol ²	214	760	—	×	—

Fortsetzung der Tabelle 15.

Substanz	Siedepunkt ° C	mm	H-Brücke		
			keine	innere	zwischen molek.
o-Nitroanisol.	273	760	×	—	—
p-Nitrophenol ²	sublimiert	—	—	—	×
p-Nitroanisol	274	760	×	—	—
o-Chlorphenol ²	175—176	760	—	×	—
o-Chloranisol	195—196	760	×	—	—
p-Chlorphenol	217	760	—	—	×
p-Chloranisol	197,7	759	×	—	—
o-Cyanphenol ²	149	14	—	—	×
o-Cyanphenolmethyläther .	140	18	×	—	—

Tabelle 16⁸. Infrarotspektren von o-Oxyphenylacetylen, o-Methoxyphenylacetylen, o-Methylphenylacetylen, p-Methoxyphenylacetylen und p-Methylphenylacetylen zwischen 2,60 μ bis 4,80 μ .
Zahlenangaben in μ .

o-Oxyphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm	o-Methoxyphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm	o-Methylphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm
2,76 <i>sch</i> OH-trans-Bande	3,03 <i>s</i> $\equiv\text{C}-\text{H}$	3,02 <i>s</i> $\equiv\text{C}-\text{H}$
2,88 <i>s</i> OH-Fünfringbrücke	3,26 <i>m</i> C—H-Benzol	3,24 <i>s</i> C—H-Benzol
3,06 <i>s</i> $\equiv\text{C}-\text{H}$	3,33 <i>m</i> CH_3	3,29 <i>s</i> C—H-Benzol
3,26 <i>s</i> CH-Benzol	3,39 <i>m</i> CH_3	3,38 <i>s</i> CH_3
4,77 <i>s</i> $\text{C}\equiv\text{C}$	3,51 <i>m</i> CH_3	3,45 <i>s</i> CH_3
	4,77 <i>m</i> $\text{C}\equiv\text{C}$	4,74 <i>m</i> $\text{C}\equiv\text{C}$

p-Methoxyphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm	p-Methylphenylacetylen 100%, Schichtdicke 0,025 mm
3,07 <i>s</i> $\equiv\text{C}-\text{H}$	3,04 <i>s</i> $\equiv\text{C}-\text{H}$
3,30 <i>s</i> C—H-Benzol	3,28 <i>s</i> C—H-Benzol
3,34 <i>s</i> C—H-Benzol	3,34 <i>s</i> C—H-Benzol
3,39 <i>s</i> CH_3	3,40 <i>s</i> CH_3
3,43 <i>s</i> CH_3	3,48 <i>s</i> CH_3
3,54 <i>s</i> CH_3	4,73 <i>s</i> $\text{C}\equiv\text{C}$
3,92 <i>m</i>	
4,75 <i>s</i> $\text{C}\equiv\text{C}$	

⁸ Die Gesamtspektren sind in der Dissertation *H. Berballk* enthalten (Technische Hochschule Wien, 1951).

Tabellen 17 bis 22. Ultrarotspektren im Bereich $2,70 \mu$ bis $4,73 \mu$.
Zahlenangaben in μ .

Tabelle 17.

o-Oxyphenylacetylen, Reinsubstanz (Messung I 0,025 mm, Messung II undefinierte Schichtdicke) bzw. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Messung I	Messung II	0,5%	0,25%	0,1%	
—	2,76 <i>sch</i>	—	—	—	OH-trans-Form
2,87	2,85 <i>s</i>	2,83	2,83	2,83	OH-Fünfringbrücke
3,06	3,06 <i>s</i>	3,04	3,04	3,04	$\equiv\text{C}-\text{H}$
3,26	3,26 <i>s</i>	3,25	3,25	3,36	C—H-Benzol
—	—	3,29	3,28	—	C—H-Benzol

Tabelle 18.

p-Methylphenylacetylen, 1%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 0,1 mm).

3,01	$\equiv\text{C}-\text{H}$
3,20	C—H-Benzol
3,41	CH_3
4,73	$\text{C}\equiv\text{C}$

Tabelle 19.

o-Oxybenzaldehyd, Reinsubstanz (Schichtdicke 0,025 mm) und 0,25%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,25%	
2,73	2,73	
3,03	3,03	OH-Brücke (innere)
3,14	3,14	C—H-Benzol
3,26	3,26	C—H-Benzol
3,52	3,53	
3,63	3,63	

Tabelle 20.

o-Kresol, Reinsubstanz (Schichtdicke: zwischen Platten) und 0,25%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,25%	
—	2,76	freie OH
2,91	—	OH-Brücke (zwischenmolekulare)
3,27	3,26	C—H-Benzol
3,30	3,30	C—H-Benzol
3,42	3,42	CH_3
3,50	3,49	CH_3

Tabelle 21.

o-Cyanphenol, Reinsubstanz (Schichtdicke: zwischen Platten) als Paste in Paraffinöl und 0,25%iger Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,25 %
—	2,83 freie OH
3,03	3,03 OH-Brücke (zwischenmolekulare)
3,42	3,42
3,50	3,52

Tabelle 22.

Benzylalkohol, Reinsubstanz (Schichtdicke: zwischen Platten) und 0,5%ige und 0,25%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff (Schichtdicke 2 mm).

Reinsubstanz	0,5 %	0,25 %
—	2,76	2,76 freie OH
2,83	2,87	— OH-Brücke (zwischenmolekulare)
3,00	—	—
3,26	3,26	3,26 C—H-Benzol
3,30	3,30	3,30 C—H-Benzol
3,42	3,42	3,42 CH ₂
3,48	3,48	3,49 CH ₂

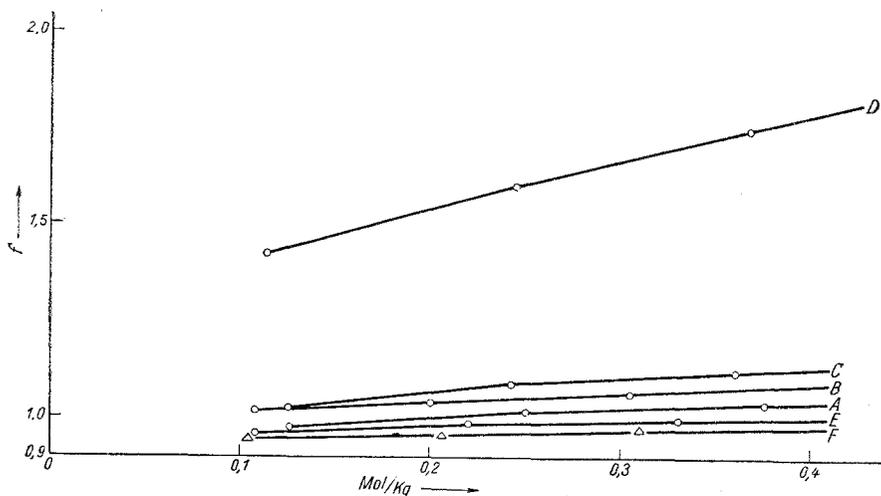
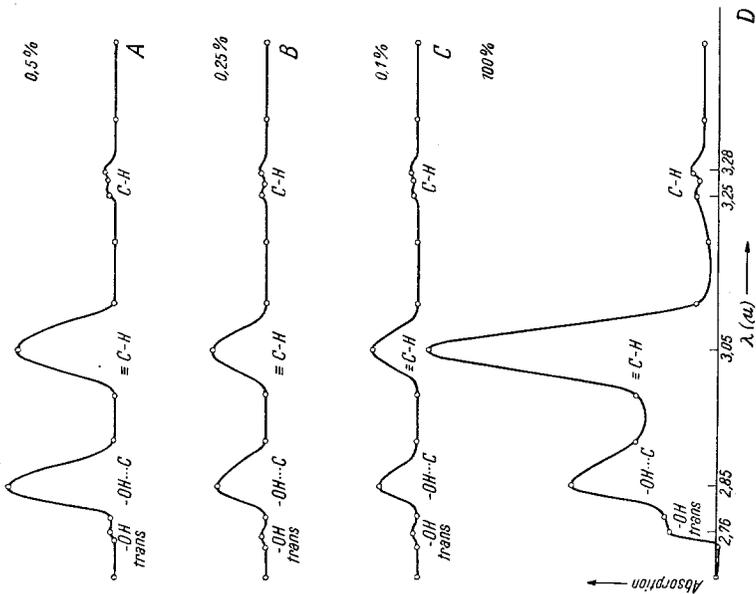
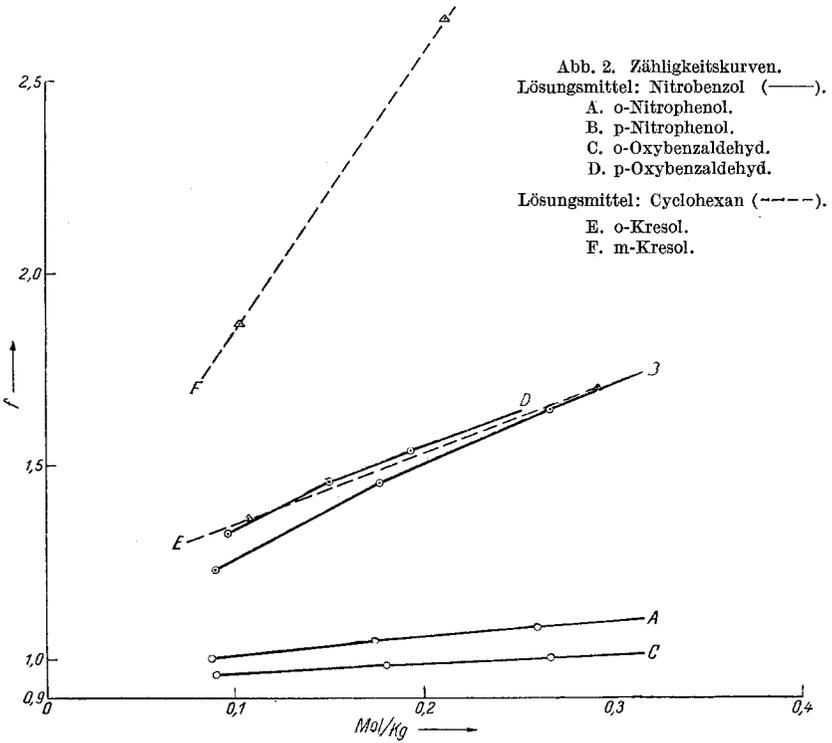


Abb. 1. Zähligkeitskurven. Lösungsmittel: Benzol.

A. o-Oxybenzaldehyd.
B. o-Methoxybenzaldehyd.
C. o-Kresol.

D. m-Kresol.
E. o-Oxyphenylacetylen.
F. o-Methoxyphenylacetylen.



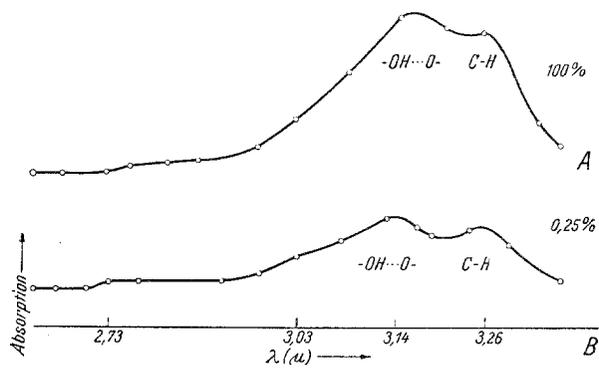


Abb. 4. o-Oxybenzaldehyd.

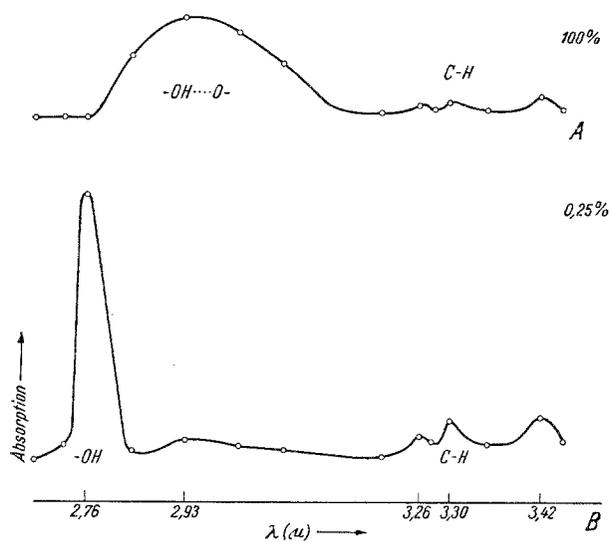


Abb. 5. o-Kresol.

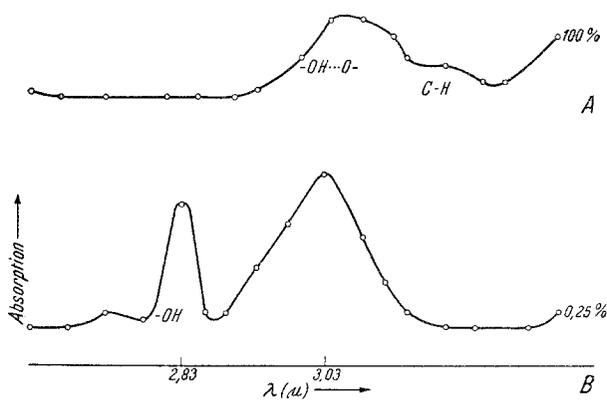


Abb. 6. o-Cyanphenol.

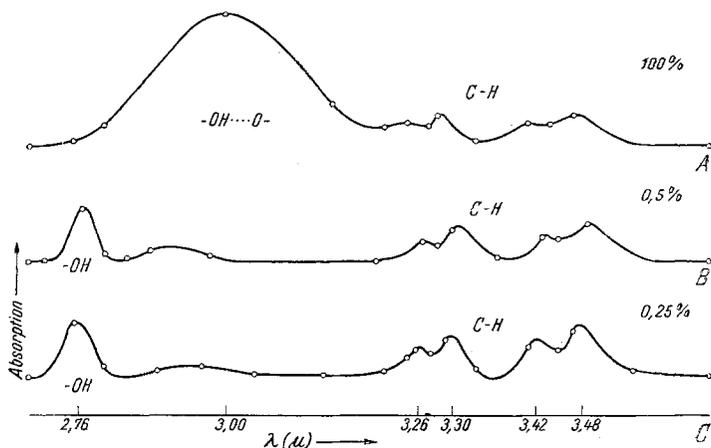


Abb. 7. Benzylalkohol.

Darstellung der zur Spektrographie verwendeten Präparate.

I. o-Methylphenylacetylen (IV) aus o-Methylacetophenon (I) über o-Methyl- α,α' -dichloracetophenon (II) und o-Methyl- α -chlorstyrol (III).

I. Aus Benzylchlorid und Magnesium zu Benzylmagnesiumchlorid, Umsetzungen mit Acetylchlorid, Ausbeute 40% d. Th., Sdp.₁₆ 85 bis 87°⁹.

II. Aus o-Methylacetophenon und Phosphorpentachlorid. Ausbeute 55,9% d. Th. Wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt¹⁰.

III. Aus o-Methyl- α,α' -dichloracetophenon mit alkohol. Kalilauge. Keine weitere Reinigung.

IV. Aus o-Methyl- α -chlorstyrol mit Pyridin-Natrium¹¹, 5 Stdn. bei 160 bis 170°, Ausbeute gering, Sdp.₁₂ 35 bis 39°.

2. p-Methylphenylacetylen (IV) aus p-Methylacetophenon (I) über p-Methyl- α,α' -dichloracetophenon (II) und p-Methyl- α -chlorstyrol (III).

I. Aus Toluol und Acetylchlorid. Ausbeute 59,5% d. Th. Sdp.₁₀ 97 bis 98°.

II. Aus p-Methylacetophenon und PCl_5 . Ausbeute 67% d. Th. an Rohprodukt¹⁰.

III. Aus p-Methyl- α,α' -dichloracetophenon mit alkohol. KOH. Keine weitere Reinigung.

IV. Aus p-Methyl- α -chlorstyrol und Natriumamid in Petroleum (Sdp. etwa 160°). Ausbeute gut. Reinigung über das Silbersalz. Sdp.₁₁ 52°^{10, 12}.

3. p-Methylphenylacetylen (IV) aus p-Methylzimtsäure (I) über p-Methylphenyldibrompropionsäure (II) und p-Methylphenylpropionsäure (III).

I. Aus p-Tolylaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Ausbeute 58,3% d. Th. Schmp. 198°¹³.

⁹ J. F. Norris und B. M. Sturgis, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1413 (1939).

¹⁰ V. Prey und G. Pieh, Mh. Chem. **80**, 790 (1949).

¹¹ Darüber wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

¹² M. Bourguet, Ann. Chimie (X) **3**, 228 (1925).

¹³ V. Hanzlik und A. Bianchi, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1289 (1899).

IIa. Aus p-Methylzimtsäure und Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff (die p-Methylzimtsäure ist in CCl_4 schlecht löslich)¹⁴.

IIb. Besser über den p-Methylzimtsäuremethylester (aus p-Methylzimtsäure und Dimethylsulfat, Schmp. 57 bis 58°) und Brom in siedendem Tetrachlorkohlenstoff. Ziemlich löslich in CCl_4 , weiße Kristalle¹⁴.

III. Aus p-Methylphenyldibrompropionsäuremethylester mit 25%iger KOH in Methanol. Ausbeute gut. Weiße Kristalle, Schmp. 120° (Lit. Schmp. 148° u. Zers.).

IV. Aus p-Methylphenylpropionsäure durch Decarboxylierung in Anilin¹⁵ oder besser durch Wasserdampfdestillation des grünen Kupfersalzes¹⁶. Ausbeute gut. Farbloses Öl, Sdp.₁₁ 52°. Flüchtig mit Äther.

4. o-Methoxyphenylacetylen (V) aus o-Methoxybenzaldehyd (I) über o-Methoxyzimtsäure (II), o-Methoxyphenyldibrompropionsäureäthylester (III) und o-Methoxyphenylpropionsäure (IV).

I. Aus Salicylaldehyd und Dimethylsulfat. Ausbeute 69% d. Th. Sdp.₇₆₀ 239°¹⁷.

II. Aus o-Methoxybenzaldehyd und Malonsäure in alkohol. Ammoniaklösung. Ausbeute 43,1% d. Th. Nadeln aus Alkohol, Schmp. 183°. Wenig löslich in heißem Wasser¹⁸.

III. Aus o-Methoxyzimtsäureäthylester (aus o-Methoxyzimtsäure, Alkohol und HCl, große Tafeln, Sdp.₁₃ 172°, Ausbeute 70% d. Th.) und Brom in Äther unter Kühlung. Weiße Kristalle, in der Hitze Zersetzung. Ausbeute 100% d. Th.

IV. Aus o-Methoxyphenyldibrompropionsäureäthylester und alkohol. KOH. Ausbeute 70% d. Th., weiße Kristalle¹⁹.

V. Aus o-Methoxyphenylpropionsäure durch Wasserdampfdestillation des Kupfersalzes. Ausbeute 48% d. Th. Sdp.₁₁ 91°²⁰.

5. o-Methoxyphenylacetylen (VI) aus Phenylacetat (I) über o-Oxyacetophenon (II), o-Methoxyacetophenon (III), o-Methoxy- α,α' -dichloräthylbenzol (IV) und o-Methoxy- α -chlorstyrol (V).

I. Phenylacetat: Aus Phenol und Essigsäureanhydrid. Ausbeute 94% d. Th. Sdp.₇₆₀ 195°²¹.

II. Aus Phenylacetat durch Umlagerung mit Aluminiumchlorid. Ausbeute 35% d. Th. Sdp.₁₁ 88 bis 92°²¹.

III. Aus o-Oxyacetophenon mit p-Toluolsulfosäuremethylester in alkalischer Lösung. Ausbeute 44,6% d. Th. Sdp._{11,5} 113 bis 115°²².

IV. Aus o-Methoxyacetophenon und Phosphorpentachlorid. Ausbeute an Rohprodukt 95% d. Th. zersetzlich.

V. Aus o-Methoxy- α,α' -dichloräthylbenzol mit alkohol. KOH. Ausbeute etwa 95% d. Th. an Rohprodukt. Keine weitere Reinigung.

¹⁴ M. Reimer, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2510 (1942).

¹⁵ L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. **347**, 359 (1906).

¹⁶ F. Strauß, Liebigs Ann. Chem. **342**, 221 (1901).

¹⁷ C. Hell und A. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1676 (1905).

¹⁸ E. Knoevenagel, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2606 (1898).

¹⁹ T. Curtius und E. Kennigott, Liebigs Ann. Chem. **463**, 83 (1928).

²⁰ E. Bergmann und A. Bondt, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 278 (1933).

²¹ J. Meisenheimer und C. H. Chou, Liebigs Ann. Chem. **539**, 83 (1939).

²² F. Drahowzal und D. Klamann, Mh. Chem. **82**, 452 (1951).

VI. Aus o-Methoxy- α -chlorstyrol und Natriumamid in Petroleum vom Sdp. 200°. Ausbeute 16% d. Th. Sdp.₁₁ 94,5 bis 96°.

6. p-Methoxyphenylacetylen (VIII) aus p-Nitrobenzaldehyd (I) über p-Aminobenzaldehyd (II), p-Oxybenzaldehyd (III), p-Methoxybenzaldehyd (IVa und IVb), p-Methoxyzimtsäure (V), p-Methoxyphenyldibrompropionsäure (VI) und p-Methoxybromstyrol (VII).

I. Aus p-Nitrotoluol mit CrO₃ in Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Ausbeute 20% d. Th. Schmp. 101° (Rohprodukt)²³.

II. Aus p-Nitrobenzaldehyd und Natriumbisulfit. Ausbeute 92% d. Th. Schmp. 68°²⁴.

Oder aus p-Nitrobenzaldehyd und Schwefelblume in Natronlauge. Ausbeute 75% d. Th. Schmp. 65° (Rohprodukt)²⁵.

III. Aus p-Aminobenzaldehyd und Natriumnitrit und Verkochen. Ausbeute schlecht, da starke Verharzung. Schmp. 114°²⁶.

IVa. Aus p-Oxybenzaldehyd durch Methylierung mit Dimethylsulfat. Ausbeute 90% d. Th. Sdp.₇₆₀ 247°.

IVb. Aus Anethol mit Kaliumbichromat. Ausbeute 50% d. Th. Sdp.₉ 112 bis 114°²⁷.

V. Aus Anisaldehyd und Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Ausbeute 15% d. Th.²⁸.

Oder aus Anisaldehyd, Malonsäure, Pyridin und Piperidin. Ausbeute 91% d. Th. Schmp. 170,5°, weiße Kristalle²⁹.

VI. Aus p-Methoxyzimtsäure und Brom in Eisessig. Ausbeute gut. Schmp. 140 bis 145° u. Zers. (Rohprodukt).

VII. Aus p-Methoxyphenyldibrompropionsäure und alkohol. oder wäbr. KOH. Ausbeute gut, Blättchen aus Alkohol, Schmp. 55 bis 56°, Sdp.₁₂ 145 bis 147°³⁰.

VIII. Aus p-Methoxybromstyrol und absol. alkohol. KOH am Ölbad, 8 Stdn. Ausbeute nach wiederholter Spaltung des bei der Destillation teilweise zurückerhaltenen Ausgangsproduktes 85% d. Th. Sdp.₁₁ 87 bis 91°, Schmp. 28,5°³¹.

Anmerkung: Mit Natriumamid nach *M. Bourquel*³ ist die Ausbeute wesentlich schlechter.

7. p-Methoxyphenylacetylen (V) aus p-Oxyacetophenon (I) über p-Methoxyacetophenon (II), p-Methoxy- α, α' -dichloräthylbenzol (III) und p-Methoxy- α -chlorstyrol (IV).

I. Aus Phenolacetat (siehe 5/I) und Aluminiumchlorid neben o-Oxyacetophenon. Ausbeute 50% d. Th. Schmp. 107° aus Alkohol³¹.

²³ *J. Thiele* und *E. Winter*, Liebigs Ann. Chem. **311**, 356 (1900).

²⁴ *P. Cohn* und *L. Springer*, Mh. Chem. **24**, 88 (1903).

²⁵ Brit. P. 86874; Frdl. **4**, 136.

²⁶ *R. Walther* und *W. Bretschneider*, J. prakt. Chem. (2) **57**, 538 (1898).

²⁷ *A. Rossel*, Liebigs Ann. Chem. **151**, 28 (1869).

²⁸ *A. Wagner*, Die Aldehyde.

²⁹ *R. Adams*, Organic Reactions, Bd. I, S. 210. 1947.

³⁰ *G. Eigel*, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2537 (1887).

³¹ *W. Manchot*, Liebigs Ann. Chem. **387**, 283 (1912).

II. Aus p-Oxyacetophenon und p-Toluolsulfosäuremethylester. Ausbeute 73% d. Th. Schmp. 38°, Sdp.₁₂ 133 bis 136°²².

III. Aus p-Methoxyacetophenon und Phosphorpentachlorid. Ausbeute 70% d. Th. an Rohprodukt, welches wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt wurde.

IV. Aus p-Methoxy- α,α' -dichloräthylbenzol und alkohol. KOH. Ausbeute 99% d. Th. an Rohprodukt, welches nicht weiter gereinigt wurde.

V. Aus p-Methoxy- α -chlorstyrol und Natriumamid in Petroleum.

8. p-Oxyphenylacetylen aus p-Methoxyphenylacetylen und Pyridin-Natrium konnte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge Ausgangsmaterial nicht als Reinsubstanz isoliert werden. Aus der ätherischen Lösung des p-Oxyphenylacetylen konnte mit Silbernitrat ein gelber Niederschlag erhalten werden, was zusammen mit der Löslichkeit in Alkali auf die Anwesenheit von p-Oxyphenylacetylen schließen läßt.