Ueber symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride

Autor(en): **ott, Erwin**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **95 (1912)**

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-90235

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

melten Erfahrungen, denn es existieren durchaus nicht alle stöchiometrisch denkbaren Hydrate. Auch unterscheiden sich die Dampfdruckkurven der Hydrate von denen der Ammoniakate dadurch, dass sie Knickpunkte aufweisen, dass also die Hydrate nur beschränkte Existenzgebiete besitzen, während die Ammoniakatkurven stetig verlaufen. Der Grund dieses Unterschieds ist der, dass beim Zerfall des Hydrates ausser dem Bodenkörper noch eine gesättigte Lösung entsteht, während beim Zerfall des Ammoniakates nur der feste Bodenkörper zurückbleibt, das Ammoniak aber entweicht. In der aus $M(H_2O)_6X_2$ entstehenden Lösung können aber verschiedene Systeme vorhanden sein, z. B. $M(H_2O)_5X_2+1M_2O$ oder $M(H_2O)_4X_2+2H_2O$ oder $M(H_2O)_3X_2+3H_2O$ u.s.w. und es wird ein Hydrat nur dann in Erscheinung treten können, wenn es unter den gegebenen Umständen eine genügend kleine Löslichkeit besitzt. So ist die Frage nach der Existenzfähigkeit der Hydrate eine Frage nach ihrer Löslichkeit.

7. Erwin Ott. *Ueber symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride.*

Die Frage nach der Konstitution des Succinyl- und Phtalylchlorids ist trotz zahlreicher, bis in die neueste Literatur sich erstreckender Untersuchungen noch nicht völlig aufgeklärt, wenn auch besonders durch die neueren Arbeiten über das Phtalylchlorid die Annahme der asymmetrischen Formel immer unwahrscheinlicher geworden ist. Sämtliche Beweise von V. Auger für die Laktonformel des Succinylchlorids sind schon 1897 von Vorländer als unzureichend erklärt worden, und es erschien daher wünschenswert, zunächst an möglichst günstigen Fällen die Möglichkeit des Vorkommens asymmetrischer Dicarbonsäurechloride zu prüfen. Als solche wurden die Chloride von Maleïnsäuren gewählt, da mit der Einführung einer Aethylenbindung aus stereochemischen Gründen gegenüber dem Succinylchlorid eine Steigerung der Beständigkeit des γ Laktonrings zu erwarten war.

Als zweckmässigste Darstellungsmethode für die Maleïnsäurechloride wurde die Umlagerung der entsprechenden Fumar-

säurechloride durch Aluminiumchlorid angewandt. Diese Darstellungsmethode beweist aufs neue die Unbrauchbarkeit der Aluminiumchloridsynthesen für Konstitutionsermittlungen, worauf schon Vorländer bei der Kritik der Beweise Auger's, deren wichtigster auf der Reaktion des Succinylchlorids mit Benzol nach Friedel und Crafts beruht, hingewiesen hat.

Die Annahme der asymmetrischen Konstitution der Maleïnsäurechloride wird durch folgende Gründe gestützt:

1. Während fumaroide Chloride gegenüber Alkoholen und primären Basen auch in sehr starker Verdünnung mit sehr grosser, nicht mehr messbarer Geschwindigkeit reagieren, zeigen die maleïnoiden Chloride dabei starke Verzögerungen. Der Grund dafür ist in dem Fehlen der Halogenacylgruppen, die bei normal gebauten Dicarbonsäurechloriden infolge der Additionsfähigkeit der Carbonyle den schnellen Austausch der Chloratome ermöglichen, zu suchen.

2. Die Molekularvolumina der Fumarsäurechloride sind um den von der Theorie verlangten Betrag grösser als die der entsprechenden Maleïnsäurechloride, während die Annahme von nur durch cis-traus Isomerie unterschiedenen Formeln gleiche Molekularvolumina verlangt.

Diese Ergebnisse wurden auf den Fall des Succinyl- und Phtalylchlorids angewandt. Beim Phtalylchlorid bestätigten beide Methoden die ausschliesslich symmetrische Formel und ergänzen daher die von Brühl auf die Molekularrefraktion und die von Scheiber auf die Bestimmung des Absorptionsvermögens für ultraviolettes Licht gegründeten Beweise. Beim Succinylchlorid konnte nur auf Grund des Molekularvolumens auf ein teilweises Vorkommen der Laktonformel geschlossen werden, die grosse Reaktionsfähigkeit des Chlorids beweist dagegen die sehr geringe Beständigkeit der asymmetrischen Form.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Succinylchlorid wurde dementsprechend kein neues Chlorid erhalten, das Phtalylchlorid dagegen lieferte dabei ein zweites *o*-Phtalylchlorid, für welches auf Grund der charakteristischen Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit die asymmetrische Formel anzunehmen ist.

Bezüglich weiterer bei dem besonders eingehend untersuchten Chlormaleïnsäurechlorid vorhandener physikalischer und chemischer Eigenschaften, die eine weitere Stütze für die bei Maleïnsäurechloriden angenommene Laktonformel bilden, sei auf die in Lieb. Ann., Bd. 392, 245 (1912) erschienene Originalarbeit hingewiesen.

8. J. Schmidlin (Zurich). — *Sur le tribiphénylméthyle.*

Le tribiphénylméthyle, découvert par Schlenk, est un mélange de deux corps isomères, l'un de couleur rouge, l'autre de couleur bleue. Les observations de Schlenk permettent déjà de s'en assurer. La solution du chlorure de tribiphénylméthyle dans le benzène, chauffée avec du cuivre en poudre, prend d'abord une teinte bleu-vert, puis elle se colore en rouge-violet, pour devenir enfin d'un violet presque noir.

A ces deux méthyles de couleur différente correspondent deux carbinols et deux chlorures, qui donnent cependant en solution acétique-sulfurique des spectres d'absorption identiques. Les deux méthyles possèdent des poids moléculaires qui correspondent au radical tribiphénylméthyle, ce qui confirme pleinement les expériences de Schlenk.

Les rendements dans la préparation du tribiphénylcarbinol, très faibles jusqu'ici, sont devenus presque quantitatifs. Les seuls produits secondaires qu'on y retrouve toujours sont deux hydrocarbures nouveaux : le dibiphényle et le tribiphénylméthane. Ce dernier se forme sous l'action réductrice des grandes quantités d'acide iodhydrique qui sont mises en liberté et proviennent du magnésium activé par l'iode.

Un intérêt particulier s'attache à la propriété que possèdent l'iodure et le bromure de biphénylmagnésium, d'émettre au contact de l'air une lumière bleuâtre très intense. Les magnésiens des iodure et bromure de phényle, du bromure de naphtyle, de l'iodure d'éthyle, du chlorure de benzyle et du chlorure de triphénylméthyle, ne présentent aucunement ce phénomène.