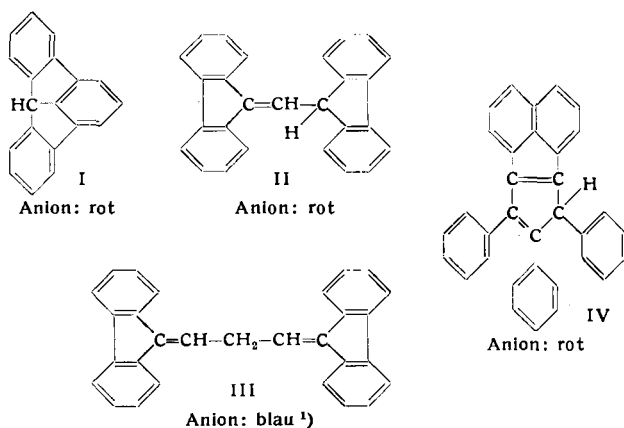


Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

21. Juli 1961

RICHARD KUHN, Heidelberg: Zum 50. Todestag von Jacobus Henricus van't Hoff.

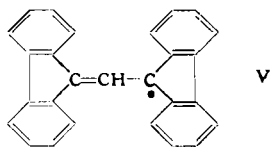
Im Zusammenhang mit einer Würdigung des am 1. März 1911 verstorbenen Begründers der Stereochemie und Mitbegründers der Physikalischen Chemie behandelte der Vortr. die Frage, inwieweit die erstaunliche Acidität des Kohlenwasserstoffs I, der als „eingebnetes“ Triphenylmethan aufzufassen ist, auf eine Verzerrung des van't Hoff'schen Tetraeders zurückgeführt werden kann. Die Entdeckung von drei weiteren Kohlenwasserstoffen (II, III und IV), die mit Dr. Herbert Fischer, Hans Fischer und Dr. F. A. Neugebauer gelang, und die ebenfalls bereits mit verd. wäßriger Lauge tieffarbige Salze bilden, zeigt, daß die Spannung in I nicht den ausschlaggebenden Faktor darstellen kann; II und III sind spannungsfrei.



Auch die Zahl von $4n + 2$ bevorzugten π -Elektronen (in Anlehnung an E. Hückel) trifft nur für die Anionen von III ($29 + 1 = 4 \cdot 7 + 2$) und IV ($33 + 1 = 4 \cdot 8 + 2$), nicht aber für die Anionen der anderen Kohlenwasserstoffe zu.

Als ausschlaggebend für die Steigerung der Acidität des Triphenylmethans ($K_A = \text{ca. } 10^{-23}$) auf diejenige von I ($K_A = \text{ca. } 10^{-10}$) wird folgendes erachtet: Für das Anion des Triphenylmethans lassen sich in der kanonischen Schreibweise nur solche mesomere Strukturen angeben, in denen die Ladung in einer der 3 p - und einer der 6 o -Stellungen auftritt, während die 6 m -Stellungen „verboten“ sind. Im Anion von I kann dagegen jeder der 19 C-Atome die negative Ladung tragen, ohne daß das Alternieren von Einfach- und Doppelbindungen im übrigen unterbrochen würde. Dasselbe gilt für sämtliche Ring-Kohlenstoffatome in II und III. Sobald die Diphenyl-Bindungen in I, II oder III geöffnet werden, ist die genannte Bedingung nicht mehr erfüllt; im Falle von I sinkt dabei die Säuredissoziationskonstante um ca. 23 Zehnerpotenzen. Dieser Effekt wird Prüfstein einer guten – heute noch ausstehenden – Theorie der aromatischen Verbindungen sein.

Während das rote Anion von I bei der Entladung den dimeren Kohlenwasserstoff $C_{36}H_{22}$ (beidseitig „eingebnetes“ Hexaphenyläthan) gibt, der im Gegensatz zum Hexaphenyläthan keine Spur von Dissoziationstendenz zeigt, führt die Entladung des roten Anions von II zu einem dimeren Kohlenwasserstoff $C_{54}H_{34}$, der nahezu farblos kristallisiert und in Lösung teilweise in gelbe Radikale (V) dissoziiert (ERP-Messungen von Doz. Dr. K. H. Haus-



ser). Das Radikal V ist, ähnlich wie das bekannte Bis-diphenylphenylallyl (Formel IV mit C_6H_5 an Stelle von H), gegen Sauerstoff überraschend unempfindlich. Diese Eigenschaft wird mit der außerordentlichen Acidität von II in Zusammenhang gebracht.

[VB 508]

¹⁾ R. Kuhn u. Herbert Fischer, Angew. Chem. 73, 432 [1961].

GDCh-Ortsverband Saarbrücken

am 30. Juni 1961

EUGEN MÜLLER, Tübingen: Neues aus der Chemie aliphatischer und aromatischer Diazoverbindungen.

Das gelegentlich einer neuen Diazomethan-Synthese erstmalig rein erhaltene CH_3N_2OK von Hantzsch verhält sich wie ein „stabilisiertes“ Diazomethan. Seine Umsetzungen deuten auf eine N-Nitrosaminstruktur, die des isomeren „Thiele“-Diazotates auf das Vorliegen anderer struktureller Verhältnisse. Analog liegen die Verhältnisse in der aromatischen Reihe. Röntgenstrukturuntersuchungen zu dieser Frage sind im Gange.

Als neue Stoffklasse wurden die z.T. höchst explosiblen N-Nitroso-triazene und ihr möglicher Zusammenhang mit den Diazoanhydriden Bambergers beschrieben.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Katalyse von Diazoalkan-Reaktionen gelang es nicht nur, Ammonium-Verbindungen zu alkylisieren, sondern mit dem $[CH_2COOR]^+$ -Kation (aus CHN_2COOR) Dioxan und sogar Tetrahydropyran kationisch über Oxonium-Strukturen aufzuspalten (Telomerisation).

Die Katalyse eignet sich hervorragend zur Homologisierung von aliphatischen, aliphatisch-aromatischen und cycloaliphatischen gesättigten und ungesättigten Ketonen. Unter Verwendung des C_6 - oder des C_8 -Ringketons sind die mittleren Ringe leicht zugänglich. Vom C_{12} -Ringketon ausgehend ist das Cyclopentadecanon bzw. das Muscon darstellbar. Als Diazoverbindungen kann man neben CH_3N_2 , besonders gut CH_3CHN_2 oder $CH_3CH_2CHN_2$, aber auch CHN_2COOR , und als Katalysator Aluminiumchlorid anwenden. Der Mechanismus entspricht dem der Demjanow-Reaktion.

Abschließend wurde über Versuche zur katalytisch beeinflussten Homologisierung von Aromaten mit Diazomethan berichtet. Mittels Kupfer(I)-chlorid und Diazomethan erhält man in z.T. sehr guten Ausbeuten und experimentell einfachster Weise das Cycloheptatrien bzw. seine CH_3 -, Cl - und OCH_3 -Derivate. Aus Inden entsteht Azulene. Der Mechanismus dieser Reaktionen verläuft vermutlich nicht über ein Carben. [VB 521]

GDCh-Ortsverband Harz

am 7. Juli 1961 in Clausthal

G. GEISELER, Leipzig: Assoziationsverhalten stellungsisomerer n-Alkan-Verbindungen.

IR-spektroskopische Untersuchungen über das Assoziationsverhalten der sich vom n-Octan ableitenden vier stellungsisomeren Alkohole, Oxime und Carbonsäuren in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zeigten, daß der Einfluß der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette wesentlich von der Natur dieser Gruppe bestimmt wird.

Bei den Alkoholen nimmt der mittlere Assoziationsgrad erheblich ab, wenn die OH-Gruppe vom Ende zur Mitte der Kette wandert. Ausgehend von der allgemeingültigen Gleichung

$$\frac{1-\alpha}{2c\alpha^2} = K_{12} + \frac{3}{2} K_{13} c\alpha + 2 K_{14} (c\alpha)^2 + \frac{5}{2} K_{15} (c\alpha)^3 + \dots$$

in der α der Gehalt an Monomeren und c die Einwaagekonzentration bedeuten, ließen sich durch graphische Differentiation¹⁾ mit befriedigender Genauigkeit die Assoziationskonstanten K_{12} , K_{13} und K_{14} bestimmen und die mengenmäßige Verteilung der niederen Assoziat ab-schätzen. Hieraus folgte weiter, daß in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen von Eucken beim prim.-Octanol die maximale Assoziation den Wert 8 kaum übersteigt. Für die sec. Isomeren liegt sie noch darunter. Die hochverzweigten Alkohole 2.2.3-Trimethyl-pentanol-3 und 2.2.4-Trimethylpentanol-3 bilden unter vergleichbaren Bedingungen praktisch nur Zweierassoziate.

Umgekehrt wie die Alkohole verhalten sich die vier isomeren Oxime²⁾. Der mittlere Assoziationsgrad nimmt zu, je weiter innen die NOH-Gruppe steht. Dieses Verhalten beruht offensichtlich auf dem bifunktionellen Assoziationscharakter, d. h. der Eigenschaft, nebeneinander $(OH \cdots N)$ - und $(OH \cdots O)$ -Brücken zu bilden, wobei sterische Momente eine wesentliche Rolle spielen. Es werden nur Zweier- und Dreierassoziate gebildet. Durch Dampfdruckmessungen an Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen konnten nach Prigogine³⁾ auf dem Wege über die Partialdampfdrucke und Aktivitätskoeffizienten die infrarotspektroskopischen Ergebnisse in befriedigender Übereinstimmung erhärtet werden.

¹⁾ G. Geiseler u. E. Stöckel, Spectrochim. Acta, im Druck.

²⁾ G. Geiseler u. J. Fruwert, Z. physik. Chem. N. F. 26, 1121 [1960].

³⁾ J. Prigogine, V. Mathot u. A. Desmyter, Bull. Soc. chim. Belg. 58, 547 [1949].