

# Zur Kenntnis organischer Molekülverbindungen

## IX. Die Gruppe — $\text{CCl}_3$

Von

G. Weissenberger, F. Schuster und R. Henke

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1925)

Anlässlich der Untersuchungen über die Molekülverbindungen der Phenole und ihrer Derivate<sup>1</sup> haben wir auch geprüft, wie sich diese Stoffe gegenüber Chloroform verhalten. Es zeigte sich dabei, daß das Chloroform mit Phenoläthern Molekülverbindungen von bemerkenswerter Beständigkeit bildet. Als wir nun nach dem Ort der Restvalenzbindung suchten, wurden wir zur Annahme geführt, daß das Nebervalenzzentrum in der Gruppe —  $\text{CCl}_3$  liegen müsse, ohne daß wir vorläufig noch angeben konnten, ob die Bindung am Kohlenstoff oder an den drei Chloratomen erfolgt.

Die Feststellung des Bindungsortes, beziehungsweise der Gruppe, welche für das Zustandekommen der Verbindung maßgebend ist, hat uns nun weiter veranlaßt, zu vermuten, daß auch andere Verbindungen, welche die Gruppe —  $\text{CCl}_3$  enthalten, mit bestimmten Stoffklassen zu Molekülverbindungen zusammentreten könnten. Die nähere Untersuchung dieser Frage hat nun unsere Vermutung bestätigt und zur Feststellung einer neuen Reihe von Molekülverbindungen geführt, welche dadurch charakterisiert ist, daß als Komponenten einerseits solche Stoffe auftreten, welche die Gruppe —  $\text{CCl}_3$  enthalten, andererseits als gebundene Stoffe Äther, Ketone, Aldehyde und Ester in Frage kommen.

Die Literatur enthält bereits einige Beispiele von Verbindungen, welche in diese Gruppe gehören. Dolezalek und seine Mitarbeiter<sup>2</sup> haben gezeigt, daß Chloroform mit Aceton und Äthyläther Komplexe bildet, die Verbindung Chloroform-Essigsäuremethylester ist sowohl von Ryland<sup>3</sup> als auch von Tsakalotos<sup>4</sup> beschrieben worden, Kremann<sup>5</sup> hat den Komplex Trichloracetat-Äthylacetat nachgewiesen, Konowalow<sup>6</sup> konnte eine Molekülaggregation Trichloressigsäure-Äthyläther wahrscheinlich machen, Kendall und

<sup>1</sup> Sitzungsber. Wr. Akad. [2], 133, 187, 281, 413, 425, 437, 449 (1924).

<sup>2</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., 64, 727 (1908); 71, 191 (1910).

<sup>3</sup> J. Am. Chem. Soc., 22, 384 (1899).

<sup>4</sup> Zeitschr. f. phys. Chem., 74, 743 (1911).

<sup>5</sup> Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Stuttgart (1916).

<sup>6</sup> J. Chim. Phys. 5, 1 (1907); 279 (1907).

Gibbons<sup>1</sup> erhielten die Molekülverbindung Trichloressigsäure-Acetonphenon und Stobbe und Haertel<sup>2</sup> gaben die Verbindungen Trichloressigsäure-Dibenzalzyklopentanon und Trichloressigsäure-Dizinnamylidenzyklopentanon an.

Wir haben nun bei unseren Studien über die Phenole folgende, in diese Gruppe gehörige Molekülverbindungen nachgewiesen: Chloroform-Anisol, Chloroform-Benzaldehyd und Chloroform-Zyklohexanon.

In allen angeführten Verbindungen stehen auf der einen Seite Stoffe, welche die Gruppe  $-\text{CCl}_3$  enthalten. Die freie Hauptvalenz des Kohlenstoffs ist entweder durch Wasserstoff besetzt, wie im Chloroform oder sie wird vom Kohlenstoffatom der Karboxylgruppe beansprucht, wie bei der Trichloressigsäure. Das Nebenvalezzentrum liegt offenbar in der charakteristischen Gruppe. Als Bindungsstelle an der Gegenkomponente kommt nur der Sauerstoff in Frage, und zwar der Äthersauerstoff, beziehungsweise der Keton-, Aldehyd- oder Karboxylsauerstoff.

In weiterer Fortsetzung unserer Studien haben wir das Verhalten von Chloroform gegen Essigsäurephenylester und gegen Phenol geprüft. Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen an Gemischen, deren eine Komponente stets Chloroform war, während die andere Komponente aus dem Kopf der Tabelle zu entnehmen ist.

Tabelle 1.  
Essigsäurephenylester—Phenol.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	$\Delta$	<i>p</i>	$\Delta$
0·5	53·5	45·3	— 8·2	40·2	— 13·3
1·0	80·2	71·0	9·2	74·6	5·6
1·5	96·3	93·7	2·6	93·6	2·4
2·0	107·0	105·0	2·0	105·2	1·8

Beide Systeme sind negativ, ergeben demnach Molekülverbindungen. Die Abweichungen von der hypothetischen Kurve sind nicht viel voneinander verschieden, trotzdem die Konstitution der beiden variablen Komponenten wenig Gemeinsames hat. In beiden Fällen steht jedoch das Chloroform einem relativ großen Molekül gegenüber und die Restvalenzbetätigung wird daher räumlich beschränkt, so daß der Einfluß der Konstitution überdeckt erscheint.

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob die Fähigkeit, Molekülverbindungen der beschriebenen Art zu bilden, mit der besonderen Konstitution der Gruppe  $-\text{CCl}_3$  im Chloroform zusammenhängt oder ob auch eine andere Anordnung der Chloratome dasselbe Resultat ergibt. Wir prüften zu diesem Zweck das Ver-

<sup>1</sup> J. Am. Chem. Soc., 37, 149 (1915).

<sup>2</sup> Lieb. Ann., 370, 99 (1910).

halten des Trichloräthylens C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>. Die Konstitution der Verbindung ist CHCl = CCl<sub>2</sub>, es sind also nur zwei Chloratome direkt an das eine Kohlenstoffatom gebunden, das dritte hingegen hängt an dem benachbarten Kohlenstoff.

Da das Chloroform mit Zyklohexanon eine gut beständige Molekülverbindung gegeben hatte, wurde dieser Keton als zweite Komponente gewählt. Die Resultate der Dampfdruckmessungen sind nachstehend zusammengefaßt.

Tabelle 2.  
Trichloräthylen—Zyklohexanon.

<i>c</i>	<i>p'</i>	<i>p</i>	Δ
0·5	19·3	20·3	+ 1·0
1·0	28·7	31·9	3·2
1·5	34·5	38·5	4·0
2·0	38·3	42·9	4·6
2·5	41·0	45·3	4·3
3·0	43·1	46·3	3·2

Man erkennt sofort, daß hier keine Molekülverbindung entsteht. Trotzdem die Bruttoformel des Trichloräthylens von der des Chloroforms nicht viel abweicht — es enthält nur ein Kohlenstoffatom mehr — tritt die Wirkung von Nebenvalenzen doch nicht mehr in Erscheinung. Für das Zustandekommen der Molekülverbindung ist daher anscheinend das Vorhandensein der Gruppe — CCl<sub>3</sub> erforderlich.

Tabelle 3.  
Chloroform—Phenetol.

<i>c</i>	η
0·0	12·34
0·5	10·31
1·0	9·54
1·5	9·24
2·0	8·91

Tabelle 4.  
Trichloräthylen—Zyklohexanon.

<i>c</i>	η
0·5	1·49
1·0	1·12
1·5	1·02
2·0	0·96
2·5	0·92
3·0	0·87

Tabelle 5.  
Chloroform—Phenetol.

<i>c</i>	σ
0·5	0·406
1·0	0·401
1·5	0·376
2·0	0·373

Tabelle 6.  
Trichloräthylen—Zyklohexanon.

<i>c</i>	σ
0·5	0·439
1·0	0·415
1·5	0·414
2·0	0·411
2·5	0·405
3·0	0·400

Zur weiteren Kontrolle der Ergebnisse wurden die innere Reibung und die Oberflächenspannungen der binären Systeme gemessen. In den Tabellen 3 bis 6 sind die erhaltenen Werte zusammengefaßt.

Von diesen Kurven ist die in Tabelle 3 dargestellte deutlich positiv, auch die Kurve nach Tabelle 5 zeigt einen flachen Verlauf; sie deuten also auf Molekülverbindungen hin. Im Gegensatz dazu sind die beiden Kurven mit Trichloräthylen aus den Tabellen 4 und 6 durchwegs negativ, entsprechen also einem normalen Verhalten der beiden Komponenten in der Mischung. Die Unterschiede im Verhalten der beiden Reihen binärer Gemische treten somit sowohl bei der inneren Reibung als auch bei der Oberflächenspannung auf und bestätigen die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen.

---