

**336. Arthur Michael: Zur Schmelzpunktbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren organischen Verbindungen.**

(Eingegangen am 6. Juli.)

Bekanntlich existirt eine ziemlich grosse Anzahl von organischen Verbindungen, deren Schmelzpunkt man bisher nicht ermitteln konnte. Einige von diesen Körpern, wie die Fumarsäure <sup>1)</sup>, entgehen der Bestimmung, da sie, bevor die nöthige Temperatur erreicht wird, sublimiren; andere, wie die Dibrombernsteinsäure <sup>2)</sup>, werden vor der Schmelzung zersetzt; während der Schmelzpunkt bei andern Producten so hoch liegt, dass die gegenwärtig angewandten Apparate zur Ermittlung desselben sich nicht eignen. Da man durch das Fehlen dieser so charakteristischen Eigenschaft häufig den langen Weg der Analyse und des Studiums der Zersetzungen des Körpers anzutreten genöthigt ist, so dürfte wohl eine Methode, bei deren Anwendung die grosse Mehrzahl der bisherigen Ausnahmen verschwindet, von Interesse sein.

Bei diesen Versuchen bin ich von zwei Gedanken ausgegangen; zunächst schien es wohl möglich, dass, wenn man die zersetzliche oder sublimirbare Substanz in eine Flüssigkeit bringt, die schon bis ziemlich nahe zu dem betreffenden Schmelzpunkt erhitzt ist, und dann rasch weiter erhitzt, die Zersetzung resp. Verflüchtigung des Körpers vermieden werde; dann schien es wohl möglich, dass ein Zuschmelzen des Röhrchens, wodurch man einen etwas grösseren Druck erreichen kann, in der gleichen Richtung wirken werde.

Bei Bestimmungen von Schmelzpunkten, die unter 300° liegen, ist ein früher abgebildeter Apparat <sup>3)</sup> benutzt worden, mit der Abänderung, dass ein enges, unten zugeschmolzenes und oben rechtwinklig gebogenes Glasrohr durch ein zweites Loch, neben dem Thermometer, sich leicht auf und nieder bewegen lässt. Etwa 30—40 mm über das untere Ende dieses Schiebers wurde ein Glaspünktchen angeschmolzen und dicht darüber ein Stück Platindraht zuerst angebunden und nun zwei oder dreimal locker um den Schieber gewunden; man erhält dadurch eine Spirale, die dazu dient, die Schmelzröhrchen zu tragen <sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Fittig und Dorn, Ann. d. Chem. 188, 87.

<sup>2)</sup> Kekulé, Ann. d. Chem. Suppl. II 90 und Hill, diese Berichte 18, 739.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 47, 199.

<sup>4)</sup> Eine solche Spirale wird auch an dem Thermometer angebracht. Schmelzpunktthermometer, die etwa 20—30 mm von der Kugel ein Glaspünktchen angeschmolzen haben, sind zu empfehlen, da dadurch das Abfallen der Spirale verhindert wird.

Man hat bisher bei organischen Körpern, deren Schmelzpunkte höher als  $300^{\circ}$  liegen, sich meistens damit begnügt, diese Thatsache anzuführen, trotzdem jetzt das bis zu  $460^{\circ}$  gehende Thermometer überall zugänglich ist. Als Flüssigkeit zur Bestimmung von Schmelzpunkten, die zwischen  $300\text{--}400^{\circ}$  liegen, zeigte sich gewöhnliches Paraffin am brauchbarsten, wovon aber vorher etwa ein Drittel abdestillirt werden sollte. Dasselbe lässt sich zuerst bis auf  $410^{\circ}$  erhitzen, leider fällt beim Gebrauch des Paraffins der Siedepunkt desselben, man kann aber eine ziemlich grosse Anzahl von Bestimmungen ausführen, bevor der Siedepunkt bis zu  $380^{\circ}$  gefallen ist. Der Schmelzpunktapparat war in diesem Falle aus schwer schmelzbarem Glas geblasen und die Kugel des äusseren Erhitzungsrohres war weggelassen; auch die Schmelzröhrchen waren bei Bestimmungen von hochschmelzenden Körpern aus schwer schmelzbarem Glas bereitet, da sonst häufig kleine Explosionen stattfanden. Es ist bei Bestimmungen in Paraffin unerlässlich, dass man durch Benutzen des Rührers für gleichmässige Vertheilung der Wärme sorgt, und zum Vermeiden der Ueberhitzung ist es nöthig, eine dicke, mit kreisförmigem Ausschnitt versehene Asbestplatte über das Erhitzungsrohr fast bis auf die Höhe der Thermometerkugel zu schieben.

Für Schmelzpunkte, die zwischen  $400\text{--}450^{\circ}$  liegen, habe ich keine dienliche Flüssigkeit ausfinden können; allerdings giebt es eine Anzahl organischer Verbindungen, die noch bedeutend höher sieden, aber einige davon, die versucht wurden, zersetzten sich zu leicht bei hoher Temperatur, um praktisch verwerthbar zu sein. In meinen Versuchen bei Temperaturen von  $400\text{--}450^{\circ}$  wurde ein Metallbad benutzt, worin der Schmelzpunktapparat so weit eingetaucht war, dass das Schmelzröhrchen sich wenig unter dem Niveau des Metalls befand. Ich habe mich überzeugt, dass man richtige Schmelzpunkte in einem solchen Luftbad erhalten kann, wenn man für gute Vertheilung der Wärme sorgt. Es wurde dies erreicht, indem das untere Ende des Rührers aus drei Windungen bestand, wobei aber zu bemerken ist, dass eine Temperatur von  $450^{\circ}$  nur durch fortwährendes Bewegen des Rührers zu erreichen war. Unter diesen Umständen ist es schwierig, den Moment des Schmelzens scharf zu beobachten. Dieses Hinderniss wurde vermieden, indem ein Sonnenstrahl auf die Thermometerkugel reflectirt wurde. Die Schmelzröhrchen sollten einen Durchmesser von mindestens 1 mm haben, da der Einfluss der Capillarität auf den Schmelzpunkt bei Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren im Allgemeinen grösser ist als der, den Landolt<sup>1)</sup> bei gewöhnlichen Bestimmungen beobachtet hat. Es ist zweckmässig, beim Gebrauch des Schiebers gleichzeitig ein Röhrchen an dem Thermo-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 371.

meter zu befestigen, um den Zeitpunkt zum Eintauchen des Schiebers zu erkennen; hervorzuhoben ist aber, dass der richtige Schmelzpunkt meistens erst durch mehrere Versuche zu ermitteln ist.

**Fumarsäure:** Im offenen Röhrchen in auf  $280^{\circ}$  erhitze Schwefelsäure eingetaucht, fand keine Schmelzung statt, und beim schnellen Erhitzen der Flüssigkeit sublimirt die Fumarsäure zum grössten Theil unter  $290^{\circ}$  weg; bei dieser Temperatur schmilzt der geringe Rückstand; das gleiche Verhalten wurde beobachtet beim Einführen eines Röhrchens in auf  $290^{\circ}$  erhitze Schwefelsäure. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, findet gegen  $260^{\circ}$  die Bildung von etlichen schwärzlichen Pünktchen statt, aber bei  $286$ – $287^{\circ}$  liegt vollkommene Schmelzung vor. Bringt man ein zugeschmolzenes Röhrchen in auf  $282^{\circ}$  erhitze Schwefelsäure, so sublimirt wenig von der Substanz, indem der Rest bei  $287$ – $288^{\circ}$  schmilzt.

**Dibrombernsteinsäure:** Im offenen Röhrchen ist keine Schmelzung zu bemerken; die Säure fängt bei etwa  $250^{\circ}$  an sich zu verflüchtigen, und bei  $280^{\circ}$  ist Alles als krystallinisches Sublimat im oberen Theil des Röhrchens. Im zugeschmolzenen Röhrchen von gewöhnlicher Temperatur an erhitzt sind meistens gegen  $250^{\circ}$  einige schwarze Pünktchen bemerkbar und bei  $255$ – $256^{\circ}$  findet scharfe Schmelzung unter reichlicher Bromwasserstoffentwicklung statt. Eingetaucht bei  $255^{\circ}$  schmolz eine Probe erst bei  $260$ – $261^{\circ}$ .

**Mellithsäure:** Das Handelsproduct ist fast immer unrein und lässt einen Mineralrückstand beim Glühen zurück. Man reinigt es am besten durch Auskochen mit Essigsäure, Filtriren vom unlöslichen Rückstand und Einengen des Filtrats. Im offenen Röhrchen fängt sie von  $260^{\circ}$  an sich zu zersetzen, ein Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten; im zugeschmolzenen Rohr, von Zimmertemperatur an erhitzt, schmolz sie bei  $286$ – $288^{\circ}$ , obwohl sie schon einige Grade unter dieser Temperatur schwärzlich zu werden anfang.

**Chloranilsäure:** Nach A. W. Hofmann<sup>1)</sup> fängt diese Substanz bei  $150^{\circ}$  zu sublimiren an, zwischen  $210$ – $220^{\circ}$  geht sie rasch weg; aber schnell erhitzt schmilzt sie unter Verkohlung. Die Sublimation beginnt schon im Wasserbad; im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen auf gewöhnliche Weise oder auch rasch erhitzt ist fast die ganze Menge der Substanz wegsublimirt, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist, aber am Schieber bei  $278^{\circ}$  eingetaucht, schmilzt sie im offenen, sowie im zugeschmolzenen Röhrchen bei  $283$ – $284^{\circ}$ .

**Asparagin:** Im offenen Röhrchen wird es gegen  $200^{\circ}$  dunkel und beim höheren Erhitzen zersetzt es sich, ohne dass ein Schmelz-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 52, 59.

punkt zu bestimmen ist; eingetaucht bei  $221^{\circ}$  und ziemlich rasch auf  $235^{\circ}$  erhitzt, findet Zersetzung aber keine Schmelzung statt; bei  $230^{\circ}$  eingeführt, schmilzt sehr wenig von der Substanz, aber die Hauptmasse zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Im zugeschmolzenen Röhrchen von Zimmertemperatur an erhitzt, wird es gegen  $215^{\circ}$  etwas bräunlich und schmilzt unter Zersetzung und Aufschäumen bei  $226-227^{\circ}$ ; eingetaucht bei  $226^{\circ}$ , schmilzt es erst bei  $234-235^{\circ}$ .

Asparaginsäure<sup>1)</sup>: Auf gewöhnliche Weise im offenen Röhrchen erhitzt, ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; auch beim Gebrauch des Schiebers muss man denselben so weit über die Schwefelsäure halten, dass die Säure nur gelinde erhitzt wird, da sie sonst in eine unschmelzbare Substanz übergeht. Eingetaucht bei  $260^{\circ}$  im zugeschmolzenen Röhrchen, ist kein bestimmter Schmelzpunkt zu beobachten; erst bei  $269^{\circ}$  eingetaucht schmilzt sie bei  $270-271^{\circ}$ . Im offenen Röhrchen, eingetaucht bei  $269^{\circ}$ , findet Weichwerden statt und ein geringer Theil der Substanz schmilzt bei  $270-271^{\circ}$ , aber selbst bei  $280^{\circ}$  war nicht alles flüssig.

Theobromin: Im offenen Röhrchen sublimirt es unter Zersetzung und es ist kein Schmelzpunkt zu bestimmen; im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei  $329-330^{\circ}$ , erstarrt bei  $319-320^{\circ}$  und schmilzt wieder bei  $329-330^{\circ}$ .

Oxamid: Im offenen Röhrchen erhitzt, sublimirt es zum grössten Theil und der schwarze Rückstand bleibt unschmelzbar; das gleiche Resultat wird durch Einführen bei  $410^{\circ}$  erhalten; im zugeschmolzenen Röhrchen bei  $410^{\circ}$  eingeführt, schmilzt es unter Zersetzung bei  $417-419^{\circ}$ , obwohl auch in diesem Fall ein Theil vor der Schmelzung wegsublimirte.

Indigblau: Ein Schmelzpunkt des künstlichen Products ist, im offenen sowie im zugeschmolzenen Röhrchen und allmählich erhitzt, nicht zu bestimmen, da es sich dabei zersetzt. Im zugeschmolzenen Röhrchen bei  $385^{\circ}$  eingeführt, schmilzt es bei  $390-392^{\circ}$  zu einer purpurrothen Flüssigkeit, indem gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Sehr bemerkenswerth ist der Einfluss, welcher durch das Zuschmelzen des Röhrchens auf das Verhalten von Substanzen, z. B. der Fumarsäure, beim Erhitzen ausgeübt wird, und es scheint mir, als ob dieser Unterschied kaum durch die dadurch veranlasste Druckzunahme erklärt wird und dass besondere Versuche über den Einfluss des Drucks auf die Schmelzpunkte von organischen Verbindungen zum Verständniss dieser Erscheinung nothwendig sind. Ich möchte hervorheben, dass eine bei manchen organischen Substanzen nicht unbeträchtliche Differenz vorkommt, wenn man die Schmelzpunkte nach

<sup>1)</sup> Diese Säure wird am leichtesten durch Zersetzung von Asparagin mit Kali und Fällung der Lösung mit Essigsäure dargestellt. Asparaginsäure verbindet sich nicht mit Essigsäure.

der üblichen Methode in offenen oder in zugeschmolzenen Röhren bestimmt und die Unterschiede, welche in der Literatur über den Schmelzpunkt der nämlichen Substanz so häufig vorkommen, sind wohl in manchen Fällen auf diesen Umstand zurückzuführen.

Auch eine Anzahl anorganischer Verbindungen gilt als flüchtig-unschmelzbar, wahrscheinlich wird man von den meisten dieser Substanzen den Schmelzpunkt nach obigem Verfahren ermitteln können.

In Betreff des Ammoniumchlorids kann man eine Schmelzung durch Einführen einer Probe desselben im zugeschmolzenen Röhren schnell in der Nähe einer kleinen Flamme beobachten, wobei im Moment vor dem Sublimiren eine Verflüssigung vor sich geht. Eingeführt bei 450°, fand nur Sublimation statt, da diese Temperatur unter dem Schmelzpunkt liegt.

Tufts College, Mass., U. S. A.

### 387. Arthur Michael: Ueber die Addition von Schwefel zu ungesättigten organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 6. Juli).

Die Ueberführung ungesättigter organischer Verbindungen durch Addition in gesättigte Derivate ist fast ausschliesslich durch die einwerthigen Nichtmetalle und Wasserstoff vermittelt worden, obwohl vereinzelte Versuche<sup>1)</sup> mit zweiwerthigen Nichtmetallen in der Literatur vorkommen; im Allgemeinen aber ist man berechtigt, die Additionsfähigkeit der einwerthigen der Trägheit der übrigen Nichtmetalle gegenüberzustellen. Angesichts der leichten Bildung von Schwefelkohlenstoff aus seinen Elementen und der Beständigkeit von Kohlenstoff gegen Halogene ist in betreff des Schwefels eine solche Eintheilung der Nichtmetalle besonders auffallend, und es schien von Interesse, zu untersuchen, ob dem Schwefel wirklich die Trägheit gegen ungesättigten Kohlenstoff zukommt, die man diesem Element jetzt zuschreibt.

Fumaräthylester<sup>2)</sup> und Schwefel, im zugeschmolzenen Rohr und im äquivalenten Verhältnisse angewandt, wurden zunächst auf 160°

<sup>1)</sup> Demole, diese Berichte 11, 316 und 1302; Weit, diese Berichte 6, 210; Nef, Ann. d. Chem. 270, 312 und Meyer und Sandmeyer, diese Berichte 16, 2176.

<sup>2)</sup> Bei der Darstellung von Fumarsäureester mit Schwefelsäure nach den Angaben von Purdie (Chem. Soc. Journ. 39, 356) sollte man es nicht unterlassen, das Rohproduct mit verdünntem Natriumcarbonat auszuziehen, da der Ester sonst mit etwas saurem Ester verunreinigt ist und eine Trennung dieser Producte durch Fractioniren nicht gelingt.