

562. K. Auwers: Ueber Beziehungen zwischen dem kryoskopischen Verhalten der Phenole und ihrer Constitution.

(Eingegangen am 11. November.)

Bekanntlich zeigen hydroxylhaltige Verbindungen in Benzol und analogen Lösungsmitteln im Allgemeinen ein anomales kryoskopisches Verhalten, indem die aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Werthe für das Molekulargewicht mit wachsender Concentration der Lösung rasch steigen. Stellt man die Beziehungen zwischen den Concentrationen und den zugehörigen Molekulargewichtswerthen graphisch dar, indem man erstere als Abscissen, letztere als Ordinaten einträgt, so resultiren Curven, denen ein mehr oder weniger rasches Ansteigen gemeinsam ist. Bei Säuren und Oximen zeigen diese Curven charakteristische Krümmungen, während sie bei Alkoholen geradlinig verlaufen. Im Gegensatz dazu bildet die Curve eines Körpers, der sich kryoskopisch normal verhält, eine ganz oder nahezu horizontal verlaufende gerade Linie.

Unter den Hydroxylverbindungen nehmen nach früheren Untersuchungen die Phenole, sowie die Oxymethylenverbindungen und verwandte Körper eine Sonderstellung ein, denn trotz der Gegenwart eines Hydroxyls verhalten sich die aus diesen Körpergruppen untersuchten Substanzen fast ausnahmslos kryoskopisch normal. Aus diesen Beobachtungen wurde der Schluss gezogen, dass die Gruppen $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$ und $\text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, sowie $\text{CH} : \text{C}(\text{OH})$ und $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ kryoskopisch gleichwerthig sind¹⁾, und aus diesem Grunde Anomalien bei den genannten Körpern nicht auftreten.

Das kryoskopische Verhalten der Phenole war jedoch nicht völlig klar, denn das *p*-Kresol verhielt sich wie ein Alkohol, und das Gleiche schien bei dem *p*-Nitrophenol der Fall zu sein. Ich habe daher schon früher bemerkt, dass »eine grössere Anzahl von substituirten Phenolen geprüft werden müsse, um ein besseres Urtheil über das kryoskopische Gesamtverhalten dieser Körperklasse zu gewinnen«²⁾.

Da Benzol bei seiner Gefriertemperatur viele Phenolderivate in ungenügendem Maasse löst, schien es zweckmässig, an Stelle des Benzols Naphtalin als Lösungsmittel anzuwenden.

Auf meine Veranlassung hat Hr. stud. W. R. Jones eine grössere Anzahl substituirtter Phenole in Naphtalin kryoskopisch untersucht. Die Einzelheiten dieser Arbeit, das gesammelte Beobachtungsmaterial, sowie die graphische Bearbeitung desselben werden demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie zur Veröffentlichung gelangen..

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 48.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 710.

An dieser Stelle beschränke ich mich darauf, die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchung, soweit dieselben vielleicht für weitere Kreise Interesse besitzen, mitzuthemen.

Zur Untersuchung kamen im Ganzen 48 Phenole, nämlich Phenol selbst nebst 6 seiner Homologen, 5 halogenirte Phenole, 9 Nitrophenole, 8 Oxyaldehyde, 14 Phenolcarbonsäuren und 5 mehrwerthige Phenole. Die Säuren wurden in Form ihrer Methyl- oder Aethyl-ester untersucht.

Die Prüfung dieser Körper hat unzweifelhaft ergeben, dass man von einem bestimmten kryoskopischen Verhalten aller Phenole schlechthin, wie man es bei den Alkoholen und Säuren thut, nicht reden kann, dass dieses vielmehr in hohem Maasse von der Constitution der einzelnen Verbindungen abhängig ist.

Die Wirkung der einzelnen Substituenten richtet sich nach ihrer Stellung und ihrer chemischen Natur: erstere ist maassgebend für die Art des kryoskopischen Verhaltens der Substanzen, letztere für die Stärke der eventuellen Anomalie.

Auf Grund des bis jetzt gewonnenen Materials lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Orthosubstituirte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituirte anormal. Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist mehr den Paraverbindungen.

Beliebige Substituenten in Orthostellung zum Hydroxyl wirken also »normalisirend«, dieselben Substituenten in Parastellung »anormalisirend«; Metasubstituenten sind schwächer anormalisirend.

2. Unter den bisher untersuchten Substituenten übt die Aldehydgruppe, CHO, den stärksten Einfluss aus; es folgt die Carboxalkylgruppe, CO₂R, darauf die Nitrogruppe, NO₂; schwächer wirken Halogene, am schwächsten Alkyle.

Substituenten, denen in Para- und Metastellung eine besonders starke anormalisirende Wirkung zukommt, wirken in Orthostellung besonders stark normalisirend. Für die Substituenten mit schwachem Einfluss gilt Analoges.

3. Die Wirkung des Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die des Meta- oder Parasubstituenten.

Stehen z. B. zwei gleiche Substituenten in Ortho- und Parastellung, so verhält sich die Substanz ganz oder annähernd normal. Auch ein an sich etwas schwächer wirkender Substituent kann in Orthostellung die Wirkung eines stärkeren meta- oder paraständigen Substituenten völlig aufheben, z. B. eine orthoständige Nitrogruppe den Einfluss eines Carboxalkyls in Parastellung. Nur bei grosser Verschiedenheit in der Stärke der Substituenten kann der Einfluss des Parasubstituenten

überwiegen, z. B. bei der Concurrenz zwischen orthoständigem Methyl und paraständiger Aldehydgruppe.

Die Richtigkeit dieser Sätze erkennt man am besten bei der Betrachtung der kryoskopischen Curven der einzelnen Verbindungen. Hier mögen einige Zahlenbeispiele aushelfen.

Welchen Einfluss die Stellung des Substituenten hat, zeigen deutlich die drei Mononitrophenole, die Ester der drei Monooxybenzoesäuren und die drei Monooxybenzaldehyde. In der folgenden kleinen Tabelle finden sich die Molekulargewichte verzeichnet, welche den Gefrierpunktsdepressionen entsprechen, die die genannten Substanzen in 1-, 5- und 8-procentiger Lösung hervorrufen.

Mononitrophenol, Mol.-Gew. 139.

	1	5	8 pCt.
ortho-	141	143	147
meta-	149	168	178
para-	138	173	193

Monooxybenzoesäuremethylester, Mol.-Gew. 152¹⁾.

ortho-	142	153	157
meta-	161	208	236
para-	197	245	276

Monooxybenzaldehyd, Mol.-Gew. 122.

ortho-	125	128	131
meta-	134	175	201
para-	150	225	274

Wie man sieht, bleiben die Werthe bei den Orthoverbindungen auch in starker Concentration dem Normalwerth nahe, während die Werthe bei den Metaderivaten sich erheblich, bei den Paraverbindungen noch stärker von ihm entfernen. Auch erkennt man, dass diese Anomalie bei den Nitrophenolen am schwächsten, bei den Oxyaldehyden am stärksten ausgeprägt ist, wie es der oben angegebenen Reihenfolge der Substituenten ihrer Wirksamkeit nach entspricht.

Ein Beispiel für den geringen kryoskopischen Einfluss der Methylgruppe möge die folgende Zahlzusammenstellung bieten, welche der Untersuchung des *o*- und *p*-Kresols entnommen ist.

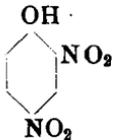
Kresol, Mol.-Gew. 108.

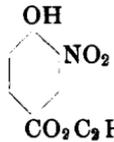
	1	5	8 pCt.
ortho-	115	125	131
para-	113	127	136

Dass ein Orthosubstituent den Einfluss eines gleichartigen Parasubstituenten, ja auch eines sonst stärkeren Substituenten in Para-

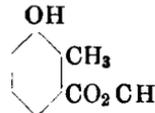
¹⁾ Die Zahlen der Paraverbindung gelten für den Aethylester (Mol.-Gew. 166).

stellung völlig aufzuheben vermag, geht aus dem normalen Verhalten

des *o-p*-Dinitrophenols, , und des *m*-Nitro-*p*-oxybenzoë-

säureäthylesters, , hervor. Dass dagegen die schwache

Methylgruppe auch in Orthostellung der starken Carboxalkylgruppe in Metastellung nicht gewachsen ist, zeigt das Beispiel des anormalen

6-Oxy-*o*-Toluylsäuremethylesters, . Ich lasse die ent-

sprechenden Zahlen folgen:

	1	3	6 pCt.
<i>o-p</i> -Dinitrophenol (Mol.-Gew. 184)	177	180	184
<i>m</i> -Nitro- <i>p</i> -oxybenzoësäureäthylester (Mol.-Gew. 211)	221	223	225
6-Oxy- <i>o</i> -toluylsäuremethylester (Mol.-Gew. 166) .	171	187	206

Diese wenigen Beispiele mögen genügen; weitere Belege für die Richtigkeit der oben gegebenen Regeln finden sich in der ausführlicheren Mittheilung.

Die aufgefundenen Gesetzmässigkeiten sind anscheinend in weitem Umfange gültig, da sich unter den bis jetzt untersuchten Phenolen keine Ausnahme findet. Man wird daher vielfach das kryoskopische Verhalten eines Phenols für die Bestimmung seiner Constitution verwerthen können. Doch ist es nöthig, die Untersuchung auf weitere Phenole auszudehnen, um die Gültigkeit der Regeln an einem möglichst umfangreichen Beobachtungsmaterial zu prüfen, den Einfluss einiger Substituenten, vor Allem der Halogene, schärfer festzustellen, die Wirkungsweise weiterer Substituenten, z. B. der Cyangruppe, zu untersuchen u. s. w. Auch sind bis jetzt überwiegend Orthoderivate zur Untersuchung gelangt, so dass die Reihe der untersuchten Meta- und Paraverbindungen der Vervollständigung bedarf.

Im Anschluss daran soll die Frage entschieden werden, ob auch andere hydroxylhaltige Verbindungen, in erster Linie Alkohole und Säuren, durch Eintritt gewisser Substituenten in bestimmte Stellung zum Hydroxyl oder Carboxyl aus kryoskopisch abnormen Substanzen in normale verwandelt werden. Auch die erneute Untersuchung gewisser aliphatischer Polyketone, Ketonsäureester und Oxymethylenverbindungen in Naphtalin erscheint nicht ohne Interesse.

Da es für einen Einzelnen schwierig ist, das nothwendige umfangreiche Substanzenmaterial zu beschaffen, gestatte ich mir, an die

HH. Fachgenossen aus Wissenschaft und Technik die ergebenste Bitte zu richten, meine Arbeit durch Ueberlassung geeigneter Präparate, in erster Linie substituierter Phenole und Oxysäuren, zu unterstützen. Von Substanzen, die direct zur Untersuchung verwendet werden können, genügt meist 0.5—1 g, doch sind bei weniger kostbaren Präparaten 1—2 g erwünscht, um nöthigenfalls eine zweite Versuchsreihe zur Controle auszuführen. Muss die Substanz erst gereinigt oder anderweitig für die Untersuchung verbreitet, z. B. eine Säure esterificirt werden, so sind etwas grössere Mengen nöthig.

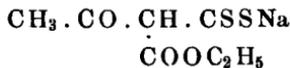
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

**563. O. Emmerling: Ueber Thiorufinsäure und Thiocarbacet-
essigester.**

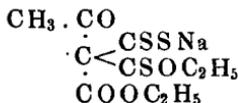
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor längeren Jahren haben die HH. A. Oppenheim und Th. Norton¹⁾ eine Substanz beschrieben, welche sie durch Behandeln des Rohproducts der Einwirkung von Natrium auf Essigester mit Schwefelkohlenstoff erhalten hatten. Der neue Körper, den sie Thiorufinsäure nannten, sollte nach den Analysenbefunden die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}S_3O_4$ und das bei der Reaction zunächst entstehende Natriumsalz die Formel $C_{10}H_{13}S_3NaO_4$ haben. Auch bezüglich der Constitution der Säure glaubten die Entdecker bereits eine Vermuthung äussern zu können; sie nahmen nämlich an, dass bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumacetessigester zunächst das Salz eines Acetylthiomalonsäureesters



entstehe, welches durch gleichzeitig gebildetes Natriumxanthogenat unter Austritt von NaSH in thiorufinsaures Natron übergehe und dass mithin diesem letzteren die Constitution



zukäme.

Weitere über genannte Verbindung angekündigte Arbeiten sind, jedenfalls in Folge des Todes des einen der Entdecker, nicht erschienen.

¹⁾ Diese Berichte X, 701.