

619. K. Beck und K. Ebbinghaus: Ueber Umwandlungspunkte und eine Methode zur Beobachtung derselben.

[Aus dem Lab. für ang. Chemie, E. Beckmann, der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 31. October 1906.)

Das neue Verfahren zur Beobachtung von Umwandlungspunkten stützt sich auf folgende Erscheinung: Schmilzt man eine Substanz, die in verschiedenen Modificationen im festen Zustand auftreten kann, in einem Reagensglase und bringt dasselbe nach dem Erstarren der Schmelze in ein Kühlbad — Becherglas mit Wasser von entsprechender Temperatur gefüllt —, so beobachtet man beim allmählichen Sinken der Temperatur eine augenfällige Veränderung der Structur der erstarrten Schmelze.

Während bei einer Temperatur wenig unterhalb des Schmelzpunktes die Wände des die erstarrte Masse umschliessenden Glases vollständig mit Krystallen beschlagen erscheinen (Fig. 1), löst sich beim allmählichen Abkühlen dieser Beschlag, oft unter deutlichem Knacken und Knistern von den Glaswänden los (Fig. 2).



Figur 1.



Figur 2.

Beim genaueren Verfolgen dieser Erscheinung stellte sich heraus, dass es eine bestimmte Temperatur giebt, oberhalb welcher der Beschlag und unterhalb welcher die Loslösung der Substanz von den Gefässwänden erfolgt. Aus einer grossen Anzahl von Versuchen ist zu schliessen, dass diese Eigenthümlichkeit der Structuränderung weit verbreitet ist, sodass ein derartiges Beobachtungsverfahren vielfach zur Charakterisirung und Identificirung von Stoffen Verwendung finden kann.

Versuche.

Untersucht wurden u. a. folgende Stoffe und Gemische:

- A) 1. Schwefel, 2. Wasser, 3. Benzophenon, 4. *p*-Dibrombenzol, 5. *p*-Dichlorbenzol, 6. *p*-Toluidin, 7. α -Naphthol, 8. α -Naphtylamin, 9. Phenol.

B) Gemische von: 1. *p*-Dibrombenzol + *p*-Dichlorbenzol. 2. *p*-Toluidin + α -Naphthol.

C) Die beiden Modificationen von α -Anisaldoxim und α -Benzaldoxim.

A) 1. Schwefel.

Die Versuche mit Schwefel wurden angestellt, um die Methode in Bezug auf den Uebergang $S_{\text{rhomb}} \rightleftharpoons S_{\text{monokl.}}$ zu prüfen. Als Umwandlungspunkt des Schwefels wird 95.5° angegeben¹⁾, d. h. unterhalb 95.5° ist die rhombische Form stabil, während oberhalb dieser Temperatur die monokline Form die beständige ist.

Um rhombischen Schwefel zu erhalten, wurde die zu untersuchende Probe jeweils aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die so erhaltenen Krystalle zeigten bei schnellem Erhitzen einen reinen Schmelzpunkt von $114\text{--}115^\circ$ (Schmp. des rhomb. Schwefels). Um mit einer geringeren Menge auszukommen, haben wir die Probe in einem zu einem $4\text{--}5$ mm weiten Rohr ausgezogenen Reagensglase bei ca. 116° geschmolzen, die Schmelze mit einem rhombischen Krystall geimpft und in Wasser von ca. 25° abgekühlt.

Dabei zeigte sich:

Bei $25\text{--}90^\circ$ vollständige Loslösung von den Gefässwänden.

- » 95° Spuren eines Beschlages.
- » 96° deutlicher, rasch zunehmender Beschlag.
- » 115° schmilzt die Probe noch nicht.
- » $120\text{--}121^\circ$ schmilzt die Probe (Schmp. d. monokl. Schwefels).

Die Erwärmung wurde derart geregelt, dass die Temperaturzunahme für je 45 Sec. 1° betrug. (Normalthermometer in halbe Grade getheilt). Dieser Versuch wurde mit neuen Proben mehrfach wiederholt und dasselbe Resultat erhalten, und es darf dies als Beweis dafür gelten, dass der bekannte Umwandlungspunkt $S_{\text{rhomb.}} \rightleftharpoons S_{\text{monokl.}}$ sich nach dem beschriebenen Verfahren in einfacher Weise scharf bestimmen lässt.

2. Wasser (Eis).

Die Versuche mit Wasser finden nur der Vollständigkeit halber Erwähnung. Sie sind nicht eingehender durchgeführt worden, da genaue Untersuchungen bereits von anderer Seite²⁾, wenn auch nach einem anderen Verfahren, angestellt worden sind. Sie verdienen jedoch insofern Beachtung, als sich hier die Aenderung der Structur nicht nur für das Auge, sondern auch für das Ohr bemerkbar macht, und der Vorgang sich zu Demonstrationszwecken sehr eignet.

In einem Reagenzglas wurden ca. 20 ccm Wasser in eine Kältemischung von ca. -80° (Kohlensäureschnee + Aether) gebracht. Das Wasser begann zu gefrieren, und das Eis hatte die Wände vollkommen undurchsichtig beschlagen. Nach einiger Zeit trat unter deutlich hör-

¹⁾ Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen 1905.

²⁾ Tammann. Ann. d. Phys. [4] 2, 1, 424 [1900].

barem Knacken eine Bewegung in der Eismasse auf. Das Eis löste sich von den Wänden ab und wurde durchsichtiger. Nach weiterer Abkühlung begann plötzlich das Knacken wieder und zwar so deutlich, dass es den Eindruck erweckte, als sei das Glas gesprungen. Der Grund war vermuthlich eine zweite Umwandlung. Dieselben Wahrnehmungen wurden in umgekehrter Reihenfolge beim langsamen Erwärmen gemacht.

Die Umwandlungstemperaturen wurden nicht näher festgestellt.

3. Benzophenon (Schmp. 48—48.5°).

Bei 50° geschmolzen und in Wasser von 8° abgekühlt, zeigte sich vollständige Loslösung von den Glaswänden.

Bis 28° keine Veränderung, dann Beginn des Beschlages.

Bei 29° vollständiger Beschlag

Es liegt folglich der Punkt der Umwandlung bei 28—28.5°, ganz in der Nähe des Schmelzpunktes der bekannten niedrigschmelzenden Modification (27°). Die Versuche, an der Letzteren die Erscheinung zu studieren, sind bisher infolge der geringen Beständigkeit dieser Form gescheitert.

4. *p*-Dibrom-benzol (Schmp. 89°).

Bei 90° geschmolzen und in Eis abgekühlt, Loslösung von den Wänden.

Umwandlungspunkt bei 8.5°.

5. *p*-Dichlor-benzol (Schmp. 53°).

Bei 54° geschmolzen und in Eis abgekühlt, vollständige Loslösung
Umwandlungspunkt bei 39.5°.

6. *p*-Toluidin (Schmp. 45°).

Umwandlungspunkt bei 22°.

7. α -Naphtol (Schmp. 94°).

Umwandlungspunkt bei 48° und 49°.

8. α -Naphtylamin (Schmp. 49.5°).

Umwandlungspunkt bei 13.5°.

9. Phenol (Schmp. 42.5°).

Der genaue Umwandlungspunkt war nicht zu bestimmen. Der Beginn der Loslösung und umgekehrt des Beschlages schwankte zwischen —2° und —6°. Vermuthlich war der Wassergehalt des Phenols die Veranlassung dazu.

B.

1. Untersuchung der Gemische von *p*-Dibrom-benzol und *p*-Dichlor-benzol.

p-Dibrom- und *p*-Dichlor-Benzol bilden eine continuirliche Reihe von Mischkrystallen, und die Schmelzpunktcurve für Gemische von Beiden verläuft linear (Fig. 3). Da sie einzeln die Eigenthümlichkeit der Umwandlung zeigten, war es von Interesse, zu erfahren, wie sich die festen Lösungen in dieser Hinsicht verhielten.

Gemisch von *p*-Dibrom- und *p*-Dichlor-Benzol (vergl. Fig. 3).

| | | | | |
|----|----------------------------|------------------------------|-------------|-------------------|
| 1. | 100 Mol.-pCt. $C_6H_4Br_2$ | + 0 Mol.-pCt. $C_6H_4Cl_2$, | Schmp. 89°, | Umwandl.-P. 8.5°. |
| 2. | 75 » | + 25 » | » 80.1°, | » 17.5°. |
| 3. | 50 » | + 50 » | » 70°, | » 23.5°. |
| 4. | 25 » | + 75 » | » 62°, | » 31.5°. |
| 5. | 0 » | + 100 » | » 53°, | » 39.5°. |

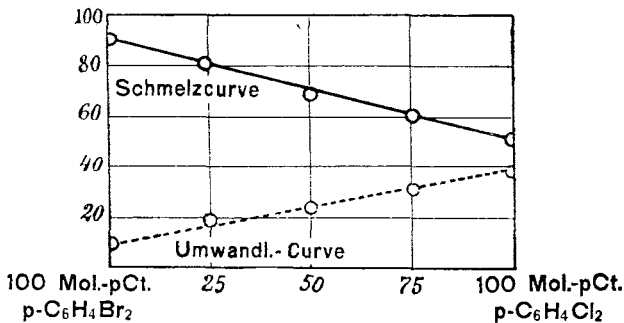


Fig. 3.

Aus dem Verlauf der Schmelz- und Umwandlungs-Curven ist zu schliessen, dass die festen Lösungen, $p-C_6H_4Br_2 + p-C_6H_4Cl_2$, zwei Reihen von Mischkrystallen bilden. »Die Mischkrystalle bilden sowohl im α - wie im β -Zustand eine continuirliche Reihe«¹⁾. Die Umwandlungscurve folgt auch analog wie die Schmelzcurve der Küster'schen Regel, d. h. die Umwandlungspunkte für die Gemische berechnen sich als das arithmetische Mittel der Umwandlungspunkte für die Componenten.

2. Untersuchung der Gemische von α -Naphtol und *p*-Toluidin.

Der Verlauf der Schmelzpunktcurve für Gemische von *p*-Toluidin mit α -Naphtol wurde von Philip²⁾ bestimmt, und aus der Dreitheiligkeit derselben ist zu entnehmen, dass beim Mischen äquimolekularer Mengen eine Verbindung entsteht. Im Verlauf dieser Unter-

¹⁾ Bakhuis-Roozeboom, Zeitschr. für phys. Chem. 30, 415.

²⁾ J. C. Philip, Journ. chem. Soc. 83, 831 [1903].

suchung konnte die Form der Schmelzcurve bestätigt werden. Es wurden die Schmelz- und Umwandlungs-Punkte folgender Gemische festgestellt:

Gemisch von α -Naphtol und p -Toluidin (vergl. Fig. 4).

| | | | | | | | |
|----|-----|-----------------------------|---|-----|-------------------------|-------------------|--------------------------|
| 1. | 100 | Mol.-pCt. α -Naphtol | + | 0 | Mol.-pCt. p -Toluidin | Schmp. 94° | Umwandl.-P. 48.5° |
| 2. | 75 | » | + | 25 | » | » 75.2° | » 48.5° |
| 3. | 60 | » | + | 40 | » | » 50.2° | » 31.5° |
| 4. | 50 | » | + | 50 | » | » 53.7° | » 10.5° |
| 5. | 40 | » | + | 60 | » | » 52° | » 9.5° |
| 6. | 25 | » | + | 75 | » | » 39° | » 12.5° |
| 7. | 19 | » | + | 81 | » | » 30.3° | » 11.5° |
| 8. | 0 | » | + | 100 | » | » 45° | » 22° |

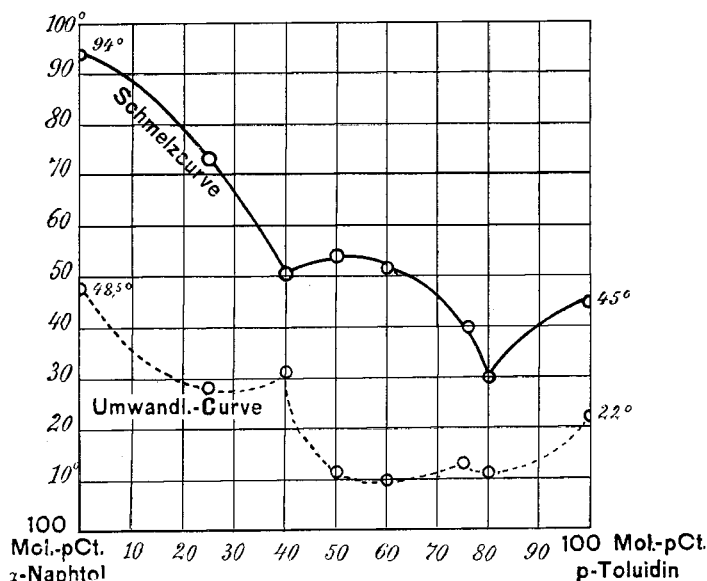


Fig. 4.

In Fig. 4 stellt die ausgezogene Linie die Schmelzcurve dar, während sich die untere gestrichelte Linie auf die Umwandlungspunkte bezieht. Ihr eigenartiger Verlauf liesse sich etwa durch das Auftreten von festen Lösungen erklären.

C.

Im Folgenden ist der Versuch gemacht worden, mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens einen Einblick in die eigenthümlichen Beziehungen der beiden Formen des α (*anti*)-Anisaldoxims und des α -Benzaldoxims zu erhalten.

Bekanntlich lässt sich α -Anisaldoxim in zwei Formen gewinnen: die beständige schmilzt bei 63° , die labile bei 45° , die beiden ent-

sprechenden Formen des Benzaldoxims schmelzen bei 33° bzw. bei 5°, und diese Erscheinung hat bereits mehrfach Veranlassung zur Untersuchung geboten¹⁾. Da sich das Anisaldoxim wegen der günstigeren Lage der Schmelzpunkte besser für die Untersuchung eignet, mögen die Erscheinungen, welche bei ihm auftreten, zuerst Erwähnung finden.

1. Anisaldoxim (Schmp. 63°).

Um sicher hochschmelzendes Oxim zu erhalten, wurde eine Probe in einem Reagenrohr bei 65° geschmolzen, auf ca. 60° abgekühlt und mit einigen Krystallen des bei 63° schmelzenden Stoffes gemischt. Nach vollständigem Erstarren der Masse wurde diese allmählich abgekühlt, und es zeigte sich:

| | | |
|-------------------|-----------|-------------------------|
| abwärts bis . . . | 23° . . . | vollständiger Beschlag, |
| bei | 22° . . . | Beginn der Loslösung, |
| » | 21° . . . | Zunehmen der Loslösung, |
| » | 20° . . . | vollständige Loslösung. |

Umgekehrt trat beim langsamen oder plötzlichen Erwärmen der auf 0° abgekühlten Masse bis 20° der Beschlag ein. Der Umwandlungspunkt liegt demnach bei 20°. Nach dem Versuch schmolz die Substanz wieder bei 63°.

2. α_1 -Anisaldoxim (Schmp. 45°).

Um diese niedrigschmelzende Form zu erhalten, haben wir Oxim vom Schmp 63° bis 110° erhitzt und den Schmelzfluss rasch in Eis abgekühlt. Dieses so erhaltene Product schmilzt, wenn man es in ein Bad von 45° taucht, sofort. Bei langsamem Erwärmen ist die Umlagerung in die höher schmelzende Form häufig so weit fortgeschritten, dass man zwischen 45° und 63° liegende Schmelzpunkte erhält. Eine Reihe von Versuchen hat nun ergeben, dass das nach der oben erwähnten Methode dargestellte niedrigschmelzende Oxim einen bei 12—13° liegenden Umwandlungspunkt besitzt. Die Proben wurden jedesmal bis 110° erhitzt und rasch in Eis zum Erstarren gebracht, wobei die Loslösung von den Wänden bereits eingetreten war. Das sonst benutzte Verfahren der allmählichen Erwärmung konnte aus obigen Gründen nicht angewandt werden. Das die Substanz enthaltende Reagenrohr wurde deshalb in Bäder von entsprechender Temperatur plötzlich eingetaucht und so lange darin gelassen, bis eine Umwandlung eingetreten war, bzw. bis man nach den bisherigen Erfahrungen annehmen konnte, dass eine solche nicht mehr zu erwarten war.

¹⁾ Beckmann, diese Berichte 37, 3043 [1904]; Beck, Zeitschr. für phys. Chem. 48, 674.

I. Versuch.

| | |
|--|----------------------------------|
| Aus 0 ⁰ in 20 ⁰ gebracht | sofortiger Beschlag, |
| » 0 ⁰ » 16 ⁰ » | » » |
| » 0 ⁰ » 14 ⁰ » | » » |
| » 0 ⁰ » 13 ⁰ » | langsamer Beginn des Beschlages, |
| » 0 ⁰ » 12 ⁰ » | kein Beschlag. |

II. Versuch.

| | |
|---|----------------------------------|
| Aus 0 ⁰ in 5 ⁰ gebracht | kein Beschlag, |
| » 0 ⁰ » 10 ⁰ » | » » |
| » 0 ⁰ » 11 ⁰ » | » » |
| » 0 ⁰ » 12 ⁰ » | » » |
| » 0 ⁰ » 13 ⁰ » | langsamer Beginn des Beschlages. |

Die Substanz schmolz nach dem Versuch jedesmal wieder bei 45⁰.

Hieraus ist zu entnehmen, dass der Umwandlungspunkt des α -Anisaldoxim (Schmp. 45⁰) zwischen 12⁰ und 13⁰ liegt. Dies ist erheblich, d. h. ausserhalb der Grenze der Beobachtungsfehler, niedriger als die Umwandlungstemperatur des hochschmelzenden α -Oxims, und die Schlussfolgerung liegt nahe, dass es sich bei den beiden Modificationen des α -Anisaldoxims um zwei Stoffe handelt, die nicht nur ihren besonderen Schmelzpunkt, sondern auch aus tieferen Gründen verschiedene Umwandlungspunkte aufweisen. Möglicherweise sind die Umwandlungspunkte durch die Existenz je einer weiteren Modification bedingt, die mit den bekannten Formen nicht identisch ist.

Zu erwähnen ist noch, dass Versuche, mit Hilfe des Dilatometers¹⁾ einen genauen Einblick in die Vorgänge zu erhalten, ziemlich fehlschlügen, da sich der Inflexionspunkt in dem Zeit-Temperatur-Diagramm zu undeutlich abhebt.

3. α -Benzaldoxim (Schmp. 33⁰).

Die Versuche wurden analog den mit hochschmelzendem α -Anisaldoxim angestellten ausgeführt. Der Umwandlungspunkt lag bei -25⁰ bis -30⁰. Die tiefen Temperaturen wurden durch Zusatz von fester Kohlensäure zu Aether in einem Dewar'schen Gefäss erzeugt. Die Beobachtung war nicht so scharf wie in den vorher beschriebenen Fällen. Hierbei verdient Folgendes noch eine besondere Erwähnung: Brachte man die hochschmelzende Form aus der Zimmertemperatur ohne Uebergang direct in die Kältemischung von -78⁰, so trat selbst nach längerer Zeit keine Loslösung ein, nur schien die Oberfläche der Masse etwas rissiger zu werden. Wurde dann das Reagenrohr wieder plötzlich in eine Temperatur von +17⁰ gebracht, so zeigte sich nach kurzer Zeit eine plötzliche Loslösung von den Wänden, um

¹⁾ van 't Hoff und Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, 1896, S. 184.

nach einigen Minuten wieder einem vollständigen Beschlag Platz zu machen. Es wird diese Erscheinung vermuthlich eine Folge der bei der niedrigen Temperatur auf ein Minimum herabgedrückten Umwandlungsgeschwindigkeit sein, denn bei langsamem Abkühlen auf -30° tritt ja eine vollständige Loslösung des Beschlages ein, ohne dass der Beschlag wieder zum Vorschein kommt, wenn man weiter bis auf -78° abkühlt.

4. α_1 -Benzaldoxim (Schmp. $+5^{\circ}$).

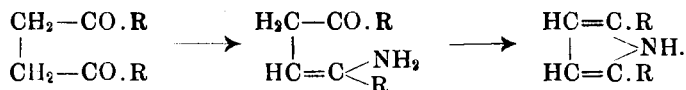
Die Versuche mit der niedrigschmelzenden Form lieferten nur ungenaue Resultate, da diese sehr schwer in grösserer Menge rein, d. h. ohne Beimischung des hochschmelzenden Oxims, zu erhalten ist. Hergestellt wurde es durch Erhitzen des α -Oxims auf 100° und plötzliches Abkühlen auf -20° bis -25° . Nachdem es überaus langsam erstarrt war, zeigte es bei dieser Temperatur den charakteristischen Beschlag an den Glaswänden. Auch bei weiterem Heruntergehen der Temperatur auf ca. -80° konnte in keinem der untersuchten Fälle eine Loslösung und damit eine Umwandlung constatirt werden. Allem Anschein nach bestehen zwischen den beiden Benzaldoximen ganz analoge Beziehungen wie bei den Anisaldoximen.

620. W. Borsche und A. Fels:

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf α, β -Diacylcarbon-säureester, ein Beitrag zur Kenntniss der Pyrrolbildung aus 1.4-Diketonen.

[Aus dem allgemeinen chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]
(Eingeg. am 31. Oct. 1906; mitgeth. i. d. Sitzg. v. Hrn. J. Meisenheimer.)

1.4-Diketone gehen bekanntlich, wenn man sie unter geeigneten Bedingungen mit Ammoniak oder primären Aminen zusammenbringt, unter Austritt von zwei Molekülen Wasser in Körper der Pyrrolgruppe über. Und zwar verläuft dieser Uebergang aller Wahrscheinlichkeit nach in zwei Phasen. Es bilden sich zunächst unter Austritt nur eines Moleküls Wasser ungesättigte 1.4-Amidoketone, die dann durch nochmaligen Wasserverlust die ringförmigen Verbindungen liefern:



Experimentell hat sich diese Annahme allerdings, soweit wir feststellen konnten, bisher nur in einem einzigen Fall als zutreffend er-