

Tabellarische Übersicht.

Ausgangs- stoff	Menge			Dauer in Tagen	Sdp. des Nitrils	Ausbeute an Nitril, bezogen auf Ausgangsstoff	
	Aus- gangs- stoff	Chlor- benzol	AlCl ₃			beim neuen Verfahr.	beim alten Verfahr.
Benzol	20 ccm	—	39 g	6	Sdp. ₁₇ 79°	69 %	—
Toluol	22 ccm	—	26 g	3	Sdp. ₁₈ 98—100°	83 %	60 %
<i>o</i> -Xylol	13 ccm	12 ccm	26 g	3	Sdp. ₁₅ 118—122°	86 %	—
<i>m</i> -Xylol	13 ccm	—	26 g	5	Sdp. ₁₆ 110—111°	87 %	77 %
<i>p</i> -Xylol	13 ccm	10 ccm	26 g	6	Sdp. ₁₇ 108—109°	82 %	65 %
Mesitylen . . .	15 ccm	15 ccm	26 g	3	Sdp. ₁₆ 122—125°	68 %	73 %*)
Tetralin	14 ccm	30 ccm	26 g	5	Sdp. ₁₄ 155—158°	65 %	6 %
<i>p</i> -Kresol- methyläther	13 ccm	—	13 g	2	Sdp. ₁₈ 148—150°	67 %	—

*) Auf zufällig höhere Ausbeute an Ketimid zurückzuführen.

67. Josef Pirsch: Isomere Verbindungen und Mischungen derselben als Lösungsmittel für Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

[Aus d. Pharmazent.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 18. Januar 1933.)

Bei den Verbindungen vom Camphan-Typus konnte nach den bisherigen Untersuchungs-Ergebnissen¹⁾ fast ausnahmslos festgestellt werden, daß die überaus hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen dieser Körper zu ihren Molekulargewichten in einem konstanten Abhängigkeits-Verhältnis stehen. Etwas abweichend von dieser Regel zeigt Bornylbromid eine molare Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 66.9$, statt des berechneten Wertes von $E = 59.0$.

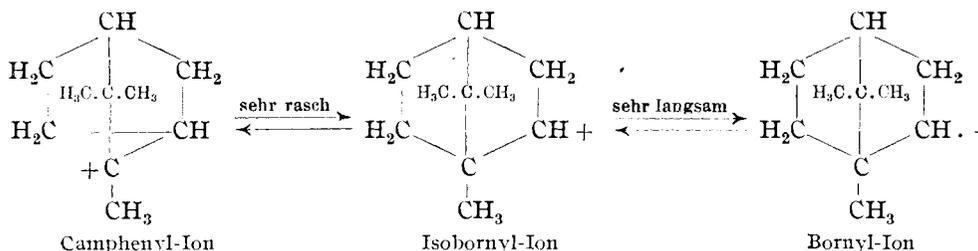
Es war nunmehr von Interesse, die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von Isobornylbromid, dem Diastereomeren des Bornylbromids, zu bestimmen, um zu prüfen, ob und in welchem Ausmaße eine Abweichung vom Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Bornylbromid vorliegt, bzw. wie weit die Größe der Molardepression des Isobornylbromides mit der eingangs erwähnten Gesetzmäßigkeit in Einklang steht. Wie aus nachfolgenden zu entnehmen ist, konnte tatsächlich bei Isobornylbromid ein Wert für die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 58.7$ aufgefunden werden, der schön die bisher beobachtete Regelmäßigkeit bestätigt.

Durch die umfangreichen und interessanten Untersuchungen von Meerwein²⁾ und seinen Mitarbeitern ist jedoch sichergestellt, daß im Falle von Isobornylbromid die Verhältnisse verwickelter sind. Nach diesen Autoren besteht ganz allgemein zwischen den Estern des Borneols, Isoborneols und

¹⁾ Pirsch, B. **65**, 862, 1227, 1839 [1932].

²⁾ Meerwein, B. **53**, 1815 [1920], **55**, 2500 [1922]; A. **435**, 174 [1924], **453**, 16 [1927].

Camphen-hydrates Gleichgewichts-Isomerie. Die Umlagerungen hierbei verlaufen monomolekular, sie stellen wahre intramolekulare Atom-Verschiebungen dar, bedingt durch vorangehende Ionisation; die Umlagerungen sind ihrem Wesen nach nichts anderes als eine Umgruppierung der Kationen:



Dabei ist die Geschwindigkeit der Umlagerungen bei diesen Estern je nach der Natur der Säure-Komponente verschieden groß. So ist z. B. die Konstante für die Umlagerungs-Geschwindigkeit bei Camphen-chlorhydrat in Isobornylchlorid bei 20° im Lösungsmittel Nitro-benzol ungefähr 50-mal kleiner als bei der Umlagerung von Camphen-bromhydrat in Isobornylbromid. Die Lage des Gleichgewichtes bei den Chlor- und Bromwasserstoffsäureestern von Isoborneol und Camphen-hydrat ist nach den Untersuchungen von Meerwein wenig von der Natur des Lösungsmittels, wohl aber von der Temperatur abhängig, und zwar ist die Gleichgewichtslage bei Raum-Temperatur ganz zugunsten der Isoborneol-ester verschoben, mit steigender Temperatur wird in geringem Ausmaße die Bildung der stärker ionisierten Ester des Camphen-hydrates begünstigt. Dieselbe Gleichgewichts-Isomerie zwischen Camphen-chlorhydrat (-bromhydrat) und Isobornylchlorid (-bromid) ist auch im Schmelzfluß festzustellen. Bei Camphen-bromhydrat ist die Isomerisierungs-Geschwindigkeit, wie Meerwein weiter feststellte, so groß, daß schon in festem Zustande bei Raum-Temperatur die Umlagerung des Camphen-bromhydrates in Isobornylbromid im Laufe einiger Wochen beendet ist.

Der Isomerisierungs-Vorgang von Isobornylbromid zum Camphen-bromhydrat bis zur Gleichgewichtslage scheint in der Nähe des Schmelzpunktes überaus rasch zu verlaufen. Wie ich nämlich beobachten konnte, sind der Schmelzpunkt von Isobornylbromid, sowie die Schmelzpunkte der später angeführten Lösungsmittel-Gemische Isobornylbromid-Bornylbromid als reproduzierbare konstante Werte zu erhalten. Eine Veränderung der Schmelzpunkte bei wiederholter Bestimmung derselben tritt also nicht ein. Nur im hohen Schmelzpunkts-Bereich des bornylbromid-freien Isobornylbromids (Schmp. 136.3°) war nach längerem Erhitzen, rascher bei geringer Überhitzung um 5–10°, ein deutliches Sinken des Schmelzpunktes zu beobachten, welches jedoch auf eine Zersetzung zurückzuführen ist. Die zweite Erklärungs-Möglichkeit für die bei Wiederholung erhaltenen unveränderlichen Werte der Schmelzpunkte, daß die Isomerisierungs-Geschwindigkeit im Schmelzpunkts-Bereich während kurzer Zeit unmeßbar klein ist, trifft nicht zu, wie direkte Bestimmungen des Isomerisierungs-Grades im folgenden ergaben.

Bei der Durchführung der Messung des Grades der Umlagerung von Isobornylbromid in Camphen-bromhydrat wurden Isobornylbromid, sowie Gemische von Isobornylbromid-Bornylbromid $\frac{1}{2}$ Stde. knapp oberhalb ihrer Schmelzpunkte erhitzt, hierauf durch plötzliche Abkühlung die bei der Schmelztemperatur erreichte Gleichgewichtslage zum „Einfrieren“ gebracht. Diese Art der Feststellung der Lage des Gleichgewichtes hielt ich um so mehr für einwandfrei, als nach den Beobachtungen von Meerwein die Isomerisierung von Camphen-bromhydrat zu Isobornylbromid in festen Zustände wie auch in Lösung bei 0° während der Analysen-Dauer von 1 Stde. verhältnismäßig klein ist, andererseits die Isomerisierung von Bornylbromid zu Isobornylbromid auch im Bereich der Schmelztemperatur überhaupt nicht in Erscheinung tritt.

Die quantitative Bestimmung von Camphen-bromhydrat neben Isobornylbromid wurde nach der von Meerwein ausgearbeiteten Methode durchgeführt und ergab auf Grund der verbrauchten ccm alkoholischer $n/5$ -Natriumäthylat-Lösung folgende Werte in % an durch Isomerisierung aus Isobornylbromid gebildetem Camphen-bromhydrat: 1.005 g Isobornylbromid, auf 137° erhitzt, verbrauchten 0.61 ccm alkohol. $n/5$ -Natriumäthylat-Lösung (Faktor = 1.086), entspr. 0.0288 g = 2.86 % Camphen-bromhydrat. — 0.6975 g Isobornylbromid, mit 0.3150 g Bornylbromid gemischt, auf 125.5° erhitzt, verbrauchten 0.39 ccm alkohol. $n/5$ -Natriumäthylat-Lösung (Faktor 1.086), entspr. 0.0184 g = 2.64 % Camphen-bromhydrat. — Dagegen zeigten 0.9930 g Isobornylbromid ohne Erhitzen bei einem Verbrauch von 0.14 ccm alkohol. $n/5$ -Natriumäthylat-Lösung (Faktor = 1.086) den Gehalt von 99.34 % Isobornylbromid an, also ungefähr so viel wie Meerwein bei reinen Isobornylchlorid-Präparaten an Isobornylchlorid (99.6 %) feststellen konnte.

Das Isobornylbromid, das Semmler³⁾ als erster durch Einleiten von überschüssigem trocknen Bromwasserstoff in eine absol.-alkohol. Camphen-Lösung erhalten hatte, und das als solches von Meerwein erkannt wurde, liegt also im Bereiche seines Schmp. 136.3° zum geringen Teil in Camphen-bromhydrat isomerisiert vor. Daher sind die nun folgenden Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Isobornylbromid⁴⁾, berechnet nach der Formel $E = M \cdot l/S \cdot \frac{1}{1000}$, in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert:

0.665 mg Naphthalin	in 11.689 mg Lösgsmitt.:	$\Delta = 25.9$, $E = 57.95$
0.472 „ „	„ 10.858 „ „	$\Delta = 20.0$, $E = 58.92$
1.286 „ „	„ 15.294 „ „	$\Delta = 37.5$, $E = 57.11$
0.881 „ Methyl- β -naphthyl- äther	„ 14.068 „ „	$\Delta = 23.8$, $E = 60.08$
0.573 „ „	„ 11.485 „ „	$\Delta = 18.8$, $E = 59.57$
0.908 „ Äthyl- β -naphthyl- äther	„ 11.260 „ „	$\Delta = 27.4$, $E = 58.47$
0.968 „ „	„ 14.274 „ „	$\Delta = 23.3$, $E = 59.13$
1.460 „ Diphenyläther	„ 16.398 „ „	$\Delta = 31.7$, $E = 60.56$
1.044 „ Succinylobernstein- säure-äthylester	„ 11.130 „ „	$\Delta = 21.0$, $E = 57.34$
0.720 „ „	„ 12.172 „ „	$\Delta = 13.3$, $E = 57.59$

³⁾ Semmler, B. **33**, 3428 [1900].

⁴⁾ Das geringe Vorhandensein von Camphen-bromhydrat (ca. 3 %) im Isobornylbromid kann für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von Isobornylbromid keinen meßbaren Einfluß bilden, um so mehr als das Camphen-bromhydrat — falls es als reiner Stoff existenzfähig wäre — aller Voraussicht eine Molardepression von ungefähr 50 zeigen würde (Voraussetzung dieser Behauptung siehe im folgenden).

Vor allem ist die gute Übereinstimmung der Werte untereinander auffällig; mit derselben Streuung fallen die Werte zusammen, die ich bei Benutzung von reinen Stoffen als Lösungsmittel beobachten konnte. Dabei hat das wechselnde Mengen-Verhältnis zwischen Lösungsmittel einerseits und ein und derselben Testsubstanz andererseits bei nicht allzugroßen Konzentrationen für die Größen-Ordnung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung nur geringen Einfluß, eine Beobachtung, auf die ich schon früher einmal in einer Fußnote hingewiesen habe⁵⁾. Daß bei einem Lösungsmittel-Gemische, wie im vorliegenden Falle, gut übereinstimmende Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung zu erhalten sind, spricht für den Umstand, daß besondere, und zwar einfache, Voraussetzungen vorliegen müssen. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Zusammensetzung der festen Ausscheidung wenig von der der Schmelze verschieden ist, und daß weiter das Krystallisat aus den reinen Lösungsmittel-Gemischen, wie aus den dazu korrespondierenden Lösungen eine ähnliche ist, auf jeden Fall aber nur wenig verschieden sein kann. Diese Voraussetzung für zwei reine Stoffe in allen Mischungs-Verhältnissen ist in einfachster Weise dann gegeben, wenn die beiden Stoffe eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, bei denen die Erstarrungskurve und die Schmelzkurve sehr nahe beisammen liegen. Begünstigt wird die Gleichgewichts-Einstellung zwischen (Misch-)Krystall und Schmelze durch die überaus große Krystallisations-Geschwindigkeit, mit der nach meinen Beobachtungen bicyclische hydro-aromatische Stoffe und Mischungen derselben fast durchwegs ausgezeichnet sind, sowie durch den Umstand, daß die Krystallisation aus der Schmelze ohne nennenswerte Unterkühlung erfolgt. Diese beiden, zuletzt genannten Eigenschaften, die in der überaus geringen Schmelzwärme — daher hohen Molardepression — und in der geringen inneren Reibung der Lösungsmittel ihre Ursache haben, sind geradezu die notwendigen Voraussetzungen für die glatte Durchführung genauer Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Daß isomere Mischungen, in denen zwei reine Stoffe eine komplette Mischungsreihe bilden, wahrscheinlich die Vorbedingung sind, wenn Lösungsmittel-Gemische bei jeweils bestimmten Mengen-Verhältnissen ihrer Komponenten mit Testsubstanzen konstante Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung geben, konnte ich in mehreren Fällen feststellen. Diese rein experimentellen Befunde, die bisher noch nicht veröffentlicht sind, werde ich demnächst durch weitere Beispiele als Bestätigung ergänzen; erst dann sehe ich mich berechtigt, an die theoretische Deutung und Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu schreiten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll jedoch hier anschließend ein Beitrag gebracht werden, der die im vorhergehenden, niedergelegten Annahmen rechtfertigt. Es lag nämlich die Vermutung nahe, daß dieselben Voraussetzungen, die ich bei den Lösungsmittel-Gemischen der Struktur-Isomeren „Isobornylbromid-Camphen-hydrobromid“ als wahrscheinlich hinstellte, in noch stärkerem Maße bei Gemischen der diastereomeren Verbindungen „Bornylbromid-Isobornylbromid“ vorliegen müssen. In der Tat liegen die Schmelzpunkte der Gemische „Bornylbromid-Isobornylbromid“ mit steigendem Prozentgehalt

⁵⁾ Pirsch, B. 65. 1227 [1932].

von Isobornylbromid fast linear ansteigend von 89—136.3° ohne Bildung eines Eutektikums oder Auftreten eines Maximums. Die Schmelzpunkts-Kurve spricht also für das Vorliegen einer isomorphen Mischungsreihe. Ebenso auch die Zeit-Abkühlungskurve, die bei einigen Mischungen ermittelt wurde.

Die Bestimmung molarer Schmelzpunkts-Erniedrigungen für verschiedene Mischungen von „Bornylbromid-Isobornylbromid“ ergab überaus gut übereinstimmende Werte und ließ die denkbar einfachste Abhängigkeit der Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung vom prozentualen Mischungsverhältnis „Bornylbromid-Isobornylbromid“ erkennen. Mit großer Genauigkeit steigt nach der einfachen Mischungsregel die Größe der Molardepression beim Abszissenmaß Gewichts = Molarprocente „Isobornylbromid-Bornylbromid“ vom reinen Isobornylbromid $E = 58.7$ bis zum reinen Bornylbromid $E = 67.4$ an.

Bei Ermittlung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen wurden — um die gesetzmäßige Abhängigkeit zwischen den molarprozentualen Mischungsverhältnissen der beiden Lösungsmittel-Komponenten „Isobornylbromid-Bornylbromid“ recht anschaulich zu machen — immer dieselben Testsubstanzen Naphthalin, Methyl- β -naphthyl-äther, Äthyl- β -naphthyl-äther, Azobenzol verwendet. Nur bei hohem Isobornylbromid-Gehalt des Lösungsmittel-Gemisches wurde an Stelle von Azobenzol die Testsubstanz Dibenzyl herangezogen, weil die Testsubstanz Azobenzol, von einem bestimmten Gehalt Isobornylbromid angefangen, infolge Auftretens einer schwachen, dunklen Ausflockung in der Schmelze sich als nicht ganz indifferent erwiesen hat. Bei der praktischen Durchführung der Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung wurde dieselbe einfache Apparatur verwendet, wie ich sie vor einigen Monaten⁶⁾ beschrieben habe. An Stelle von Wasser benützte ich Glycerin als Badflüssigkeit. Das Einwägen des Lösungsmittels in die Schmelzpunkts-Capillare war insofern zeitraubend, als das Lösungsmittel überaus klebrig, von einer bestimmten Korngröße abwärts leicht an der Glaswand haften blieb und trotz Stoßwirkung nur mit Hilfe eines feinen Platindrahtes nach jedesmaligem Ausglühen desselben restlos zu entfernen war.

100 % Isobornylbromid und 0 % Bornylbromid mit Schmp. 136.3°		Mittelwert für E:
Mit den Testsubstanzen Naphthalin, Methyl- β -naphthyl-äther, Äthyl- β -naphthyl-äther (laut vorhergehender Tabelle)		
		58.75
90 % Isobornylbromid und 10 % Bornylbromid mit Schmp. 132.1°		
0.843 mg Naphthalin	in 12.389 mg Lösgsmitt.: $\Delta = 32.1, E = 60.41$	
0.828 „ Methyl- β - naphthyl-äther	„ 10.957 „ „ $\Delta = 28.7, E = 60.03$	59.79
0.873 „ Äthyl- β - naphthyl-äther	„ 13.823 „ „ $\Delta = 21.9, E = 59.68$	
0.842 „ Dibenzyl	„ 11.186 „ „ $\Delta = 24.4, E = 59.03$	
79.9 % Isobornylbromid und 20.1 % Bornylbromid mit Schmp. 127.8°		
1.045 mg Naphthalin	in 12.407 mg Lösgsmitt.: $\Delta = 39.5, E = 60.09$	
0.847 „ Methyl- β - naphthyl-äther	„ 12.337 „ „ $\Delta = 26.2, E = 60.33$	60.51
0.849 „ Äthyl- β - naphthyl-äther	„ 11.714 „ „ $\Delta = 25.2, E = 60.55$	
0.785 „ Dibenzyl	„ 11.198 „ „ $\Delta = 23.5, E = 61.06$	

⁶⁾ Pirsch, B. 65, 862 [1932].

69.82 % Isobornylbromid und 30.18 % Bornylbromid mit Schmp. 123.5°				
0.648 mg	Naphthalin	in 8.065 mg	Lösungsmitt.: $\Delta = 38.5$, $E = 61.36$	
0.555 ..	Methyl- β -naphthyl-äther	.. 8.094 $\Delta = 26.5$, $E = 61.10$	61.48
0.914 ..	Äthyl- β -naphthyl-äther	.. 11.996 $\Delta = 27.5$, $E = 60.98$	
0.983 ..	Dibenzyl	.. 12.772 $\Delta = 26.4$, $E = 62.46$	
60.10 % Isobornylbromid und 39.90 % Bornylbromid mit Schmp. 118.5°				
0.943 mg	Naphthalin	in 12.839 mg	Lösungsmitt.: $\Delta = 35.7$, $E = 62.25$	
0.624 ..	Methyl- β -naphthyl-äther	.. 10.330 $\Delta = 24.0$, $E = 62.81$	62.39
0.918 ..	Äthyl- β -naphthyl-äther	.. 11.686 $\Delta = 28.3$, $E = 62.00$	
0.990 ..	Azobenzol	.. 10.790 $\Delta = 31.5$, $E = 62.52$	
49.98 % Isobornylbromid und 50.02 % Bornylbromid mit Schmp. 115.0°				
0.797 mg	Naphthalin	in 13.208 mg	Lösungsmitt.: $\Delta = 29.9$, $E = 63.45$	
0.748 ..	Methyl- β -naphthyl-äther	.. 11.093 $\Delta = 27.0$, $E = 63.30$	
0.781 ..	Äthyl- β -naphthyl-äther	.. 12.799 $\Delta = 22.6$, $E = 63.74$	63.38
0.937 ..	Azobenzol	.. 13.570 $\Delta = 23.9$, $E = 63.03$	
40.12 % Isobornylbromid und 59.88 % Bornylbromid mit Schmp. 110.2°				
0.994 mg	Naphthalin	in 13.528 mg	Lösungsmitt.: $\Delta = 37.0$, $E = 64.48$	
0.705 ..	Methyl- β -naphthyl-äther	.. 12.211 $\Delta = 23.7$, $E = 64.89$	
0.883 ..	Äthyl- β -naphthyl-äther	.. 13.400 $\Delta = 24.9$, $E = 65.03$	64.77
0.719 ..	Azobenzol	.. 11.249 $\Delta = 22.7$, $E = 64.67$	
29.90 % Isobornylbromid und 70.10 % Bornylbromid mit Schmp. 105.2°				
0.840 mg	Naphthalin	in 14.575 mg	Lösungsmitt.: $\Delta = 29.9$, $E = 66.44$	
0.731 ..	Methyl- β -naphthyl-äther	.. 13.007 $\Delta = 23.5$, $E = 66.10$	
0.857 ..	Äthyl- β -naphthyl-äther	.. 13.406 $\Delta = 24.2$, $E = 65.14$	65.88
0.812 ..	Azobenzol	.. 10.609 $\Delta = 27.7$, $E = 65.84$	
19.97 % Isobornylbromid und 80.03 % Bornylbromid mit Schmp. 99.0°				
0.735 mg	Naphthalin	in 11.205 mg	Lösungsmitt.: $\Delta = 33.9$, $E = 66.18$	
0.844 ..	Methyl- β -naphthyl-äther	.. 12.405 $\Delta = 28.5$, $E = 66.22$	
0.765 ..	Äthyl- β -naphthyl-äther	.. 19.025 $\Delta = 15.6$, $E = 66.77$	66.40
0.627 ..	Azobenzol	.. 9.115 $\Delta = 25.1$, $E = 66.45$	
9.83 % Isobornylbromid und 90.17 % Bornylbromid mit Schmp. 94.0°				
0.795 mg	Naphthalin	in 12.950 mg	Lösungsmitt.: $\Delta = 32.1$, $E = 66.96$	
0.678 ..	Methyl- β -naphthyl-äther	.. 9.929 $\Delta = 29.0$, $E = 67.14$	
0.728 ..	Äthyl- β -naphthyl-äther	.. 11.741 $\Delta = 24.0$, $E = 66.62$	66.93
0.901 ..	Azobenzol	.. 12.507 $\Delta = 26.5$, $E = 66.99$	
0.0 % Isobornylbromid und 100 % Bornylbromid mit Schmp. 89.0°				
Mit den Testsubstanzen Naphthalin, Methyl- β -naphthyl-äther, Äthyl- β -naphthyl-äther, Azobenzol ⁷⁾				67.38

⁷⁾ s. Pirsch, B. 65, 1839 [1932].

Die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei den Lösungsmittel-Gemischen Bornylbromid-Isobornylbromid steigen vom reinen Isobornylbromid zum reinen Bornylbromid fast geradlinig an. Von Interesse ist nun, daß die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung sehr gut mit jenen übereinstimmen, die nach der Formel $\frac{I}{E} = \frac{I}{E_1} \cdot \frac{a}{100} + \frac{I}{E_2} \cdot \frac{100-a}{100}$ zu errechnen sind. W. Nernst⁸⁾ hat bei Lösungsmittel-Gemischen für die molare Siedepunkts-Erhöhung die obige Beziehung aufgestellt, wonach der reziproke Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung für ein Lösungsmittel-Gemisch gleich ist der Summe der Produkte: reziproker Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung mal Molarprozent der reinen Lösungsmittel-Komponenten. Roloff⁸⁾ hatte hierfür die experimentelle Bestätigung erbracht.

In der nachstehenden Tabelle sind die gefundenen, sowie die nach der obigen Formel berechneten Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung E wiedergegeben:

Mol.-Proz. Isobornyl- bromid	Mol.-Proz. Bornyl- bromid	E gef.:	E ber.:
100.00 %	0.00 %	58.75	58.75
90.00 %	10.00 %	59.79	59.51
79.90 %	20.10 %	60.51	60.30
69.82 %	30.18 %	61.48	61.11
60.10 %	39.90 %	62.39	61.92
49.98 %	50.02 %	63.38	62.77
40.12 %	59.88 %	64.77	63.63
29.90 %	70.10 %	65.88	64.54
19.97 %	80.03 %	66.40	65.46
9.83 %	90.17 %	66.93	66.42
0.00 %	100.00 %	67.38	67.38

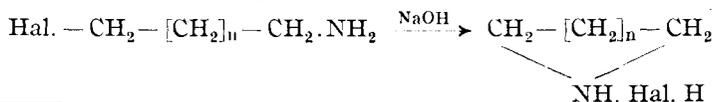
Die Beschreibung weiterer Lösungsmittel-Gemische folgt in Kürze.

68. H. Freundlich und G. Salomon: Zur Theorie der Ringbildungs-Leichtigkeit von cyclischen Iminen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Januar 1933.)

In einer Reihe von Untersuchungen bestimmten H. Freundlich und Mitarbeiter¹⁾ die Geschwindigkeit der Umwandlung:



⁸⁾ Nernst u. Roloff, Ztschr. physikal. Chem. **11**, 1, 17 [1893].

¹⁾ H. Freundlich u. Krestovnikoff, Ztschr. physikal. Chem. **76**, 79 [1911]; H. Freundlich u. M. B. Richards, Ztschr. physikal. Chem. **79**, 681 [1912]; H. Freundlich u. W. Neumann, Ztschr. physikal. Chem. **87**, 69 [1914]; H. Freundlich u. R. Bartels, Ztschr. physikal. Chem. **101**, 177 [1922]; H. Freundlich u. Kroepelin, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 39 [1926]; H. Freundlich u. F. Juliusburger, Ztschr. physikal. Chem. **146**, 321 [1930].