

Glyoxylsäure entfernt. Die wäßrige, filtrierte Lösung erwärmte man dann fast zum Sieden und versetzte mit einer gleichfalls heißen, wäßrigen Bariumchlorid-Lösung, so lange, als sich noch ein Niederschlag bildete<sup>12)</sup>. Dieser wurde nach dem Absitzen auf dem Wasserbade filtriert und mit heißem Wasser abgewaschen (1.20 g oder 72.5 % d. Th.).

Zur Analyse wurde bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum-Trockenapparat bei 110° getrocknet. Die Bariumbestimmung gab einen auf das Bariumsalz der Tartronsäure stimmenden Wert:

0.2064 g Sbst.: 0.1887 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Ba (255.42). Ber. Ba 53.79. Gef. Ba 53.80.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

### 106. Josef Pirsch: Mischungen sterisch gleichartiger Verbindungen mit verschiedenen Liganden als Lösungsmittel für Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

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

(Eingegangen am 1. März 1933.)

In der im letzten Berichte-Heft<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung wurde über Anwendung von Mischungen der Diastereomeren Bornylbromid-Isobornylbromid als Lösungsmittel für Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung berichtet. Dabei konnte unter anderem festgestellt werden, daß die Größe der Molardepression bei den einzelnen Lösungsmittel-Gemischen sich nach der einfachen Mischungsregel aus der Größe der Molardepressionen und aus dem molar-prozentuellen Mischungs-Verhältnis der beiden reinen Lösungsmittel-Komponenten er rechnen läßt.

Es ist nunmehr von Wichtigkeit, die bisher experimentell gefundenen Ergebnisse, ganz besonders die dabei beobachtete Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei Lösungsmittel-Gemischen, durch weitere Beispiele zu ergänzen und zu stützen. Aus diesem Grunde zog ich die sterisch gleichartigen Verbindungen Bornylchlorid und Bornylbromid in den Kreis meiner Untersuchung, weil bei diesen Stoffen infolge weitgehender Analogien dieselben Ergebnisse wie bei den Diastereomeren Bornylbromid-Isobornylbromid zu erwarten waren. Auch der große Unterschied der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für Bornylchlorid,  $E = 46.5$ <sup>2)</sup>, wie für Bornylbromid,  $E = 67.4$ <sup>1)</sup>, war entscheidend, die Überprüfung der bisherigen Befunde gerade bei diesem Körperpaare durchzuführen. Schließlich war für die Auswahl dieser beiden Stoffe noch der Umstand maßgebend, daß bei diesen Verbindungen keine Gleichgewichts-Umlagerungen in die Iso-Reihe bei den hier gegebenen Bedingungen sich geltend machen, wie solche bei Isobornylbromid(chlorid) in Camphen-Bromhydrat(Chlorhydrat) nach den Untersuchungen von Meerwein<sup>3)</sup> gegeben sind.

<sup>12)</sup> vergl. Pinner, B. 18, 752 [1885].

<sup>1)</sup> Pirsch, B. 66, 349 [1933].

<sup>2)</sup> Pirsch, B. 65, 862, 1839 [1932].

<sup>3)</sup> Meerwein, B. 53, 1815 [1920], 55, 2500 [1922]; A. 435, 174 [1924], 453, 16 [1927].

Tatsächlich liegen die Schmelzpunkte der Gemische „Bornylchlorid-Bornylbromid“ mit steigendem Prozentgehalt von Bornylchlorid fast geradlinig ansteigend von  $89^{\circ}$  bis  $131.2^{\circ}$  ohne Bildung eines Eutektikums oder Auftreten eines Maximums. Wie beim Körperpaar „Bornylbromid-Isobornylbromid“ deutet auch hier die Schmelzpunkts-Kurve auf das Vorliegen einer isomorphen Mischungsreihe hin. Ebenso konnte bei der Ermittlung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen der Lösungsmittel-Gemische „Bornylchlorid-Bornylbromid“ in Abhängigkeit von der molar-prozentuellen Zusammensetzung der reinen Lösungsmittel-Komponenten dieselbe einfache Gesetzmäßigkeit aufgefunden werden wie bei den Lösungsmittel-Gemischen „Bornylbromid-Isobornylbromid“.

Bevor ich jedoch die gefundenen Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung der Lösungsmittel-Gemische „Bornylchlorid-Bornylbromid“ wiedergebe, erachte ich es für angezeigt, die experimentellen Vorbedingungen für die Messung der Molardepression nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung in ihren wesentlichen Punkten zu wiederholen und zu ergänzen.

Die Bestimmungen werden in der von mir im Mai<sup>4)</sup> vorigen Jahres in den „Berichten“ beschriebenen einfachen Apparat durchgeführt. Hierbei ist zu beachten, daß die zu lösende Substanz (0.5—1.0 mg) bei einem Molgewicht von über 300 in der ungefähr 12—10-fachen Gewichtsmenge Lösungsmittel gelöst werden soll, daß hingegen bei Substanzen mit kleinerem Molgewicht die 14—20-fache Menge Lösungsmittel angezeigt ist. Die lichte Weite am flachen Boden des Schmelzpunkts-Rohres soll so groß sein (ca. 3 mm), daß das Schmelzgut nur  $\frac{1}{2}$ -mal so hoch den Raum erfüllt, wie der Durchmesser der lichten Weite ausmacht. Das Unterkühlen zur Krystallisations-Bildung bei Wiederholung des Schmelzpunkts soll nur  $1-2^{\circ}$  betragen, das durch Herausheben des Thermometers samt Schmelzröhrchen aus dem Wasser- oder Glycerin-Bade und durch sofortiges Zurücktauchen in dasselbe bequem zu erreichen ist. Weiter darf der Temperatur-Anstieg im letzten Grade vor dem Schmelzpunkt nicht stärker als  $0.2^{\circ}$  pro Minute sein, bei sehr genauen Messungen soll er sogar höchstens  $0.1^{\circ}$  für 1 Min. betragen. Nur so ist dann das Krystallgitter äußerst feinmaschig, manchmal in der Schmelze schwebend, und kann bei einem Punkte, der dem wahren Schmelzpunkt äußerst nahe liegt, sich auflösen.

Ein Anlaß, etwa durch Rühren für ständige Durchmischung zu sorgen, ist nur selten gegeben. Und selbst dann, wenn im geringen Ausmaße Krystall-Ausscheidung sich am Boden des Gefäßes sammeln sollte, sind die Bestimmungen der Depression sehr genau, da bei der geringen Schichthöhe des Schmelzgutes, sowie durch den äußerst langsamen Temperatur-Anstieg dem feinen Krystallnetz genügend Zeit gegeben ist, ohne Überhitzen infolge Diffusions-Wirkung in Schmelze zu gehen. Überdies ist noch zu berücksichtigen, daß es sich bei der Feststellung der Depressionen um Differenz-Bestimmungen handelt, bei welchen ein und dieselbe Fehlerquelle, da sie jedesmal im selben Ausmaß auftritt, nicht zur Geltung kommt.

Zur Ermittlung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für die Lösungsmittel-Gemische „Bornylchlorid-Bornylbromid“ wurden immer dieselben, bisher sehr gut bewährten Testsubstanzen Naphthalin, Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther, Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther und Azobenzol herangezogen. Bei Naphthalin und Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther wurde nach Tunlichkeit die 16—18-fache Menge Lösungsmittel, bei Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther und Azobenzol die 12—14-fache Menge Lösungsmittel verwendet. Die Einwaage der Lösungsmittel war auch hier wie bei den Lösungsmittel-

<sup>4)</sup> Pirsch, B. 65, 862 [1932].

Gemischen „Bornylbromid-Isobornylbromid“ infolge ihrer starken Klebrigkeit etwas umständlich. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Lösungsmittel mit einem schmalen Nickelspatel als eine 1 mm dünne Schicht aus dem Aufbewahrungs-Gefäß herauszusteichen und das Solvens auf dem Spatel mit einem Federmesser in Würfel zu zerschneiden. Bei dieser Korngröße des Solvens gelang es nun verhältnismäßig leicht, das Füllen der Schmelzröhrchen vorzunehmen.

100 Mol-% Bornylchlorid und 0 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 131.2°						Mittelwert für E:
0.792 mg	Naphthalin	.... in	10.316 mg	Lösgsm.:	$\Delta = 27.6^{\circ}$ , E = 46.04	
0.721 „	Methyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	10.271 „	„	$\Delta = 21.0^{\circ}$ , E = 47.29	
0.689 „	Äthyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	9.600 „	„	$\Delta = 19.2^{\circ}$ , E = 46.00	45.48
0.714 „	Azobenzol	..... „	10.748 „	„	$\Delta = 17.0^{\circ}$ , E = 46.60	
91.78 Mol-% Bornylchlorid und 8.22 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 126.4°						
0.564 mg	Naphthalin	..... in	9.694 mg	Lösgsm.:	$\Delta = 22.0^{\circ}$ , E = 48.42	
0.621 „	Methyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	9.023 „	„	$\Delta = 20.7^{\circ}$ , E = 47.55	
0.860 „	Äthyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	12.150 „	„	$\Delta = 20.1^{\circ}$ , E = 48.87	48.27
0.670 „	Azobenzol	..... „	10.143 „	„	$\Delta = 17.5^{\circ}$ , E = 48.24	
83.45 Mol-% Bornylchlorid und 16.55 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 123.0°						
0.755 mg	Naphthalin	..... in	12.694 mg	Lösgsm.:	$\Delta = 22.9^{\circ}$ , E = 49.31	
0.805 „	Methyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	12.011 „	„	$\Delta = 21.0^{\circ}$ , E = 49.53	
0.616 „	Äthyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	9.426 „	„	$\Delta = 19.1^{\circ}$ , E = 50.29	50.04
0.737 „	Azobenzol	..... „	11.940 „	„	$\Delta = 17.3^{\circ}$ , E = 51.04	
74.58 Mol-% Bornylchlorid und 25.42 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 120.0°						
0.493 mg	Naphthalin	..... in	7.798 mg	Lösgsm.:	$\Delta = 25.7^{\circ}$ , E = 52.06	
0.721 „	Methyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	11.286 „	„	$\Delta = 20.7^{\circ}$ , E = 51.22	
0.602 „	Äthyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	10.594 „	„	$\Delta = 17.3^{\circ}$ , E = 52.39	51.99
0.691 „	Azobenzol	..... „	8.409 „	„	$\Delta = 23.6^{\circ}$ , E = 52.30	
65.29 Mol-% Bornylchlorid und 34.71 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 116.5°						
0.600 mg	Naphthalin	..... in	11.787 mg	Lösgsm.:	$\Delta = 21.5^{\circ}$ , E = 54.08	
0.777 „	Methyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	11.416 „	„	$\Delta = 23.0^{\circ}$ , E = 53.42	
0.816 „	Äthyl - $\beta$ - naphthyl-äther	.... „	10.883 „	„	$\Delta = 23.4^{\circ}$ , E = 53.71	53.89
0.747 „	Azobenzol	..... „	11.672 „	„	$\Delta = 19.1^{\circ}$ , E = 54.34	

55.98 Mol-% Bornylchlorid und 44.02 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 112.8°						Mittelwert für E:
0.714 mg	Naphthalin	..... in	12.903 mg	Lösungsm.: $\Delta = 23.8^{\circ}$ , E = 55.08		
0.788 „	Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	10.816 „	„ $\Delta = 25.5^{\circ}$ , E = 55.33		
0.720 „	Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	12.480 „	„ $\Delta = 18.8^{\circ}$ , E = 56.08		55.42
0.728 „	Azobenzol	..... „	9.347 „	„ $\Delta = 23.6^{\circ}$ , E = 55.18		
45.67 Mol-% Bornylchlorid und 54.33 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 108.5°						
0.539 mg	Naphthalin	..... in	10.311 mg	Lösungsm.: $\Delta = 23.7^{\circ}$ , E = 58.06		
0.632 „	Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	9.881 „	„ $\Delta = 23.2^{\circ}$ , E = 57.33		
0.855 „	Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	10.928 „	„ $\Delta = 26.1^{\circ}$ , E = 57.41		57.51
0.711 „	Azobenzol	..... „	9.762 „	„ $\Delta = 22.9^{\circ}$ , E = 57.26		
34.98 Mol-% Bornylchlorid und 65.02 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 104.0°						
0.642 mg	Naphthalin	..... in	11.981 mg	Lösungsm.: $\Delta = 25.1^{\circ}$ , E = 59.98		
0.642 „	Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	11.175 „	„ $\Delta = 21.9^{\circ}$ , E = 60.26		
0.677 „	Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	10.002 „	„ $\Delta = 23.7^{\circ}$ , E = 60.25		60.32
0.648 „	Azobenzol	..... „	9.208 „	„ $\Delta = 23.5^{\circ}$ , E = 60.81		
23.72 Mol-% Bornylchlorid und 76.28 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 99.0°						
0.468 mg	Naphthalin	..... in	8.466 mg	Lösungsm.: $\Delta = 27.1^{\circ}$ , E = 62.78		
0.705 „	Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	10.420 „	„ $\Delta = 27.8^{\circ}$ , E = 64.95		
0.731 „	Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	11.207 „	„ $\Delta = 24.0^{\circ}$ , E = 63.32		63.44
0.630 „	Azobenzol	..... „	8.409 „	„ $\Delta = 25.8^{\circ}$ , E = 62.71		
12.49 Mol-% Bornylchlorid und 87.51 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 94.5°						
0.609 mg	Naphthalin	..... in	13.252 mg	Lösungsm.: $\Delta = 24.1^{\circ}$ , E = 67.16		
0.625 „	Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	10.012 „	„ $\Delta = 26.2^{\circ}$ , E = 66.35		
0.817 „	Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther	..... „	13.784 „	„ $\Delta = 22.5^{\circ}$ , E = 65.33		66.11
0.684 „	Azobenzol	..... „	8.000 „	„ $\Delta = 30.8^{\circ}$ , E = 65.60		
0.00 Mol-% Bornylchlorid und 100 Mol-% Bornylbromid mit Schmp. 89.0°						
Mit den Testsubstanzen Naphthalin, Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther, Äthyl- $\beta$ -naphthyl-äther, Azobenzol						67.38

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, steigt die Größe der Molardepression bei Zugrundelegung der Molarprozente der beiden Lösungsmittel-Komponenten nach der einfachen Mischungsregel von der Molardepression des Bornylchlorides (46.5) bis zur Molardepression des Bornylbromides (67.4)

linear an. Wie genau bei diesem Beispiel die Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung zutrifft, soll die folgende Gegenüberstellung zeigen:

Mol-% Bornylchlorid	Mol-% Bornylbromid	E. gef.:	E. ber.:
100.00%	0.00%	46.48	46.48
91.78%	8.22%	48.27	48.19
83.45%	16.55%	50.04	49.94
74.58%	25.42%	51.99	51.80
65.29%	34.71%	53.89	53.74
55.98%	44.02%	55.42	55.68
45.67%	54.33%	57.51	57.84
34.98%	65.02%	60.32	60.07
23.72%	76.28%	63.44	62.42
12.49%	87.51%	66.11	64.77
0.00%	100.00%	67.38	67.38

Nun ist die Frage zu beantworten, ob auch in stark verdünnten Lösungen dieselbe Gesetzmäßigkeit, nämlich strenge Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei den Lösungsmittel-Gemischen, vorliegt oder nicht. Untersucht wurden die beiden reinen Stoffe, sowie die Lösungsmittel-Gemische „45.7 Mol-% Bornylchlorid + 54.3 Mol-% Bornylbromid“ und „74.6 Mol-% Bornylchlorid + 25.4 Mol-% Bornylbromid“. Mit den früher erwähnten Testsubstanzen wurden 16 Bestimmungen der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung in stärker verdünnten Lösungen durchgeführt. Die Untersuchung ergab nun, daß die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen der beiden reinen Lösungsmittel-Komponenten, sowie ihrer Mischungen bei stärker verdünnten Lösungen größer werden, jedoch im gleichen Verhältnisse. Auf unendliche Verdünnung hin extrapoliert, steigen die Werte der Molardepressionen um das 1.09—1.12-fache ihres ursprünglichen Wertes an. Die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für die Lösungsmittel-Gemische „Bornylchlorid-Bornylbromid“ in Abhängigkeit vom molarprozentuellen Mischungs-Verhältnisse der beiden Lösungsmittel-Komponenten liegen also auch bei stark verdünnten Lösungen in einer Geraden, die affin zur ursprünglichen Geraden ist.

Die Additivität der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei Lösungsmittel-Gemischen ist also auch bei stark verdünnten Lösungen gegeben und scheint ein weiteres, wichtiges Kriterium für das Vorliegen isomorpher Mischungen zu bilden.

Während sonst bei der praktischen Durchführung genauer Molekulargewichts-Bestimmungen nach der kryoskopischen Methode für die Reinheit der Lösungsmittel besonders Sorge zu tragen ist, konnte ich bereits in mehreren Fällen feststellen, daß Lösungsmittel aus der bicyclischen hydro-aromatischen Gruppe auch dann untereinander gut übereinstimmende Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung geben, wenn die betreffenden Lösungsmittel infolge ihrer oft stark abweichenden Schmelzpunkte durch fremde Beimengung als verunreinigt anzusehen sind. In allen diesen Fällen scheinen auch hier die Verunreinigungen mit dem Hauptbestandteil des Lösungsmittels isomorph zu sein. Im nachstehenden sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Bornylchlorid wiedergegeben, das als Rohprodukt bei der Darstellung mit den Schmp. 124.5<sup>0</sup> und 116.7<sup>0</sup> zu erhalten war:

Bornylchlorid mit Schmp. 124.2° als Lösungsmittel:

0.502 mg	Naphthalin . . . . .	in 10.008 mg	Lösngsm.: $\Delta = 18.4^\circ$ , $E = 46.97$
0.787 „	Äthyl - $\beta$ - naph-		
	thyl-äther . . . . „	11.394 „ „	$\Delta = 18.9^\circ$ , $E = 47.09$
0.510 „	Methyl - $\beta$ - naph-		
	thyl-äther . . . . „	10.676 „ „	$\Delta = 14.2^\circ$ , $E = 46.99$
0.702 „	Azobenzol . . . . .	10.636 „ „	$\Delta = 17.4^\circ$ , $E = 48.01$

Bornylchlorid mit Schmp. 116.7° als Lösungsmittel:

0.519 mg	Naphthalin . . . . .	in 9.123 mg	Lösngsm.: $\Delta = 20.6^\circ$ , $E = 46.37$
0.642 „	Methyl - $\beta$ - naph-		
	thyl-äther . . . . „	9.812 „ „	$\Delta = 19.5^\circ$ , $E = 47.11$

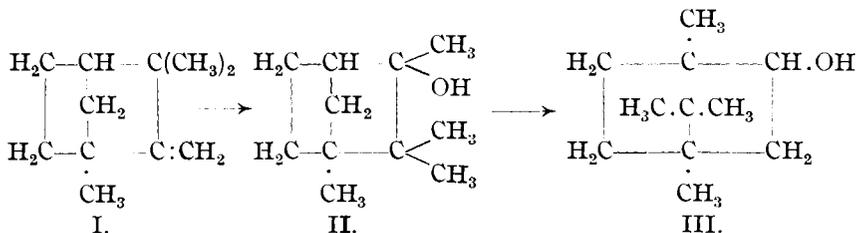
Die Beschreibung weiterer Lösungsmittel-Gemische, die für die praktische Anwendung von Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung eine gewisse Bedeutung erlangen werden, erfolgt in nächster Zeit.

### 107. S. S. Nametkin und A. I. Schawrigin:

#### Der tertiäre Propyl-bornylalkohol und seine Umwandlungen.

[Aus d. Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts, z. Z. II. Universität, Moskau.]  
(Eingegangen am 22. Februar 1933.)

Untersuchungen in unserem Laboratorium haben gezeigt, daß der Übergang von Kohlenwasserstoffen des Camphen-Typus zu Alkoholen vom Typus des Isoborneols, und umgekehrt, nicht immer nur der Camphen-Umlagerung I. Art oder Wagnerschen Umlagerung entsprechen muß, vielmehr kann dabei auch eine Isomerisation anderer Art stattfinden: die Camphen-Umlagerung II. Art. Beim Übergang des  $\alpha$ -Methylcamphens (I) in 4-Methylisoborneol (III) kann diese letztere Umlagerung durch das folgende Schema ausgedrückt werden:



Eine ähnliche Umlagerung erleidet auch das  $\alpha$ -Phenylcamphen bei seinem Übergang in 4-Phenylisoborneol<sup>2)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht, einen neuen Homologie-Fall auf dem Gebiete der Camphergruppe, den des 4-Propylcamphers, eingehender zu untersuchen. Als Ausgangsmaterial diente uns der noch nicht beschriebene *tert.* Propyl-bornylalkohol. Ein Versuch, diesen Alkohol

1) S. Nametkin u. L. Brüssoff, A. 459, 144 [1927].

2) S. Nametkin, A. Kitschkin u. D. Kursanow, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 144 [1930].