

Die bei diesem Esterifizierungsversuch zurückgewonnene Säure schmolz etwas tiefer als das ursprüngliche Produkt. Man kochte sie mit Wasser aus, um eine etwa vorhandene kleine Beimengung der in Wasser leichter löslichen, isomeren 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol-3-carbonsäure auszuziehen, jedoch gingen nur so geringe Mengen in das Wasser hinein, daß eine Identifizierung des Eindampfungs-Rückstandes nicht möglich war.

Marburg, Chemisches Institut.

347. Josef Pirsch: Organische Verbindungen mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen.

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

(Eingegangen am 11. Oktober 1933.)

In einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ konnten zahlreiche Verbindungen mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen von mir aufgefunden werden. Diese Verbindungen, die alle der bicyclisch aufgebauten hydro-aromatischen Körpergruppe angehören, haben das Merkmal gemeinsam, daß ihr Molekül-Bau in räumlicher Anordnung nach allen drei Raum-Richtungen fast gleich stark entwickelt ist. Im Gegensatz zu den übrigen organischen Verbindungen nähern sich Brückenring-Systeme vom Campher-Typus stereo-formal am stärksten der Kugelform, besitzen also die relativ geringste Oberfläche. Es ist daher nicht von der Hand zu weisen, daß gerade dieser Umstand eine geringere Kontakt-Möglichkeit der Moleküle untereinander bewirkt, während mehr flächen-förmig oder gar faden-förmig gebaute Moleküle einer stärkeren gegenseitigen Beeinflussung ausgesetzt sind. Es wird daher bei kugelig geformten Molekülen die Energie-Zufuhr zum Lösen der raum-gerichteten Molekül-Verbände gering, also die Schmelzwärme klein sein.

Weiter wird bei den bicyclisch hydro-aromatischen Verbindungen der Umstand zu berücksichtigen sein, daß diese Verbindungen mehr oder minder starre Moleküle darstellen. Erregte Zustände, wie diese etwa als durch Wärme-Bewegungen ausgelöste Drehungen und Schwankungen um die C-C-Achse bei Verbindungen mit normaler Kette denkbar sind, werden bei bicyclischen Systemen kaum in Erscheinung treten. Die Wärme-Zufuhr im Stadium des Schmelzens würde also auch nicht teilweise zu der vorhin erwähnten Zustands-Erregung verbraucht werden, weshalb die Schmelzwärme um diesen Betrag kleiner ausfallen könnte. Doch scheint die Starrheit der bicyclisch hydro-aromatischen Moleküle in dieser Hinsicht kaum zum Ausdruck zu kommen. Hierfür spricht vorläufig die Tatsache, daß der bicyclische Kohlenwasserstoff Camphen keine Verminderung der spez. Wärme (flüssig) aufweist, wie sie aus dessen starrem Molekül-Bau zu folgern wäre. Für Camphen konnte ich folgende spez. Wärme feststellen:

$$C_{\text{fest}} (15-33^\circ) = 0.374^2), \quad C_{\text{flüssig}} (76-98^\circ) = 0.412.$$

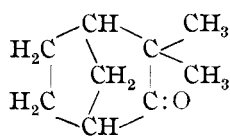
Schließlich kann die Spannung, die bei Verbindungen vom Typus des Camphans sehr groß ist, für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedri-

¹⁾ Pirsch, B. **65**, 1227, 1839 [1932], **66**, 349, 815 [1933].

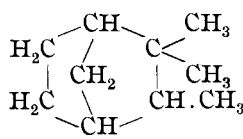
²⁾ W. A. Roth fand für festes Camphen zwischen 22—48° die spezif. Wärme mit $C = 0.38$.

gung von Einfluß sein. Darüber werde ich erst in einigen Monaten eine endgültige Entscheidung treffen können. Für eine Erhöhung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung scheint die Spannung verantwortlich zu sein. In dem in dieser Arbeit erwähnten Beispiel hat Camphan die Molardepression $E = 29.5$; durch den Hinzutritt einer Drei-Ring-Bildung im Tricyclen steigt die Molardepression für letztere Verbindung auf $E = 35.9$ an. Noch stärker macht sich der denkbare Spannungs-Einfluß geltend, wenn man aus den gefundenen Molardepressionen die Schmelzwärmen berechnet: für Camphan $\omega = 12.26$, für Tricyclen $\omega = 6.35$.

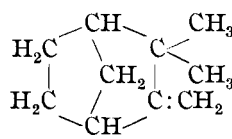
Die nun im folgenden beschriebenen Lösungsmittel für Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung lassen sich zwanglos als weiterer Beitrag für die vorher gegebenen Darlegungen anführen. Dabei zeigen bemerkenswerterweise Verbindungen, die sich strukturell vom Camphan ableiten, Molardepressionen, die ungefähr um das anderthalbfache höher sind als jene vom Typus des Camphers.



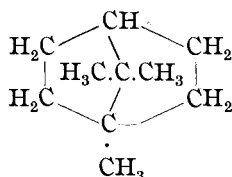
Camphenilon



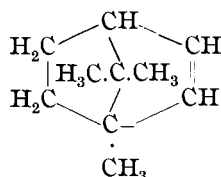
Iso-camphan



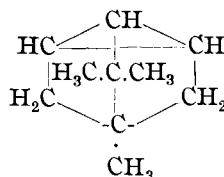
Camphen



Camphan



Bornylen



Tricyclen

Besonders das Lösungsmittel Camphenilon wird für kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen eine große praktische Bedeutung beanspruchen können. Die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung von Camphenilon ist überaus groß, sie beträgt $E = 64.0$. Diese Verbindung wird durch Oxydation von Camphen mittels Stickstofftrioxyds gewonnen³⁾ und läßt sich durch Umkrystallisieren ihres Semicarbazons reinigen. Von besonderer Reinheit ist das Camphenilon aus Nitro-camphen⁴⁾ durch alkalische Verseifung zu erhalten. Als Keton wird dieses Lösungsmittel zur kryoskopischen Untersuchung auch bei solchen Verbindungen Verwendung finden, die mehr oder weniger assoziiert auftreten können, wie Alkohole, Ketone und Säuren. Angenehm ist auch, daß Camphenilon den tiefen Schmp. 38° besitzt, so daß auch temperatur-empfindliche Substanzen in sehr geringer Menge (0.5—0.9 mg) auf ihr Molekulargewicht untersucht werden können.

Wie die Beobachtungen ergaben, erfolgt die Krystallisation aus der Schmelze schon bei sehr geringer Unterkühlung, wobei sofort die ganze Schmelze von einem so feinmaschigen Krystallnetz durchsetzt wird, daß

³⁾ Blaise u. Blanc, Bull. Soc. chim. France [3] **23**, 164 [1900].

⁴⁾ Lipp, A. **382**, 296, **399**, 249.

dieses wie eine Mattscheibe erscheint und bei folgendem Schmelzen sich wie ein Nebel in Schwebel auflöst.

Im nachstehenden sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Camphenilol wiedergegeben, wie sie aus der Formel $E = M.L/S.1/1000$ zu errechnen sind:

	in mg Lösungsmittel	Δ	E
0.713 mg Veratrumaldehyd	13.19	20.6 ⁰	63.29
0.653 „ Trional	10.04	17.2 ⁰	64.07
0.753 „ Triphenyl-carbinol	14.98	12.5 ⁰	64.70
0.660 „ <i>p</i> -Nitro-benzylcyanid	12.24	20.8 ⁰	62.51
0.703 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	11.86	22.8 ⁰	64.45
0.825 „ Azobenzol	12.86	22.2 ⁰	63.02
0.723 „ Methyl- β -naphthyl-äther	12.30	23.6 ⁰	63.47
0.630 „ Dibenzyl	12.60	17.7 ⁰	64.46
0.445 „ Piperonal	8.85	21.8 ⁰	65.05
0.684 „ Diphenylamin	12.70	22.0 ⁰	66.19
0.514 „ Naphthalin	11.71	22.2 ⁰	64.77
0.658 „ Äthan-tetracarbonsäure-äthylester ⁵⁾ .	8.52	15.8 ⁰	65.10

Zum gleichen Typus wie das Camphenilol gehört der Kohlenwasserstoff Iso-camphan. Ich erhielt diese Verbindung durch katalytische Hydrierung unter Anwendung von 0.4 g 5-proz. Palladium-Bariumsulfat aus 20 g Camphen in absolut-alkohol. Lösung⁶⁾ (Schmp. 65⁰). Iso-camphan hat eine molare Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 44.5$ und besitzt von allen bisher bekannten Kohlenwasserstoffen die höchste Molardepression (Benzol = 5.1).

	in mg Lösungsmittel	Δ	E
0.601 mg Naphthalin	11.60	17.9 ⁰	44.25
0.813 „ Azobenzol	10.14	19.9 ⁰	45.19
0.655 „ Methyl- β -naphthyl-äther	10.40	17.7 ⁰	44.45
0.801 „ Dibenzyl	12.00	16.3 ⁰	44.47
0.812 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	11.60	18.0 ⁰	44.25

Auffallend ist die starke Erhöhung der Molardepression durch die Wasserstoff-Anlagerung an die Lücken-Bindung des Camphens. Während für Camphen die Molardepression $E = 31.0$ ⁷⁾ beträgt, erhöht sie sich beim hydrierten Camphen, beim Iso-camphan, auf $E = 44.5$. Es scheint hier die Aufhebung der semi-cyclischen Doppelbindung für den starken Anstieg der Molardepression maßgebend zu sein, da die Absättigung einer Doppelbindung, die sich im Ring befindet, sogar eine geringe Verminderung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bewirken kann, wie das Beispiel Bornylen \rightarrow Camphan lehrt. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff Bornylen hat die Molardepression $E = 33.5$, während die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung durch Hydrierung auf 29.5 im Camphan heruntersinkt.

Im Anschluß sind drei weitere Kohlenwasserstoffe beschrieben, die alle strukturell der Camphan-Gruppe angehören. Sie sind ebenso wie die übrigen

⁵⁾ Dieselbe Verbindung ergab bei der Molekulargewichts-Bestimmung mit Campher als Lösungsmittel Werte von 213, 236, statt ber. 318 (Pirsch, B. 61, 35 [1928]).

⁶⁾ Lipp, A. 382, 271: aus 50 g Camphen mit 5 g Platinmohr hydriert. A. Skita u. W. A. Meyer, B. 45, 3583 [1912].

⁷⁾ Pirsch, B. 65, 863 [1932]. Für die Reinheit des käuflichen Camphens ist neben dem Schmelzpunkt (49—51⁰) die vollständige Hydrierbarkeit maßgebend.

Vertreter dieser Verbindungen durch hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen ausgezeichnet.

Tricyclen wurde nach den Angaben von Hans Meerwein und van Emster⁸⁾ durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf Campher-Hydrason in einer glatt verlaufenden Reaktion gewonnen (Schmp. 66°). Die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung konnte mit $E = 35.9$ bestimmt werden.

	in mg Lösungsmittel	Δ	E
0.793 mg Naphthalin	10.60	20.8 ⁰	35.61
0.725 „ Methyl- β -naphthyl-äther	10.39	16.2 ⁰	36.70
0.927 „ Azobenzol	10.99	17.0 ⁰	36.70
0.724 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	9.47	16.2 ⁰	36.46
0.779 „ Dibenzyl	11.36	13.5 ⁰	35.87
0.771 „ Diphenylamin	10.93	14.2 ⁰	34.05
0.854 „ Äthan-tetracarbonsäure-äthylester ..	9.71	9.3 ⁰	33.6

Bornylen, dargestellt durch Erhitzen von Bornylchlorid mit 10-proz. Kaliumamylat-Lösung und gereinigt nach der Vorschrift von Hans Meerwein⁹⁾, hat die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 33.5$:

	in mg Lösungsmittel	Δ	E
0.854 mg Azobenzol	12.34	13.7 ⁰	33.42
0.961 „ Naphthalin	11.62	21.3 ⁰	33.00
0.787 „ Methyl- β -naphthyl-äther	12.23	13.5 ⁰	33.16
0.921 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	14.05	13.1 ⁰	34.40
0.766 „ Dibenzyl	11.98	11.9 ⁰	33.90

Für Camphan (erhalten durch Zerlegung der Grignard-Verbindung von Bornylchlorid¹⁰⁾, Schmp. 154°) konnte die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 29.5$ gefunden werden:

	in mg Lösungsmittel	Δ	E
0.664 mg Methyl- β -naphthyl-äther	8.55	14.4 ⁰	29.30
0.609 „ Naphthalin	9.29	16.9 ⁰	29.19
0.712 „ Äthyl- β -naphthyl-äther	9.40	13.3 ⁰	30.21
0.724 „ Azobenzol	8.61	13.5 ⁰	29.24
0.781 „ Dibenzyl	10.26	12.1 ⁰	28.95
0.708 „ Diphenylamin	10.35	12.0 ⁰	29.67

⁸⁾ Meerwein u. van Emster, B. **53**, 1816 [1920].

⁹⁾ Hans Meerwein, Journ. prakt. Chem. [2] **113**, 9.

¹⁰⁾ Albert Hesse, B. **39**, 1131 [1906].