

2) Wird  $\beta$ -5-Oxy-camphan-5-carbonsäure genau so wie die  $\alpha$ -Verbindung mit Chromsäure oxydiert, so wird quantitativ *d*-Epicampher vom Schmp. 183<sup>0</sup> erhalten.

0.1120 g Sbst., in absol. Alkohol zu 10 ccu gelöst:  $\alpha = +0.54^0$  (1-dm-Rohr, 22<sup>0</sup>);  $[\alpha]_D^{22} = +48.2^0$ .

Das Semicarbazon schmolz bei 235—236<sup>0</sup>, ebenso wie eine Mischprobe mit dem Derivat der  $\alpha$ -Verbindung.

### 384. Endre Berner: Zur Frage des kryoskopischen Verhaltens von Alkohol in wäßriger Lösung.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim.]

(Eingegangen am 13. November 1933.)

I. Im September-Heft dieser Berichte hat H. Pringsheim, diesmal zusammen mit A. Beiser<sup>1)</sup>, aufs neue die Richtigkeit meiner Angaben über die Kryoskopie künstlich mit Alkohol versetzter Inulin-Lösungen bestritten, und zwar mit derselben Begründung wie im vorigen Jahr Pringsheim und Weiß<sup>2)</sup>, nämlich, daß nach ihren Messungen Alkohol in verdünnter wäßriger Lösung ein falsches Molekulargewicht ergibt. In meiner Antwort<sup>3)</sup> an Pringsheim und Weiß wies ich auf die Ergebnisse einer Reihe anerkannter Forscher hin, die in Landolt-Börnsteins physikalisch-chemischen Tabellen zusammengestellt sind, und die zeigen, daß etwaige Abweichungen in dem kryoskopischen Verhalten des Alkohols zu klein sind, um meine Berechnungen nennenswert zu beeinflussen. Hierzu bemerken nun Beiser und Pringsheim, daß es sich bei diesen Angaben meist um sehr viel höhere Alkoholkonzentrationen handelt, und daß bei der in Frage kommenden Verdünnung fraglos Unstimmigkeiten auftreten. Bezüglich der ersten Bemerkung mache ich darauf aufmerksam, daß bei mehreren der betreffenden Angaben die Alkohol-Konzentration von derselben Größe wie die von mir benutzte ist, und verweise im übrigen auf das, was über den Einfluß der Konzentration weiter unten angeführt ist. Schon Raoult<sup>4)</sup> soll auf eine solche Unstimmigkeit hingewiesen haben. Aus der Original-Mitteilung geht aber hervor, daß Raoult experimentell nicht eine Änderung der molekularen Depression bei zunehmender Verdünnung nachgewiesen hat. Er fand im Gegenteil bei den von ihm untersuchten Konzentrationen (5.0—0.15 g Alkohol auf 100 g Wasser) stets denselben Wert 1.83, der nur um 1.6 % kleiner ist als der von van't Hoff berechnete Wert 1.86. Seine Bemerkung über eine Abnahme der Depression in äußerst verdünnten Lösungen spielt nur auf eine theoretische Überlegung an, die experimentell nicht geprüft wurde.

Beiser und Pringsheim weisen auch auf die Untersuchungen von E. H. Loomis<sup>5)</sup> hin. Sein Wert für die von Alkohol hervorgerufene molekulare Gefrierpunkts-Depression des Wassers 1.84 weicht, wie man sieht, noch weniger von dem berechneten Werte ab als der von Raoult. Schließlich erwähnen Beiser und Pringsheim, daß H. Hausrath<sup>6)</sup> für alkohol. Lösungen der

1) B. **66**, 1296 [1933].      2) B. **65**, 1807 [1932].      3) B. **66**, 397 [1933].

4) Ztschr. physikal. Chem. **27**, 657 [1898].

5) Ztschr. physikal. Chem. **32**, 603 [1900].

6) Ann. Physik [4] **9**, 543 [1902].

Konzentrationen 0.037, 0.074 und 0.160 % anstatt 1.86 die Werte 1.68, 1.67 und 1.74 ermittelten. Bezüglich dieser Resultate glaube ich, daß es genügt zu zitieren, was K. Jellinek in seinem Lehrbuch der Physikalischen Chemie bemerkt<sup>7)</sup>: „Die Messungen Hausraths<sup>6)</sup> an wäßrigen Lösungen von Äthylalkohol sind zum Unterschied von denjenigen von Loomis und Raoult vielleicht entweder durch analytische Fehler oder Verdunsten von Alkohol völlig entstellt.“

Offenbar um die Frage nach dem kryoskopischen Verhalten des Alkohols in verdünnter wäßriger Lösung endgültig zu entscheiden, führen Beiser und Pringsheim folgende eigenen Messungen an:

molar	%	Molekular. Gefrierpkts.-Depress.
0.027	0.13	2.55
0.011	0.053	3.10
0.011	0.053	2.23
0.17	0.80	1.95

Der Vergleich dieser Ergebnisse mit den sorgfältigen Untersuchungen älterer Forscher muß den Eindruck erwecken, daß die allein stehenden Resultate von Beiser und Pringsheim nur durch erhebliche Versuchsfehler bedingt sein können.

Nach dem heutigen Stand der physikalischen Chemie herrscht — trotz der Einwände Pringsheims — kein Zweifel an der Gültigkeit der van't Hoff'schen Theorie für wäßrige Lösungen von Nicht-elektrolyten, wie Alkohol und Zucker. Sowohl die theoretische Behandlung, als auch die experimentelle Prüfung lehrt, daß die Proportionalität zwischen Gefrierpunkts-Erniedrigung und Konzentration gerade bei den verdünntesten Lösungen am vollständigsten gilt. Die Anwendung des Additivitäts-Prinzips bei kryoskopischen Messungen setzt voraus, daß auch das Gesetz von Dalton für Lösungen gültig ist. M. Wildermann<sup>8)</sup> hat gezeigt, daß dies der Fall ist: er fand in der Tat, daß die Gefrierpunkts-Erniedrigung von wäßrigen Lösungen, welche gleichzeitig zwei Nicht-elektrolyte enthielten, sich additiv aus denen der beiden gelösten Stoffe zusammensetzte.

Die Berechtigung meiner Anwendung des Additivitäts-Prinzips bei der Untersuchung der durch Alkohol und ähnliche Stoffe verunreinigten Kohlenhydrate kann also nur davon abhängen, ob ich experimentell die Gefrierpunkts-Erniedrigungen richtig ermittle. Daß dies der Fall ist, bestätigen einige neue kryoskopische Versuche, die mit reinen Substanzen ausgeführt und im experimentellen Teil näher beschrieben sind. Für Alkohol fand ich folgende Werte der molekularen Gefrierpunkts-Depression:

g Alkohol in 100 g Wasser	$\Delta$	molekular. Gefrierpkts.-Depress.
0.0615	0.025 <sup>0</sup>	1.87
0.1042	0.043 <sup>0</sup>	1.90
0.5239	0.210 <sup>0</sup>	1.85

<sup>7)</sup> K. Jellinek, Lehrbuch d. Physikal. Chemie, 2. Aufl. [1928], Bd. II, S. 833, Note 2.

<sup>8)</sup> K. Jellinek, Lehrbuch d. physikal. Chemie, 2. Aufl. [1928], Bd. II, S. 835.

Bei einem anderen Versuch waren gleichzeitig Inulin und Alkohol in der Lösung anwesend: Eine 2.5-proz. Lösung von Inulin und eine 0.5-proz. von Alkohol in Wasser wurden bereitet. Zuerst wurden 5 ml der Alkohol-Lösung mit 20 ml Wasser, dann 20 ml der Inulin-Lösung mit 5 ml Wasser verdünnt und für beide der Gefrierpunkt bestimmt. Zuletzt wurden 5 ml Alkohol-Lösung und 20 ml Inulin-Lösung gemischt und die Gefrierpunkts-Erniedrigung gegenüber Wasser bestimmt:

Alkohol-Lösung .....	0.043°
Inulin-Lösung .....	0.010°
Alkohol-Inulin-Lösung .....	0.052°

II. In der erwähnten Abhandlung sprechen Beiser und Pringsheim die Meinung aus, daß die Ermittlung der Molekulargröße von Kohlenhydraten aus dem Lösungs-Zustand, ungeachtet der Verfeinerung der Apparatur und der Genauigkeit der Messungen, in Anbetracht der Unklarheiten über den Lösungs-Zustand bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen auf sehr schwachen Füßen stehe. Diese bemerkenswerte Schlußfolgerung stützt sich auf einige von Beiser und Pringsheim selbst ausgeführte ebullioskopische Messungen an verdünnten wässrigen Lösungen von  $\alpha$ -Methyl-glucosid und Rohrzucker, die statt einer Siedepunkts-Erhöhung einen Abfall des Siedepunktes ergaben. Diese Resultate, die den Verfassern zu der Annahme eines kolloidalen Lösungs-Zustandes bei erhöhter Temperatur Veranlassung gegeben haben, sind aber leider falsch. Reines  $\alpha$ -Methyl-glucosid und reiner Rohrzucker verhalten sich bei ebullioskopischen Messungen auch in verdünntesten Lösungen normal. Die Resultate einiger im experimentellen Teil angeführten Versuche stehen auch, wie zu erwarten, innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen in völliger Übereinstimmung mit der van't Hoff'schen Theorie.

### Beschreibung der Versuche.

#### Kryoskopische Versuche.

Das in  $\frac{1}{100}^{\circ}$  geteilte Thermometer wurde vor einigen Jahren nach speziellen Anforderungen von Dr. Siebert und Kühn in Kassel hergestellt. Es besitzt gegenüber den gewöhnlichen Thermometern den Vorteil, daß dasselbe Capillarrohr ununterbrochen vom Skala-Bereich bis nahe an die Kugel geht. Dadurch wird die durch Zusammenschmelzen zweier Capillaren unvermeidliche Erweiterung vermieden, die als sekundäre Thermometer-Kugel wirkt. Das Thermometer wurde unter Verwendung von Harnstoff kalibriert. Harnstoff ruft nach allen früheren Untersuchungen bei den verschiedensten Konzentrationen in Wasser dieselbe molekulare Depression (1.85) hervor. Mittels reinen Harnstoffs stellte ich im ganzen 8 Lösungen her und bestimmte deren Gefrierpunkt gegenüber dem des reinen Wassers. Aus den berechneten und gefundenen Depressionen ließ sich nun der Gradwert des Thermometers für die 8 Beobachtungen des Gefrierpunktes ermitteln. Diese Werte, in ein Koordinaten-System eingetragen, ergaben die gewünschte Kurve für die Kaliber-Variationen (die Ungleichmäßigkeit der Teilung der Skala war zuvor durch genaue Ausmessung eliminiert). Als Kontrolle wurde zuletzt mittels der aus dieser Kurve entnommenen Werte für jeden Versuch die molekulare Depression berechnet:

Präparat	g Harnstoff in 100 g Wasser	$\Delta$	molekulare Gefrierpkts-Depress.
„Kahlbaum“.....	1.6317	0.5025 <sup>0</sup>	1.85
„ „ .....	0.8208	0.2530 <sup>0</sup>	1.85
Mercks puriss. ....	0.4579	0.1410 <sup>0</sup>	1.85
„Kahlbaum“.....	0.3249	0.0995 <sup>0</sup>	1.84
„ „ .....	0.3227	0.0985 <sup>0</sup>	1.83
Mercks puriss. ....	0.1543	0.0475 <sup>0</sup>	1.85
„ „ „ .....	0.1453	0.0445 <sup>0</sup>	1.84
„Kahlbaum“.....	0.1247	0.0385 <sup>0</sup>	1.85

Die Bereitung der Alkohol-Lösungen geschah wie folgt: Wasserfreier Alkohol wurde zur Entfernung von Aldehyd 1 Tag am Rückfluß unter Durchleiten von Wasserstoff im schwachen Sieden gehalten; dann wurde mittels eines Birektifikators fraktioniert und die mittlere Fraktion weiter benutzt. Der gereinigte Alkohol wurde auf ungefähr 5 % verdünnt und das spezif. Gewicht genau bestimmt. Diese Bestimmung wurde mittels eines Sprengel-Pyknometers in der von mir<sup>9)</sup> früher beschriebenen Weise ausgeführt und ergab  $d_4^{20} = 0.98904$ . Nach den amtlichen norwegischen Tabellen<sup>10)</sup> entspricht dies spez. Gewicht einem Alkohol-Gehalt der als A bezeichneten Lösung von 51.55 g/l oder 5.212 Gew.-Proz. Die Lösung A wurde durch Wägen genau auf das 10-fache verdünnt; hierdurch wurde eine Lösung B, die 0.5212 Gew.-Proz. oder auf 100 g Wasser 0.5239 g Alkohol enthält, erhalten. Durch weiteres Verdünnen wurden noch zwei Lösungen mit 0.1042 und 0.0615 g Alkohol auf 100 g Wasser hergestellt. Die kryoskopischen Messungen an den 3 Lösungen ergaben die schon weiter oben mitgeteilten Resultate.

Für die Additivitäts-Versuche wurde, außer der Alkohol-Lösung B, eine Lösung von 2.50 g reinem Inulin in 100 g Wasser benutzt. Mittels Wassers und dieser Lösungen wurden nun 3 Lösungen bereitet, von denen die erste nur Alkohol, die zweite nur Inulin und die dritte Alkohol und Inulin enthält. Die Ermittlung der Gefrierpunkts-Depressionen ergab folgende Resultate:

Alkohol	Inulin	Wasser	$\Delta$
0.02605 g	0	25.00 g	0.043 <sup>0</sup>
0	0.500 g	25.00 g	0.010 <sup>0</sup>
0.02605 g	0.500 g	25.00 g	0.052 <sup>0</sup>

#### Ebullioskopische Versuche.

Für diese Versuche wurde ein Siedepunkts-Apparat mit elektrischer Heizung und einem in  $1/100^0$  geteilten Beckmann-Thermometer verwendet. Zur Erzielung thermischen Gleichgewichts wurde das Wasser vor jedem Versuch 1 Stde. im Sieden gehalten. Die Temperatur wurde dann jede halbe Minute abgelesen und die Siedepunkts-Erhöhung aus den Mittelwerten der 10 Ablesungen vor und nach dem Lösen bestimmt. Die Siedepunkts-Versuche wurde nur an Tagen mit stetigem Barometerdruck ausgeführt.

Das  $\alpha$ -Methyl-glucosid war durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, im Vakuum-Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet

<sup>9)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (A) **141**, 99 [1929].

<sup>10)</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., I. Ergänz.-Bd., S. 213.

(Präparat a) und nachher im Hochvakuum sublimiert (b). Auch von Rohrzucker wurden zwei Präparate benutzt: „Mercks Rohrzucker für calorimetrische Zwecke“ (c) und „Saccharose von Kahlbäum“, die noch aus verd. Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet war (d):

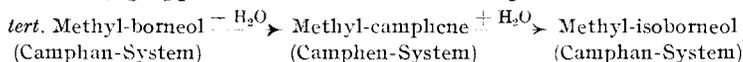
Präparat		g Sbst.	g Wasser	Konzentrat. in %	Sdp.- Erhöhung	Mol.- Gew.
$\alpha$ -Methyl-glucosid . . . . .	a	0.308	30	1.03	0.027 <sup>0</sup>	198
„ . . . . .	b	0.155	30	0.52	0.016 <sup>0</sup>	168
„ . . . . .	b	0.085	30	0.28	0.009 <sup>0</sup>	164
Rohrzucker . . . . .	d	0.313	30	1.03	0.016 <sup>0</sup>	339
„ . . . . .	c	0.200	30	0.67	0.009 <sup>0</sup>	385
„ . . . . .	e	0.161	30	0.54	0.009 <sup>0</sup>	310

### 385. Maria Bredt-Savelsberg und Joseph Buchkremer: Über den Abbau des 4-Phenyl-camphers zur Phenyl-isocamphoronsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 10. November 1933.)

Vor einiger Zeit haben wir durch Abbau des 4-Methyl-camphers zu Methyl-isocamphoronsäure<sup>2)</sup> den Beweis für die 4-Stellung der Methylgruppe in diesem Campher-Homologen erbracht und damit die von Nametkin für Methyl-campher aus den Ergebnissen der Nitrierung des Methyl-camphers gefolgerte Formel<sup>3)</sup> sichergestellt. Daß die mit Hilfe der Grignard-Reaktion zunächst in 2-Stellung des Camphan-Systems eingeführte Methylgruppe nach Ablauf dieses Kreisprozesses:



in 4-Stellung erscheint, beruht, wie Nametkin gezeigt hat<sup>4)</sup>, auf der Isomerisierung des 1-Methyl-camphens zum 4-Methyl-camphen<sup>5)</sup>.

Analog dem Methyl-campher haben J. Bredt und F. Goblet<sup>6)</sup> einen Phenyl-campher,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$ , hergestellt und ihm zunächst die Formel eines 6-Phenyl-camphers (I) erteilt und zwar auf Grund der gleichen Überlegungen, die zur Aufstellung der Formel des 6-Methyl-camphers geführt haben. Nachdem für den Methyl-campher dagegen die 4-Substitution gezeigt worden ist, liegt es nahe, die 6-Stellung der Phenylgruppe im Phenyl-campher in Zweifel zu ziehen. Nametkin<sup>7)</sup> hat daher Nitrierungsversuche mit Phenyl-camphan unternommen und auf Grund ihrer Ergebnisse die Formel I durch die Formel II eines 4-Phenyl-camphers ersetzt. Diese Formel II setzt voraus, daß die Phenylgruppe weder die Nametkinsche Umlagerung<sup>8)</sup>,

<sup>1)</sup> Die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit sind uns von der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule zur Verfügung gestellt worden. Wir danken ihr auch an dieser Stelle herzlich für ihre großzügige Hilfe.

<sup>2)</sup> B. **64**, 600 [1931].    <sup>3)</sup> A. **459**, 144 [1927].    <sup>4)</sup> l. c., S. 156.

<sup>5)</sup> vergl. die Zusammenfassung am Schluß der Arbeit.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **98**, 96 [1918].

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 144 [1930].

<sup>8)</sup> Definition dieser Umlagerung siehe Lipp u. Stutzinger, B. **65**, 243 [1932]. Houben, A. **507**, 38 Fußnote 2 [1933], schließt sich im wesentlichen dieser Definition an.