

sinkt die Lebensdauer des Radikals auf einen so kleinen Wert, daß man von dem Auftreten eines freien Radikals nicht mehr sprechen kann.

Die Zucker-Spaltung gehört grundsätzlich in dasselbe Kapitel wie die Bildung des Triphenyl-methyls aus Hexaphenyl-äthan, und der Mechanismus der Spaltung ist in beiden Fällen der gleiche: er wird von der Doppelbindungs-Regel beherrscht, d. i. von den Kopplungskräften der B-Elektronen.

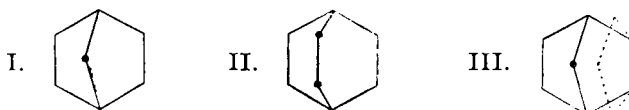
Ludwigshafen a. Rhein, Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

14. Josef Pirsch: Molare Schmelzwärmen organischer Verbindungen und ihre Abhängigkeit von der Schmelzpunktlage.

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

(Eingegangen am 3. Dezember 1934.)

In mehreren Abhandlungen¹⁾ konnte ich den Nachweis erbringen, daß die hohen Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung von Lösungsmitteln, die dem räumlichen Bau nach dem Campher-Typus angehören, in der Mehrzahl der Fälle dem Molekulargewicht der betreffenden Lösungsmittel proportional sind. Diese Gesetzmäßigkeit gilt, wie weitere Untersuchungen ergaben, ganz allgemein für Verbindungen mit dem gespannten Ringsystem Bicyclo-heptan-[1.2.2] (I.) wie mit dem ungespannten Ringssystem Bicyclo-octan-[2.2.2] (II.), sofern die Schmelzpunkts-Lage der zu vergleichenden Verbindungen ungefähr dieselbe ist.



Bei der Durchsicht und Auswertung einer größeren Untersuchungsreihe zeigte es sich nunmehr, daß die Verhältniszahl: molare Schmelzpunkts-Erniedrigung zu Molekulargewicht des betreffenden Lösungsmittels E/M für einen breiten Bereich der Schmelzpunkts-Lage (200—130°) dieselbe ist, daß aber bei Verbindungen der vorhin genannten Körperklasse mit tiefer liegenden Schmelzpunkten die Verhältniszahl E/M in stetem Ansteig einen höheren Wert annimmt.

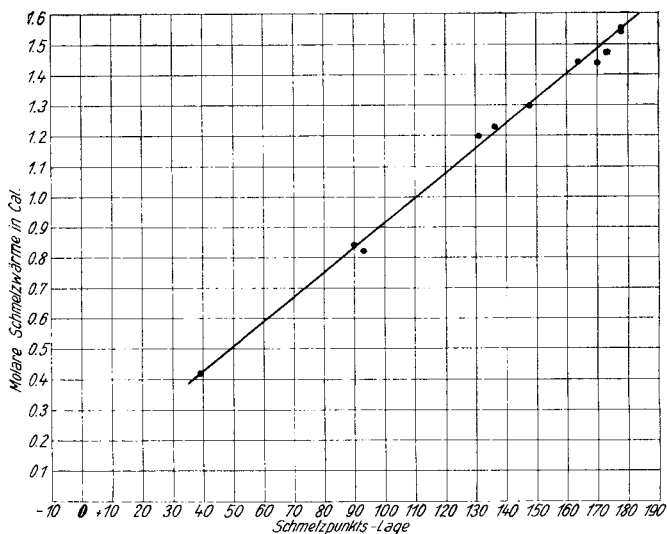
Ist diese Tatsache an und für sich schon auffällig und beachtenswert, so gestatten die Verhältnisse einen überraschend einfachen Ausdruck, wenn man die molaren Schmelzwärmen der einzelnen Verbindungen in Abhängigkeit zu ihren Schmelzpunkten bringt. In meiner letzten Arbeit (l. c.) habe ich bereits betont, daß für die Konstanz der molaren Schmelzwärmen bei Verbindungen der Bicyclo-heptan-[1.2.2]-Reihe die fast gleiche Schmelzpunkts-Lage wesentliche Voraussetzung ist. Wenn man die molaren Schmelzwärmen auch von den übrigen tiefer schmelzenden Verbindungen dieser Körperklasse berechnet, so kommt man zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Werte der molaren Schmelzwärme mit der Schmelz-

¹⁾ Pirsch, B. **65**, 1839 [1932], **66**, 815 [1933], **67**, 1303 [1934].

punkts-Lage der betreffenden Verbindungen streng linear sinken. Dieser einfachen Gesetzmäßigkeit gehorchen alle bisher untersuchten Ketone, sowie alle halogenierten Kohlenwasserstoffe vom Ringsystem Bicyclo-heptan-[1.2.2] mit sehr großer Genauigkeit.

Auch die Werte der molaren Schmelzwärme vom Verbindungs-Typus Bicyclo-octan-[2.2.2] scheinen nach den vorläufigen Ergebnissen in denselben Linienverlauf zu fallen.

Wenn man die Schmelzpunkte (in Celsius^o) auf der Abszisse und die molaren Schmelzwärmen auf der Ordinate aufträgt, zeigt die folgende graphische Darstellung klar die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit. Aufgenommen in diese sind die ersten 11 Verbindungen der Tabelle auf S. 69.



Die graphische Darstellung bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß es ganz gleichgültig ist, ob die Verbindungen Methylgruppen besitzen oder nicht, wie beim Nor-campher und 2.5-*endo*-Äthylen-cyclohexanon. Auch ist es ohne Belang, ob die Verbindung dem stark gespannten System Bicyclo-heptan-[1.2.2] oder der ungespannten Konfiguration Bicyclo-octan-[2.2.2] angehört, ein Umstand, auf den ich bereits in meiner letzten Arbeit hingewiesen habe bei der Besprechung der Frage, ob die Ring-Spannung für die Größe der molaren Schmelzwärme maßgebend ist. Weiter ist es ohne Einfluß, ob die Methylgruppen an der Methylen- oder Äthylen-Brücke sich befinden, wie dies die Beispiele Campher und Camphenilon zeigen.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe folgen in sich derselben Gesetzmäßigkeit, abgesehen von einer etwas größeren Streuung. Nur liegen die molaren Schmelzwärmen derselben höher als die der früher besprochenen Substanzen bei derselben Schmelzpunkts-Lage, so daß diese hier im Diagramm gewonnene (annähernde) Gerade nach links verschoben erscheint.

	Schmp.	Mol.-Gewicht	Molardepression ²⁾ E	Molare Schmelzwärme berechnet aus E (Cal)	
Campherchinon	199 ⁰	166.1	45.7	1.61	Pirsch, B. 66 , 815 [1933].
Caupher	178 ⁰	152.1	40.0	1.55	K. Rast, B. 55 , 1053 [1922].
2.5-endo-Äthylen-cyclohexanon	178 ⁰	124.1	32.0	1.54	Pirsch, B. 67 , 1303 [1934].
2.6-Dichlor-camphan	174 ⁰	207.0	56.2	1.47	Pirsch, B. 66 , 815 [1933].
2.6-Dibrom-camphan	170 ⁰	296.0	80.9	1.44	Pirsch, B. 65 , 862 [1932].
Bornylamin	164 ⁰	153.2	40.6	1.44	Pirsch, B. 65 , 1227 [1932].
Iso-bornylbromid	136 ⁰	217.1	58.7	1.23	Pirsch, B. 66 , 349 [1933].
Bornylchlorid	131 ⁰	172.6	46.5	1.20	Pirsch, B. 65 , 862 [1932].
Nor-campher	93 ⁰	110.1	36.6	0.82	Pirsch, B. 67 , 1303 [1934].
Bornylbromid	90 ⁰	217.1	67.4	0.84	Pirsch, B. 65 , 1839 [1932].
Camphenilol	39 ⁰	138.1	64.0	0.42	Pirsch, B. 66 , 1694 [1933].
Camphan	154 ⁰	138.1	29.5	1.69	Pirsch, B. 66 , 1694 [1933].
Bornylol	113 ⁰	136.1	33.5	1.21	Pirsch, B. 66 , 1694 [1933].
Camphen	49 ⁰	136.1	31.1	0.90	Pirsch, B. 65 , 862 [1932].
Tetrahydro- α -di-cyclo- pentadien-ol-(3)	101 ⁰	150.1	56.8	0.74	Pirsch, B. 67 , 1115 [1934].
Dihydro- α -di-cyclo- pentadienon-(3)	53 ⁰	148.1	92.0	0.34	Pirsch, B. 67 , 1115 [1934].
Tetrahydro- α -di-cyclo- pentadien	77 ⁰	136.1	35.0	0.95	Pirsch, B. 67 , 101 [1934].
Dihydro- α -di-cyclo- pentadien	50 ⁰	134.1	45.4	0.61	Pirsch, B. 67 , 101 [1934].
α -Di-cyclopentadien	32 ⁰	132.1	46.2	0.52	Pirsch, B. 67 , 101 [1934].
Borneol	204 ⁰	154.1	35.8	1.94	Pirsch, B. 65 , 862 [1932].
Tetrahydro- α -di-cyclo- pentadien-ol-(3)	85 ⁰	152.1	49.0	0.79	Pirsch, B. 67 , 1115 [1934].

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Ketonen, die dem Typus III, dem α -Di-cyclopentadien angehören. Nur ist die Gerade im Diagramm parallel nach rechts verschoben, da die molaren Schmelzwärmen der Ketone dieser Reihe kleiner sind als die der Ketone aus der Reihe Bicycloheptan-[1.2.2]. Bei den Kohlenwasserstoffen dieser Reihe tritt wieder, und sogar im selben Ausmaße wie oben, die Verschiebung dieser Geraden nach links ein.

Die sekundären Alkohole Borneol und Tetrahydro- α -di-cyclopentadien-ol-(3) zeigen eine etwas höhere molare Schmelzwärme als die korrespondierenden Ketone derselben Schmelzpunkts-Lage. Dies dürfte wohl durch einen geringen Assoziationsgrad dieser Stoffe bedingt sein.

²⁾ Bei der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung ist die Konzentration der zu lösenden Substanz 0.2—0.3 Mol in 1000 g Lösungsmittel. Auf unendliche Verdünnung hin berechnet, sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung um ungefähr 7% höher. Es gelten jedoch die in der vorliegenden Arbeit angeführten Beziehungen zwischen molarer Schmelzwärme und der Schmelzpunkts-Lage auch bei Zuerundelegung unendlicher Verdünnung mit derselben gesetzmäßigen Abhängigkeit.

Ein weiteres, sehr interessantes Ergebnis der graphischen Darstellung ist noch hervorzuheben. Für Bornylbromid und Iso-bornylbromid, die im Verhältnis von *endo*- und *exo*-Isomeren zueinander stehen, habe ich bereits vor längerer Zeit die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung mit $E = 67.4$ und $E = 58.7$ bestimmt. Es zeigen also diastereomere Verbindungen deutlich feststellbare Unterschiede in der Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung. Berechnet man aus den Molardepressionen dieser Verbindungen ihre molaren Schmelzwärmen, so erhält man für Bornylbromid 0.84 Cal, für Iso-bornylbromid 1.23 Cal, mithin einen erheblichen Unterschied in der Größe der molaren Schmelzwärme dieser Isomeren. Und gerade jetzt gehorchen beide Verbindungen der gesetzmäßigen Abhängigkeit der molaren Schmelzwärme von der Schmelzpunkts-Lage, wie ich sie für alle Halogenderivate und Ketone des Bicyclo-heptans-[1.2.2] ermittelt habe. Gerade dieses Beispiel gibt wohl am besten die interessante Wechselbeziehung zwischen der Größe der molaren Schmelzwärme und der Höhe der Schmelzpunkte wieder. Der gegenseitige Einfluß beider Stoffkonstanten ist unverkennbar.

Am Schlusse möchte ich noch besonders hervorheben, daß unter den Substanzen, die sich in den bisher aufgefundenen vier Geraden finden, sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen vertreten sind, daß also Zahl und Lage der Doppelbindung im Ringe ohne Belang für die Gesetzmäßigkeit zu sein scheint. Daraus folgt, daß die oft bei Hydrierungen zu beobachtende starke Änderung des Schmelzpunktes auch stets von einer bedeutenden Änderung der molaren Schmelzwärme begleitet sein muß. Der starke Effekt, der hinsichtlich der Lage des Schmelzpunktes und noch deutlicher bei der Größe der molaren Schmelzwärme durch die Aufhebung einer Lücken-Bindung in Erscheinung tritt, soll durch die folgende Gegenüberstellung anschaulich gemacht werden:

	Schmp.	Molare Schmelzwärmen
Tetrahydro- α -di-cyclopentadien-on-(3)	101°	0.74 Cal
Dihydro- α -di-cyclopentadien-on-(3)	53°	0.34 „
Tetrahydro- α -di-cyclopentadien	77°	0.95 „
Dihydro- α -di-cyclopentadien	50°	0.61 „
α -Di-cyclopentadien	32°	0.53 „
Camphan	154°	1.69 „
Bornylen	109°	1.18 „

Die auffällige Beeinflussung der Größe der molaren Schmelzwärme, sowie der Schmelzpunkts-Lage durch die Aufhebung der Lücken-Bindung im Ringe wird auch bei anderen ähnlichen Fällen entsprechend Beachtung finden müssen, wenn der Vergleich der molaren Schmelzwärmen (Molardepressionen) eine richtige Folgerung gestatten soll. K. Ziegler und R. Aurnhammer³⁾ haben vor kurzer Zeit in einer orientierenden Untersuchungsreihe als vorläufiges Ergebnis für die vielgliedrige Ringverbindung Zibeton, $C_{17}H_{32}O$, den hohen Wert der molaren Gefrierpunkts-Erniedrigung von 39 gefunden, dagegen für das hydrierte Produkt, für das Cyclo-heptadekanon, $C_{17}H_{34}O$, die Molardepression mit 25 bestimmt. An Hand dieses Befundes haben die vorhin genannten Autoren die Frage aufgeworfen, ob vor allem

³⁾ K. Ziegler u. R. Aurnhammer, A. 513, 53 [1934].

mit dem hohen Wert der molaren Gefrierpunkts-Erniedrigung des Zibetons (gegenüber dem hydrierten Zibeton mit $E = 25$) meine raum-chemischen Vorstellungen — möglichst gleichmäßige Entwicklung des Moleküls nach den drei Richtungen des Raumes als Grundbedingung hoher Depression — im Einklang gebracht werden können. Berechnet man aus den von K. Ziegler und R. Aurnhammer gefundenen Werten der molaren Gefrierpunkts-Erniedrigung für Cyclo-heptadekanon und Zibeton ihre molaren Schmelzwärmen, so ergibt sich für das

	Schmp.	Molare Schmelzwärme
Cyclo-heptadekanon	63.6°	2.28 Cal
Zibeton	27.0°	1.15 ..
Zibeton nach Ruzicka ⁴⁾	31.0°	1.18 ..

Vergleicht man die beiden Werte der molaren Schmelzwärme wie auch die Schmelzpunkts-Lage beider Verbindungen mit den Angaben der vorletzten Tabelle, so ist auch hier dieselbe gesetzmäßige Änderung der molaren Schmelzwärme in Abhängigkeit zur Schmelzpunkts-Lage festzustellen, die anscheinend ganz allgemein durch die Hydrierung der Lücken-Bindung im Ringe bewirkt wird.

Die in der vorliegenden Abhandlung angeführten Verbindungen sind durch sehr kleine molare Schmelzwärmen gekennzeichnet (0.34—1.94). Vom entscheidenden Einfluß für die Größe der molaren Schmelzwärme ist die Form und Größe⁵⁾ der Raum-Beanspruchung des Moleküls. Je mehr die Atom-Anordnung im Molekül sich der Kugelform nähert, umso kleiner werden die molaren Schmelzwärmen sein. Diese Vorbedingung einer fast gleichmäßigen Raum-Erfüllung des Moleküls ist in denkbar idealer Weise bei Verbindung vom Typus Bicyclo-heptan-[1.2.2] und Bicyclo-octan-[2.2.2] erfüllt. In zweiter Linie ist die Schmelzpunkts-Lage für die Größe der molaren Schmelzwärme maßgebend, zu der eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Größe der molaren Schmelzwärme in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt werden konnte. Der auffallende lineare Abfall der Größe der molaren Schmelzwärme mit sinkender Schmelzpunkts-Lage bei allen Ketonen und Halogen-kohlenwasserstoffen der Bicyclo-heptan-[1.2.2]-Reihe zeigt an, daß mit tieferliegendem Schmelzpunkte die molare Schmelzwärme bei ungefähr gleichem Raumbau des Moleküls kleiner werden. Von diesen Einflüssen allein — der Form und Größe⁵⁾ der Raum-Beanspruchung des Moleküls, sowie der Schmelzpunkts-Lage — scheinen nach meinen orientierenden Untersuchungen die Werte der molaren Schmelzwärme auch von allen übrigen, schon längst bekannten und verwendeten Lösungsmitteln abzuhängen; diese Beziehungen sollen die Aufgabe meiner nächsten Untersuchungen sein. Nur dürften bei Molekülen von kleinerer Raum-Beanspruchung auch andere konstitutive Merkmale etwas stärker zum Ausdruck kommen.

Umgekehrt, und das folgt aus der van't Hoff'schen Beziehung $E = R \cdot T^2/1000 W$, ist auch für den Wert der molaren Schmelzpunkts-

⁴⁾ L. Ruzicka u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **9**, 230 [1926].

⁵⁾ Auch die Größe der Raum-Erfüllung des Moleküls ist für den Wert der molaren Schmelzwärme mitbestimmend, doch nicht von so starkem Einfluß wie die Form der Raum-Erfüllung. Ihre genaueren Beziehungen zur Schmelzwärme werden erst an Hand eines größeren Untersuchungs-Materials festzustellen sein.

Erniedrigung die Form und Größe der Raum-Beanspruchung des Moleküls von ausschlaggebender Bedeutung. Je mehr sich der Raumbau des Moleküls der Kugelform nähert, umso höhere Molardepressionen sind dann zu erwarten. Auch die Schmelzpunkts-Lage ist für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung maßgebend, da bei gleichem Verbindungs-Typus mit tiefer liegenden Schmelzpunkten die Molardepression ansteigt⁶⁾. Doch kommt bei den Molardepressionen in Abhängigkeit zur Schmelzpunkts-Lage der gesetzmäßige Einfluß deshalb meist nicht zur Geltung, weil drittens für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung auch das Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen maßgebend ist, und so die beiden zuletzt genannten Einflüsse hinsichtlich der Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung verstärkend oder schwächend wirken. Bei fast gleicher Raum-Beanspruchung des Moleküls und bei derselben Schmelzpunkts-Lage steht die Molardepression im linearen Verhältnis zum Molekulargewicht derselben Verbindung.

Das Auffinden von Beziehungen zwischen dem Raumbau der Moleküle und der Größe der molaren Schmelzwärme hat große theoretische Bedeutung, da die molaren Schmelzwärmen mit den Gitter-Kräften, welche die Moleküle im Krystallgitter-Verband halten, im engsten Zusammenhang stehen. Aber auch von großem praktischen Interesse ist die Frage nach den beeinflussenden Faktoren für die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung. Ihre Beantwortung habe ich schrittweise in mehreren Arbeiten in den „Berichten“ niedergelegt; das praktische Ergebnis meiner raum-chemischen Vorstellungen war das Auffinden zahlreicher Lösungsmittel von sehr hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen mit verschiedenen Schmelzpunkts-Lagen zur Durchführung von Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen von festen wie flüssigen Substanzen nach der von mir ausgearbeiteten Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung.

15. Fukuziro Fuzikawa: Über einige Chinone aus Orcin-Homologen und deren Brom-Substitutionsprodukte.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1934.)

Diejenigen Flechtenstoffe, die kürzlich von Asahina¹⁾ in der Depsidon-Gruppe zusammengestellt worden sind, besitzen je eine Depsid-Bindung, die mit dem *ortho*-ständigen Brücken-Sauerstoff einen Ring schließt. Durch Einwirkung von Alkali wird die Depsid-Bindung gespalten und decarboxyliert unter Bildung von normalen Diphenyläther-Derivaten. Vor kurzem haben Asahina und Fuzikawa²⁾ den Alecol-trimethyläther (Diphenyläther-Skelett der Alecoron-, sowie der α -Collatolsäure) mit Chromsäure oxydiert und ein Methoxy-toluchinon (6-Methoxy-2-methyl-1.4-benzo-

⁶⁾ Auch in absteigender Richtung können die Molardepressionen (besonders bei Verbindungen mit kleinen Molardepressionen) liegen, doch bleibt auch dann für die entsprechenden molaren Schmelzwärmen die mit tieferen Schmelzpunkts-Lagen sinkende Tendenz gewahrt.

¹⁾ Acta phytochim. (Tokyo) 8, 33 [1934].

²⁾ B. 67, 163 [1934].