

hiert⁴⁾. Der von Alkohol möglichst befreite Extrakt ist dunkelbraun und sehr zähflüssig.

Zur Isolierung der Bitterstoffe wurde der Extrakt mit dem gleichen Raumteil Alkohol auf der Maschine geschüttelt, bis völlige Homogenität erzielt war. Nach einigem Stehenlassen wurde abgesaugt. Auf dem Filter blieb ein hellbrauner, pulvriger, z. Tl. krystalliner Rückstand, der in Methylenchlorid gelöst wurde. Auf Alkoholzusatz schieden sich aus dieser Lösung beim freiwilligen Verdunsten lange, durchsichtige Nadeln (etwa 1 cm lang) aus, die beim Trocknen porzellanartig wurden. Ohne Alkoholzusatz aus Methylenchlorid umgelöst, krystallisiert der Bitterstoff in glänzenden Blättchen, die schließlich den Schmp. 304° (Mikro-Schmp.-Apparat von Kofler) haben. Die Ausbeute, auf Citronenkerne bezogen, beträgt etwa 0.1%.

246. Josef Pirsch: Isomorphie und ihre Abhängigkeit vom Raumbau organischer Verbindungen.

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

(Eingegangen am 30. April 1936.)

Bei den anorganischen polaren Verbindungen hat H. G. Grimm¹⁾ die Vorbedingungen für das Auftreten von Isomorphie festgelegt. Demnach sind der Molekelbautypus der Komponenten, der Typus und die Dimensionen der Elementar-epipede die den Isomorphismus bedingenden Faktoren. In der organischen Chemie waren bisher die Voraussetzungen zur Isomorphie durch keine ähnliche, allgemein gültige Regel zu erkennen, was wohl in Anbetracht der überaus großen Zahl organischer Stoffe, sowie durch die mannigfaltige Verschiedenheit ihres strukturellen Aufbaues erschwert war. Nur in eng begrenzten Teilgebieten der organischen Chemie suchte man mit mehr oder weniger Erfolg Zusammenhänge zwischen Molekülbau und Isomorphie herzustellen. So wies bereits 1894 Ciamician²⁾ auf den Einfluß der chemischen Konstitution organischer Stoffe und ihrer Fähigkeit, feste Lösungen zu bilden, hin. Und zwar geben nach diesem Autor „organische, cyclisch gleichzeitig gebaute Grundstoffe gleicher Ordnung (nicht aber ihre Abkömmlinge) feste Lösungen“, wie Benzol, Pyrrol, Thiophen, Pyridin miteinander, ebenso Naphthalin, Indol, Inden, Chinolin, Isochinolin miteinander. F. W. Küster³⁾ führte bereits 4 Jahre vorher Beispiele an, die den Zusammenhang zwischen Isomorphie und dem chemisch sehr ähnlichen Bauprinzip organischer Verbindungen darlegen sollten. So bilden *m*-Chlor-nitrobenzol und *m*-Brom-nitrobenzol, Trichlor-acetamid und Tribrom-acetamid, Naphthalin und β -Naphthol isomorphe Mischungen, ja beim Körperpaar Hexachlor- α -keto-

⁴⁾ Die Extraktion besorgte die Firma E. Merck in Darmstadt nach unseren Angaben. Für die kostenlose Überlassung der Citronenkerne sind wir der Firma Fuchs & Wiegand, Magdeburg, zu Dank verpflichtet.

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. **30**, 467 [1924]; **31**, 474 [1925].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **18**, 1 [1894]; s. auch Garelli, Gazz. chim. Ital. **28**, 354 [1893]; **24**, 229 [1894]; W. Klatt, Ztschr. physikal. Chem. (A) **171**, 454 [1934].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **8**, 577 [1891].

γ -R-penten und Pentachlor-monobrom- α -keto- γ -R-penten konnte Küster zum erstenmal den auch weiterhin fast vereinzelt gebliebenen Fall beschreiben, daß die Gefrierpunkte dieser Mischungen streng additiv aus dem molekularprozentualen Verhältnis und den Gefrierpunkten der beiden reinen Komponenten zu errechnen sind. G. Bruni⁴⁾ wies auf die nach ihm benannte Regel hin, daß gesättigte Verbindungen im allgemeinen eine größere Neigung haben, mit den entsprechenden ungesättigten *trans*-Verbindungen Mischkrystalle zu bilden, als mit den zugehörigen *cis*-Verbindungen zusammen zu krystallisieren. Und bis in die jüngste Zeit⁵⁾ beschränkte sich die Aufzählung von Isomorphie-Erscheinungen organischer Verbindungen im Hinblick auf den chemischen Aufbau mehr rein beschreibend auf eng begrenzte Körpergruppen, wobei immer wieder der äußerst ähnliche strukturelle Aufbau als das wesentliche Moment für das Auftreten von Isomorphie betont wurde. Von mehr allgemeiner Art, jedoch noch immer auf zusammengehörige Gruppen beschränkt, haben H. G. Grimm und seine Mitarbeiter⁶⁾ bei organischen Verbindungen an Hand des „Hydridverschiebungs-Satzes“ die isomorphe Vertretbarkeit bei einem größeren Untersuchungsmaterial beschrieben. So kann OH durch NH₂, Cl durch CH₃, —N=N— durch —CH₂—CH₂— usw. bei organischen Verbindungen isomorph vertretbar sein.

Als ich in einer Reihe von Untersuchungen⁷⁾ Verbindungen mit überaus hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen (E 30—90) auffand, die alle bemerkenswerterweise den [1.2.2]- und [2.2.2]-bicyclischen Systemen angehören, konnte ich — einmal aufmerksam geworden — feststellen, daß diese Verbindungen miteinander durchwegs Mischkrystalle liefern. Diese Befunde wirken deshalb für den Untersucher so auffallend, weil auf Grund der sehr hohen Konstanten der Molar-Depression große Schmelzpunkts-Erniedrigungen zu erwarten waren. So zeigen z. B. 2.6-Dibrom-camphan und 2.6-Dichlor-camphan⁸⁾, beide von fast demselben Schmelzpunkt, in allen Verhältnissen gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression, obwohl die molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen beider Verbindungen sehr hoch sind (E 80.9 und 56.8, vergl. Benzol E 5.0). Aber auch Verbindungen, die in ihrer Konstitution schon bemerkenswerte Unterschiede aufweisen, jedoch im Molekülbau der sphärischen Raumerfüllung nahekommen, geben isomorphe Mischungsreihen wie Camphen—Campher, Camphenilon—Campher usw. Die äußerst

⁴⁾ Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [5] 8, 1. 461 [1899]; 13, 1, 629 [1904]; sowie G. Viseur, Bull. Soc. chim. Belg. 35, 426 [1926].

⁵⁾ Auwers, Traun u. Welde, B. 32, 3320 [1899]; E. Vanstone, Journ. chem. Soc. London 95, 597 [1909]; R. Kremann, Jahrbuch d. K. K. Geolog. Reichsanstalt 58, 659; C. 1909 II, 1218; Diels u. Stephan, B. 40, 4339 [1907]; Fichter u. Glantzstein, B. 49, 2486 [1916]; V. Villinger u. Kopetschni, B. 45, 2916 [1912]; Meyer, Brod u. Soyka, Monatsh. Chem. 84, 1125 [1913]; R. Meyer u. W. Meyer, B. 52, 1 [1919]; H. Meyer, B. 52, 1249 [1919]; H. Misleitner, Ztschr. Kristallogr. Mineral. 55, 631 [1920]; Lindemann, A. 481, 298 [1923]; V. Villinger, B. 61, 2596 [1928]; C. W. Gibby u. W. A. Warters, Journ. chem. Soc. London 1931, 2151; F. Zetzsche u. M. Bähler, Helv. chim. Acta 14, 583 [1931]; G. Lock u. G. Nottes, Monatsh. Chem. 62, 178 [1933]; B. 68, 1200 [1935].

⁶⁾ H. G. Grimm, M. Günther u. H. Titus, Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 169 [1931]; H. Lettré, H. Barnbeck u. W. Lege, B. 69, 1151 [1936].

⁷⁾ Zusammenfassend in der Tabelle B. 68, 69 [1935]; sowie J. Pirsch u. J. Jörgl, B. 68, 1324 [1935].

⁸⁾ Pirsch, B. 66, 815 [1933].

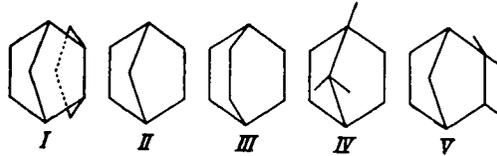
bemerkenswerte Eigenschaft der Verbindungen vom Typus Bicyclo-[1.2.2]-heptan und Bicyclo-[2.2.2]-octan, untereinander isomorphe Mischungsreihen zu bilden, scheint durch die kugelige Form des Moleküls verursacht und so stark beeinflußt zu sein, daß daneben andere konstitutive Unterschiede gar nicht zur Geltung kommen. Wie aus den später folgenden Tabellen zu ersehen ist, können auch angefügte Methylgruppen, sofern die Form der Raumbeanspruchung des Moleküls sich dabei nicht wesentlich ändert, die Bildung von Mischkrystallen nicht verhindern.

Die Untersuchungen zur Feststellung der Mischkrystallbildung führte ich mit Hilfe der Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung⁹⁾ durch, die trotz der Einfachheit der Apparatur, hauptsächlich durch die Konstruktion des Heizbades bedingt, eine exakte Temperatur-Bestimmung ermöglicht. Wesentlich erleichtert wurden die Bestimmungen dadurch, daß in vielen Fällen beim Schmelzpunkte das feinmaschige Krystallnetz in Schwebelage sich auflöste, mithin keine Inhomogenität durch Bildung eines Bodensatzes eintrat. In jenen Fällen aber, wo es in der Nähe des Schmelzpunktes zum Niedersinken des Krystallisates kommt, wie dies bekanntlich beim Campher der Fall ist, kann trotz des abgeschlossenen Systems (zugeschmolzenes Schmelzpunktsröhrchen) durch eine äußerst einfache Art eine vollkommene Durchmischung wie folgt erreicht werden: Durch das Aufschlagen auf den Rand des vorderen Drahtnetzes (s. Beschreibung der Apparatur⁹⁾) mit einer gestielten Lupe wird im Innern des Schmelzpunkts-Röhrchens die Stoßwirkung in vertikaler Richtung übertragen. Das bewirkt ein Emporschnellen des bereits abgesetzten Krystallisates, und bei dem auch sonst geforderten sehr langsamen Temperaturanstieg von 0.1° je Min. kann unter ständiger Durchmischung der wahre Schmelzpunkt sehr leicht erhalten werden. Zu den Einzelbestimmungen war nicht mehr als 0.01 g Substanz nötig. Zur einwandfreien und raschen Entscheidung, ob Mischkrystallbildung vorlag oder nach der Größe der beobachteten Schmelzpunkts-Depression im Sinne von Raoult die Ausscheidung der einen reinen Komponente eintrat, wurde die niedriger schmelzende Komponente in einem etwa 12—15-fachen Überschuß eingewogen. In zahlreichen Fällen bestimmte ich durch Variieren der molaren Mengenverhältnisse weitere Schmelzpunkte zur Festlegung der Schmelzpunktskurve. Dabei war bei vielen Körperpaaren Additivität der Schmelzpunkte nach dem molarprozentualen Mischungsverhältnis festzustellen oder wenigstens Schmelzpunkts-Erhöhung beim Kurvenbeginn zu beobachten; diese Beispiele sind in den Tabellen mit * versehen. Bei den übrigen Körperpaaren senkte sich die Liquidus-Kurve zuerst etwas, doch im Durchschnitt nur um $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ jenes Betrages, der im Sinne des Raoult'schen Gesetzes im Bereich der verdünnten Lösung hätte beobachtet werden müssen.

Wie sehr nur die Form der Raumerfüllung für das Auftreten von Isomorphie bei organischen Verbindungen maßgebend ist, soll durch die Gegenüberstellung strukturell verschiedener Bicyclen anschaulich gemacht werden. Und zwar sind in den Tabellen die Abkömmlinge von α -Dicyclopentadien mit I, vom Typus Bicyclo-[1.2.2]-heptan mit II, Bicyclo-[2.2.2]-octan

⁹⁾ Pirsch, B. 65, 862 [1932].

mit III, die Vertreter aus der Camphan-Reihe mit Einschluß von Tricyclen mit IV, und endlich die Iso-camphan-Gruppe einschließlich Camphenilon mit V als Gruppenbezeichnung gekennzeichnet.



Folgende Körperpaare geben Mischkristalle und gehorchen daher nicht dem Raoult'schen Gesetz:

* α -Dicyclopentadien I	Tetrahydro- α -dicyclopentadien I
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	α -Dicyclopentadien I
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	Tetrahydro- α -dicyclopentadien I
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	Camphan IV
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Iso-camphan V
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	2.5- <i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon III
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) I
Dihydro- α -dicyclopentadien I	1.4- <i>endo</i> -Methylen-dehydro-piperidazin II
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Bornylchlorid IV
Dihydro- α -dicyclopentadien I	2.6-Dichlor-camphan IV
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Cyclo-octanon !!
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	Campher IV
Dihydro- α -dicyclopentadien I	2.6-Dibrom-camphan IV
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	Bornylamin IV
*Dihydro- α -dicyclopentadien I	Bornylen IV
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Bornylbromid IV
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Camphenilon V
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Tricyclen IV
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Nor-campher II
Dihydro- α -dicyclopentadien I	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) I
*Bornylbromid IV	Bornylchlorid IV
*Bornylbromid IV	Iso-bornylchlorid IV
*2.6-Dibrom-camphan IV	2.6-Dichlor-camphan IV
*Camphen V	Campher IV
*Camphenilon V	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) I
Camphenilon V	Iso-camphan V
Camphenilon V	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) I
Camphenilon V	Bornylamin IV
Camphenilon V	2.5- <i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon III
*Camphenilon V	Camphan IV
Camphenilon V	1.4- <i>endo</i> -Methylen-dehydro-piperidazin II
*Camphenilon V	Campherchinon IV
Camphenilon V	Nor-campher II
Camphenilon V	2.6-Dibrom-camphan IV
Camphenilon V	2.6-Dichlor-camphan IV
*Camphenilon V	Bornylen IV
*Camphenilon V	Campher IV
Camphenilon V	Tropinon
Camphenilon V	Bornylchlorid IV
Camphenilon V	Tetrahydro- α -dicyclopentadien I

Camphenilon V	Bornylbromid IV
Camphenilon V	Cyclo-octanon !!
*Tricyclen IV	Bornylen IV
Tricyclen IV	2.5-Dibrom-camphan IV
Tricyclen IV	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) I
*Tricyclen IV	Campher IV
Tricyclen IV	2.5- <i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon
Tricyclen IV	Bornylbromid IV
Tricyclen IV	Iso-camphan V
Tricyclen IV	Nor-campher II
Tricyclen IV	2.5-Dibrom-camphan IV
Tricyclen IV	Tetrahydro- α -dicyclopentadien I
*Tricyclen IV	Bornylamin IV
Tricyclen IV	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) I
Tricyclen IV	1.4- <i>endo</i> -Methylen-dehydro-piperidazin II
*Tricyclen IV	Camphan IV
Tricyclen IV	Bornylechlorid IV
Tricyclen IV	Cyclo-octanon !!
*Bornylen IV	Borneol IV
Bornylen IV	2.5- <i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon III
*Bornylen IV	Campher IV

Wie man aus dem reichhaltigen Beobachtungsmaterial ersieht, sind bicyclische Verbindungen¹⁰⁾, deren Molekülbau nach allen 3 Raumrichtungen fast gleich stark entwickelt ist, ausnahmslos dadurch ausgezeichnet, untereinander Mischkrystalle bzw. isomorphe Mischungsreihen zu bilden. Hervorzuheben, jedoch aus dem bisher Gesagten verständlich, ist das Verhalten von Tropinon gegenüber den angeführten Lösungsmitteln (s. auch später). Dieses Beispiel zeigt, mit welcher Vorsicht kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen zu verwerten sind. Erst raumchemische Vorstellungen erlauben bei Molekulargewichts-Messungen eine richtige Deutung der gefundenen Werte.

Als Gegenprobe für meine Vorstellungen über die Wirkung der Raumerfüllung für das Zustandekommen isomorphen Verhaltens will ich einige Beispiele anführen, bei welchen keine Mischkrystall-Bildung zu erwarten ist und auch tatsächlich nicht gefunden wurde. So gibt die hydroaromatische Verbindung Dipenten-tetrabromid, die raumchemisch sehr flächenhaft ist, mit den Lösungsmitteln Dihydro- α -dicyclopentadien, Camphenilon, Tricyclen exakte Werte des Molekulargewichtes, gehorcht also in diesen Lösungsmitteln der Raoult'schen Beziehung. Ebenso ergibt Tricyclopentadien in den Lösungsmitteln Dihydro- α -dicyclopentadien, Camphenilon, Tricyclen Depressionen, die nach Raoult dem genauen Molekulargewicht entsprechen. Diese Verbindung wurde sterisch von K. Alder und G. Stein¹¹⁾ aufgeklärt und ist bereits im Vergleich zum kugelförmig gebauten Molekül α -Dicyclopentadien nach einer Richtung verlängert.

¹⁰⁾ Auf das abnorme Verhalten von α -Pinen, α -Brom-campher bei der Prüfung des Molekulargewichtes in Campher nach der Rast-Methode wiesen W. S. Sradikow u. H. K. Michailow hin, Biochem. Ztschr. 150, 369 [1924]. Die Erklärung nach diesen Autoren, daß Assoziationen von 2 bis 3 Molen vorliegen, ist wohl nicht stichhaltig, sondern auch hier handelt es sich um die Bildung fester Lösungen.

¹¹⁾ A. 496, 204 [1932]; 504, 216 [1933].

I. Hengstenberg¹²⁾ konnte röntgenographisch feststellen, daß beim Übergang von Tri- zu Tetra-cyclopentadien ein Anwachsen des Moleküls nur in einer Richtung um 2.8 Å erfolgt. Schließlich gibt noch ein drittes, aus besonderem Interesse gewähltes Beispiel, nämlich die monocyclische Polymethylen-Verbindung, Exalton (Pentadecanon) mit den Lösungsmitteln Dihydro- α -dicyclopentadien, Camphenilon, Tricyclen genaue Raoult-Werte. Im Gegensatz dazu liefert eine andere monocyclische Polymethylen-Verbindung, das Cyclooctanon, höchst bemerkenswerter Weise mit Dihydro- α -dicyclopentadien, Camphenilon, Tricyclen isomorphe Mischungen. Auf dieses sonderbare Verhalten soll noch eingehend in dieser Arbeit hingewiesen werden.

Ermutigt durch die Ergebnisse meiner Untersuchungen ging ich daran, die Beobachtungen auf solche organische Verbindungen auszudehnen, deren Molekülbau wohl auch nach den 3 Raumrichtungen gleich stark entwickelt ist, jedoch nicht wie in den bisher besprochenen Fällen durch die Bildung eines kondensierten Ringsystemes, sondern durch die gleichmäßige Raumerfüllung durch einfache, große Substituenten. Auch hier ist die Fähigkeit Mischkrystalle zu bilden, festzustellen, so daß in Anbetracht des größten strukturellen Unterschiedes der Komponenten nur das Gemeinsame, nämlich die Form der Raumbeanspruchung für die Mischkrystall-Bildung verantwortlich ist. So zeigt Tetrabromkohlenstoff mit Tricyclen Mischkrystallbildung. Die kubische Modifikation von CBr_4 ist oberhalb 46.9° stabil und baut sich nach den Beobachtungen von H. Mark¹³⁾ im Debye-Scherrer-Diagramm aus einfachen CBr_4 -Molekülen auf. Hexachlor-äthan, dessen Molekül infolge der starken raumbeanspruchenden Wirkung der Chloratome nach allen 3 Raumrichtungen fast gleich stark dimensioniert ist, gibt, mit Tricyclen gemischt, sogar Additivität der Schmelzpunkte. Ganz gleich wie die bicyclischen Verbindungen mit sphärischem Raumbau verhält sich Cyclooctanon gegenüber Tetrabromkohlenstoff und Hexachlor-äthan, so daß auch über diesen Umweg die Folgerung berechtigt erscheint, daß die Form der Raumbeanspruchung von Cyclooctanon der der [1.2.2]- und [2.2.2]-Bicyclen sehr ähnlich sein dürfte.

Während die monocyclischen Polymethylen-Verbindungen von C_{16} aufwärts in ihrem Bau mit parallel gelegten aliphatischen Ketten¹⁴⁾ zu vergleichen sind, macht sich bei den Homologen von C_7 bis C_{16} der Einfluß der Verknüpfungswülste an den Ringenden zu sehr geltend¹⁵⁾. Dafür sprechen auch die Dichte-Maxima¹⁶⁾ der Monoketo-Verbindungen $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ mit $d = 0.958$, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ mit $d = 0.961$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ mit $d = 0.964$, die beziehungsweise den Dichten vieler [1.2.2]-bicyclischen Ketone gleichkommen (zum Vergleich Camphenilon $d = 0.970$). Daß gerade auch im Cyclononanon die molaren Gefrierpunkts-Erniedrigungen ihren Höchstwert $F = 54$ erreichen¹⁶⁾, würde

¹²⁾ A. 467, 91 [1928].

¹³⁾ B. 57, 1822 [1924].

¹⁴⁾ L. Ruzicka, Chem. Weekbl. 25, 614 [1928]; M. Stoll u. G. Stoll-Comte, Helv. chim. Acta 18, 1185 [1930]; J. R. Katz, Ztschr. angew. Chem. 41, 329 [1928].

¹⁵⁾ L. Ruzicka, Helv. 9, 499 [1926]; 18, 1161 [1930]; K. Ziegler u. R. Aurnhammer, A. 518, 52 [1934].

¹⁶⁾ Vom Cyclodecanon ist die molare Gefrierpunkts-Erniedrigung noch nicht bekannt. Richtiger ist der Vergleich der molaren Schmelzwärmen, der in dieser Reihe (für Cyclodecanon steht der Wert noch aus) im Cyclononanon am kleinsten ist; s. 12).

nach meinen raumchemischen Vorstellungen¹⁷⁾ dafür sprechen, daß die cyclischen Ketone (C₈ bis C₁₀) im Molekülbau am nächsten an die sphärische Raumerfüllung heranreichen. Auch die wenigen in dieser Arbeit bereits angeführten Beispiele, wonach Cyclooctanon mit Tricyclen, Camphenilon, Dihydro- α -dicyclopentadien Mischkrystalle bildet, fügen sich der vorher dargelegten Annahme zwanglos ein. Der Wichtigkeit entsprechend, sollen tabellarisch noch weitere Beispiele aufgezählt werden, in welchen das Cyclooctanon ausnahmslos mit den sphärisch gebauten bicyclischen Verbindungen feste Lösungen bzw. isomorphe Mischungsreihen bildet:

*Cyclooctanon	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) I
*Cyclooctanon	Campher IV
*Cyclooctanon	Bornylen IV
*Cyclooctanon	2.5- <i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon III
Cyclooctanon	Nor-campher II
*Cyclooctanon	Campher-chinon IV
Cyclooctanon	2.6-Dichlor-camphan IV
*Cyclooctanon	Tetrahydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) I
*Cyclooctanon	Camphan IV
Cyclooctanon	Bornylamin IV
Cyclooctanon	Dihydro- α -dicyclo-pentadien-ol-(3) I
Cyclooctanon	Iso-camphan V
Cyclooctanon	1.4- <i>endo</i> -Methylen-dehydropiperidazin II
*Cyclooctanon	Borneol IV
*Cyclooctanon	Iso-borneol IV
*Cyclooctanon	Tetrahydro- α -dicyclopentadien I
Cyclooctanon	Tropinon
Cyclooctanon	Brom-campher IV

Andrerseits gibt Dipenten-tetrabromid mit seiner flächenhaften Molekülausdehnung im Lösungsmittel Cyclooctanon, analog wie in den Lösungsmitteln der Bicyclen, richtige Werte des Molekulargewichtes, d. h. es liegt keine Mischkrystallbildung vor. Dasselbe gilt für Tricyclopentadien. Und schließlich liefert — höchst bezeichnend — Exalton im Lösungsmittel Cyclooctanon genaue Raoult-Werte. Daraus geht hervor, wie sehr bereits die Form der räumlichen Molekülausdehnung des Exaltons von der des Cyclooctanons abweicht.

Schließlich möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß auch der Geruch, ja die Nuance desselben in einem gewissen Zusammenhang mit der kugeligen Raumerfüllung der Molekel zu stehen scheint. So riecht das *symm.* Tetramethyl-dibrom-äthan täuschend ähnlich wie die bicyclische Verbindung 2.6-Dibrom-camphan (Pinen-dibromid). Daß das Pinakon einen dem Campher ähnlichen Geruch hat, ist schon lange bekannt. Dasselbe gilt für das Cyclooctanon im auffallenden Gegensatz zum Exalton, so daß auch die Qualität des Geruches bei Cyclooctanon für eine den [1.2.2]-Bicyclen ähnlichen Raumerfüllung sprechen würde.

¹⁷⁾ B. 68, 67 [1935].

Zusammenfassend wäre zu sagen,

1) daß nicht die strukturelle Ähnlichkeit^{1a)}, sondern die ähnliche Form der Raumerfüllung der Moleküle das eigentlich Entscheidende für das Auftreten von Isomorphie bei organischen Verbindungen ist.

2) Dabei scheint im Gegensatz zu anderen Raumtypen bei Molekülen mit annähernd kugeligem Raumerfüllung diese für das Zustandekommen von festen Lösungen, bzw. Isomorphie so ausschlaggebend zu sein, daß auch das Anfügen von Methylgruppen oder Ringen die Isomorphie nicht verhindern kann, sofern die Raumform des Moleküls dabei fast dieselbe bleibt. Daraus geht hervor, daß zumindest bei Molekülen mit gleich stark betonter Raumausdehnung die Form, weniger aber die Größe der Raumbeanspruchung, für die Bildung fester Lösungen das Entscheidende ist.

247. Josef Pirsch: Das gesetzmäßige Verhalten der Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung bei Lösungsmittel-Gemischen aus isomorphen organischen Verbindungen.

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

(Eingegangen am 30. April 1936.)

W. Nernst¹⁾ hat bei Lösungsmittel-Gemischen für die molare Siedepunkts-Erhöhung die Beziehung aufgestellt: $1/E = -1/E_1 \times a/100 + 1/E_2 \times (100-a)/100$, wonach der reziproke Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung für ein Lösungsmittel-Gemisch gleich ist der Summe der Produkte aus dem reziproken Wert der molaren Siedepunkts-Erhöhung und den Molarprozenten für die einzelnen Lösungsmittel-Komponenten. Doch muß dabei die Vorbedingung der Unabhängigkeit der Dampfzusammensetzung von Art und Konzentration des Zusatzes gegeben sein, die aber nach den vorliegenden Untersuchungen von C. Drucker und Weissbach²⁾ nicht besteht. Auch bei der kryoskopischen Methode ist es deshalb schwierig, Gesetzmäßigkeiten für die molaren Gefrierpunkts-Erniedrigungen bei Lösungsmittel-Gemischen zu beobachten, da meist der Fall gegeben ist, daß nur eine Komponente ausfriert. Auch das Verfahren, mit Hilfe eines „normalen“ Stoffes die Gefrierpunkts-Konstante empirisch zu bestimmen, führt nicht zu einem allgemein verwertbaren Ergebnis und ist, worauf bereits R. Abegg³⁾ hinwies, theoretischen Bedenken ausgesetzt.

Denkbar einfach jedoch liegen die experimentellen Befunde, wenn die beiden Lösungsmittel-Komponenten isomorph miteinander mischbar sind. Unter dieser Voraussetzung konnte ich vor einiger Zeit⁴⁾ an Hand mehrerer Beispiele den Erfahrungssatz aufstellen, daß die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung sehr genau aus der Größe der Molardepressionen und

^{1a)} Selbstverständlich kann große Übereinstimmung der Struktur auch ähnliche Raumform der Molekülausdehnung bewirken.

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **11**, 1 [1893].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **117**, 209 [1925]; ferner M. Bain u. Kam, Journ. Amer. chem. Soc. **115**, 1332 [1919]; Blais u. Ladbury, Journ. chem. Soc. London **127**, 26 [1925].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **15**, 256 [1894].

⁴⁾ B. **66**, 349, 506, 815 [1933].