

3. Josef Pirsch: Die Form der Raumerfüllung organischer Moleküle als entscheidender Faktor für die Größe der molaren Schmelzwärme.

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

(Eingegangen am 31. Oktober 1936.)

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Frage der Gitterkräfte organischer Moleküle liefern. Es soll gezeigt werden, daß diese, soweit sie in den molaren Schmelzwärmen zum Ausdruck kommen, überaus stark durch die Form der Raumbeanspruchung organischer Moleküle beeinflußt werden. Die Molekeln, die bei organischen Verbindungen fast durchwegs als physikalisch-chemisch abgeschlossene Einheiten auch im festen und flüssigen Zustand aufzufassen sind, werden durch Kräfte zusammengehalten, die selbst im Molekülgitter gegenüber den intramolekularen Atombindungen meist sehr klein sind. Durch Messung der Dipolmomente können die Kohäsionskräfte nur bei gewissen Stoffen und da nur im untergeordneten Ausmaß erfaßt werden. Wohl aber wäre die Größe der Gitterkräfte aus der Sublimationswärme¹⁾ zu errechnen, doch ist die Bestimmung meist nicht durchführbar. Statt dessen könnte man durch Ermittlung dreier Größen, nämlich der molaren Schmelzwärme, der spezifischen Wärme der Flüssigkeit und der molaren Verdampfungswärme derselben, die Basis für die Berechnung der Gitterkräfte einer Verbindung erhalten.

Für die molare Verdampfungswärme organischer Flüssigkeiten hat bereits Pictet die empirische Beziehung $\lambda/T_s = 21.5$ aufgestellt, wonach die molare Verdampfungswärme λ aus der absoluten Siedetemperatur in einfacher Weise zu berechnen ist, soweit es sich um ausgesprochen homöopolare Verbindungen handelt. Hinsichtlich der molaren Schmelzwärmen hat P. Walden²⁾ an Hand der vor 28 Jahren verfügbaren Daten eine der Pictet-Troutonschen Regel entsprechende Beziehung: Molare Schmelzwärme/absol. Schmelztemperatur = 13.5 für nicht assoziierende Verbindungen aufgestellt; es stünde demnach die molare Schmelzwärme organischer Verbindungen im linearen Verhältnis zum absoluten Schmelzpunkt. Es soll aber gleich vorweggenommen werden, daß die Waldensche Relation nicht zutrifft, vielmehr zeigt es sich, daß die Größe der molaren Schmelzwärme organischer Verbindungen durch die Form des Raumbaues der Molekeln in so hohem Grade beeinflußt wird, daß die einfache Beziehung nicht mehr gilt.

In der Zwischenzeit hat man einige Verbindungen kennengelernt, deren molare Schmelzwärmen verhältnismäßig klein sind; zu nennen sind Cyclohexan³⁾ (Schmp. $+6^\circ$, molare Schmelzwärme MS = 0,62 Kcal), Cyclohexanol⁴⁾ (Schmp. $+22^\circ$, MS = 0.406 kcal), Campher⁵⁾ (Schmp. 178° , MS = 1.55 kcal).

¹⁾ Unter Gitterkraft soll jene anziehende Kraft verstanden werden, die bei der Aufspaltung des Krystals bis zur isolierten Molekel überwunden werden muß (s. Albert Wassermann in K. Freudenberg, Stereochemie, 1933, S. 724).

²⁾ Ztschr. Elektrochem. **14**, 713 [1908].

³⁾ Mascarelli, Atti R. Accad. Lincei, Rend. [5] **17** II, 494 [1908]; Mascarelli u. Benati, Gazz. chim. Ital. **39** II, 644 [1909]; G. S. Parks u. H. M. Huffmann, Ind. engin. Chem. **23**, 1138 [1931].

⁴⁾ Chavanne u. von Roelen, C. **1909** I, 73.

⁵⁾ Jouniaux, Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1593 [1912]; Bull. Soc. chim. France [4] **11**, 724, 993 [1912]; Mikkel u. Frandren, Bureau Standards Journ. Res. **7**, 477 [1931].

Die von mir seit 5 Jahren durchgeführten Untersuchungen⁶⁾ führten zu zahlreichen Verbindungen mit sehr hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen als Lösungsmittel für Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung. Werden daraus die molaren Schmelzwärmen ausgerechnet, so sind ihre Werte⁷⁾ auffallend klein und weichen um das 4- bis 10-fache von der Waldenschen Beziehung ab. Vom Gesichtspunkt der klassischen Stereochemie aus führte ich eine systematische Bearbeitung durch und kam zum Ergebnis, daß fast ausnahmslos⁸⁾ alle Körper, die sich von Bicyclo-[1.2.2]-heptan und Bicyclo-[2.2.2]-octan, einschließlich der Abkömmlinge von α -Dicyclo-pentadien ableiten, unabhängig davon, welche Substituenten sie tragen, sehr kleine molare Schmelzwärmen aufweisen. Auch analog gebaute Hetero-bicyclen⁹⁾ zeigen dieselben kleinen Werte der molaren Schmelzwärme im Verhältnis zur Schmelzpunktslage. Es ist also bei bicyclischen Verbindungen, deren Molekülbau nach allen drei Raumrichtungen fast gleich stark entwickelt ist, die Natur der am Aufbau einer Verbindung beteiligten Atome für den Wert der molaren Schmelzwärme ohne Einfluß. Entscheidend ist nur die Form der Raumerfüllung, nicht aber ihre Größe (Campher-Norcampher). Daß nicht etwa das cyclische System als solches, also strukturelle Momente, dafür verantwortlich zu machen ist, geht daraus hervor, daß auch Verbindungen, die keine Ringe enthalten, deren Molekel jedoch nach allen drei Raumrichtungen fast gleich stark entwickelt sind, ebenfalls durch sehr kleine molare Schmelzwärmen ausgezeichnet sind. Untersucht wurden Verbindungen von denkbar einfacher Konstitution.

Im folgenden sind die Werte der beobachteten molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen wiedergegeben.

Tetrabromkohlenstoff als Lösgsm.		Schmp. 94°	Molare Schmp.- erniedrigung Δ :
0.641 mg Methyl- β -naphthyläther	in 11.62 mg Lösgsm.:	$\Delta = 30.2^\circ$	86.5
0.900 „ Acenaphten	„ 13.63 „ „	$\Delta = 37.3^\circ$	87.0
0.742 „ Äthyl- β -naphthyläther .	„ 12.92 „ „	$\Delta = 28.8^\circ$	86.3
0.821 „ Naphthalin	„ 18.95 „ „	$\Delta = 29.5^\circ$	87.2
im Durchschnitt:			86.7
Hexachlor-äthan als Lösgsm.		Schmp. 187°	
0.711 mg Acenaphten	in 13.72 mg Lösgsm.:	$\Delta = 16.2^\circ$	48.2
0.852 „ Methyl- β -naphthyläther	„ 14.78 „ „	$\Delta = 17.0^\circ$	46.6
1.067 „ Piperonal	„ 17.73 „ „	$\Delta = 19.4^\circ$	48.4
0.894 „ Anthracen	„ 17.97 „ „	$\Delta = 13.2^\circ$	47.2
0.876 „ Veratrumaldehyd	„ 16.21 „ „	$\Delta = 15.2^\circ$	46.7
im Durchschnitt:			47.4

⁶⁾ B. **65**, 1839 [1932]; **66**, 815 [1933]; **67**, 1303 [1934]; **68**, 67 [1935].

⁷⁾ B. **68**, 67 [1935].

⁸⁾ Nur zwei bisher bekannte Verbindungen fallen hinsichtlich der Größe der molaren Schmelzwärme aus dieser Reihe heraus: α -Brom-*d*-campher (Schmp. +76°, molare Schmelzwärme 4.71 kcal.), Peacock, Journ. chem. Soc. London **107**, 1560 [1915]; Fenchon (Schmp. +5°, molare Schmelzwärme = 3.48 kcal.), T. Jona, Gazz. chim. Ital. **47** II, 88 [1917].

⁹⁾ J. Pirsch u. J. Jörgl, B. **68**, 1324 [1935].

Trimethyl-essigsäure ¹⁰⁾ als Lösgsm. Schmp. +35°			
0.997 mg Piperonal	in 11.54 mg Lösgsm.:	$\Delta = 16.1^\circ$ 27.9
17.2 .. Piperonal	178.9	$\Delta = 15.5^\circ$ 24.2
0.652 .. Methyl- β -naphthyläther	.. 10.44	$\Delta = 15.0^\circ$ 45.6
0.631 .. Methyl- β -naphthyläther	.. 16.11	$\Delta = 10.1^\circ$ 41.6
0.891 .. Phenylelessigsäure 13.39	$\Delta = 17.5^\circ$ 35.8
0.813 .. Phenylelessigsäure 16.83	$\Delta = 12.0^\circ$ 33.8
0.664 .. Veratrumaldehyd 11.10	$\Delta = 12.1^\circ$ 33.6

Aus den Tabellenwerten für E geht hervor, daß die molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen der vorher angeführten Verbindungen sehr hoch sind. Die daraus nach der Formel $S = R \cdot T^2/1000 E$ berechneten Werte der molaren Schmelzwärme MS sind so klein, daß sie beinahe den molaren Schmelzwärmen der [1.2.2]- und [2.2.2]-Bicyclen gleichkommen: molare Schmelzwärme für Tetrabromkohlenstoff = 1.03 kcal, für Hexachlor-äthan 2.11 kcal, für Trimethyl-essigsäure 0.81 kcal. Es spielt also die stark ausgeprägte kugelige Raumerfüllung eines Moleküls für die Größe der molaren Schmelzwärme dieselbe entscheidende Rolle, wie sie für das Auftreten von Isomorphie und Mischkrystallbildung von dominierenden Einfluß ist; darüber habe ich vor kurzem¹¹⁾ berichtet. Beim Tetrabromkohlenstoff¹²⁾ liegen im Raumgitter nach den Untersuchungen von H. Mark¹³⁾ oberhalb von 46.9° einfache CBr₄-Molekeln vor. Die Molekel des Hexachlor-äthans¹⁴⁾ zeigt infolge der starken Raumbeanspruchung der Chloratome sowie durch ihre dadurch bedingte starke gegenseitige Ausspreizung eine nach allen drei Raumrichtungen ziemlich gleich stark entwickelte Ausdehnung.

Das bis heute vorliegende Tatsachenmaterial hinsichtlich der molaren Schmelzwärmen¹⁵⁾ organischer Verbindungen läßt sich an Hand raumchemischer Vorstellungen recht gut in ein geordnetes System fassen, das das gesamte Gebiet organischer Verbindungen umschließt. Jede Körpergruppe, durch die Form ihres Raumbaues gekennzeichnet, zeigt in sich, abgesehen vom Bereich sehr tiefer Schmelzpunktlagen, eine lineare Abhängigkeit der molaren Schmelzwärmen von der Schmelzpunktlage, differenziert sich aber merklich strahlig verschoben von Verbindungen

¹⁰⁾ Bei der Trimethyl-essigsäure erscheint allerdings die sphärische Molekülausdehnung nicht im selben Ausmaß gegeben. Worauf die großen Unterschiede bei der Ermittlung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung der Trimethyl-essigsäure zurückzuführen sind, kann ich noch nicht sicher beantworten. Ich habe den kleinsten Wert der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für die Ausrechnung der molaren Schmelzwärme der Trimethyl-essigsäure zugrunde gelegt, da dieser Wert, wie aus der folgenden graphischen Darstellung hervorgeht, der wahrscheinlichste ist. ¹¹⁾ B. **69**, 1323 [1926].

¹²⁾ A. E. Korvezee, Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] **53**, 464 [1934]; E. O. K. Verstraete, Bull. Soc. chim. Belg. **43**, 513 [1934]. ¹³⁾ B. **57**, 1822 [1924].

¹⁴⁾ B. J. van der Lee, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **223**, 216 [1935].

¹⁵⁾ Die im folgenden angegebenen Werte der molaren Schmelzwärmen wurden den allerneuesten Literaturangaben entnommen; sonst zog ich die Daten aus den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 2. Ergänz.-Band, II. Teil [1931] heran.

Nachtrag: Inzwischen ist bereits der 3. Ergänzungs-Band, III. Teil der Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 1936 erschienen. Besonders berücksichtigt wurden die Arbeiten von G. S. Parks u. H. M. Huffman, Ind. eugin. Chem. **23**, 1138 [1931] und von I. Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. **44**, 17 [1935].

anderer Raumtypen. Am anschaulichsten kann der Einfluß vom Raumbau und von der Schmelzpunktslage für die Größe der molaren Schmelzwärmen mit Hilfe der vorliegenden graphischen Darstellung besprochen werden. Die Koordinaten geben sinnfällig das einordnende Prinzip wieder, wonach die Form der Raumbanspruchung organischer Verbindungen für die Größe der molaren Schmelzwärmen am stärksten bestimmend wirkt. Dasselbe ordnende Prinzip dürfte auch bei anderen intermolekularen Kräfteerscheinungen eine maßgebende Rolle spielen. Auch weist die graphische Darstellung auf Anomalien sofort hin; die Ausnahmen werden vielleicht später einmal durch überschauende Betrachtung ihre Erklärung finden.

Es lassen sich der Hauptsache nach 3 Raumtypen unterscheiden: Moleküle mit fast gleichmäßiger Raumerfüllung, Moleküle mit mehr flächenhafter Ausdehnung und Moleküle mit fadenförmiger Entwicklung.

Zum ersten Typus, der sehr betont sphärischen Raumerfüllung, gehören die schon erwähnten Vertreter von Bicyclo-[1.2.2]-heptan und Bicyclo-[2.2.2]-octan. Bei allen bisher untersuchten Ketonen¹⁶⁾ und halogenierten Kohlenwasserstoffen dieser Reihen sinken die sehr kleinen Werte der molaren Schmelzwärmen mit der Schmelzpunktslage der betreffenden Verbindungen bei dem aus der Zeichnung ersichtlichen Neigungswinkel mit den Schmelzpunkten streng linear. In demselben Linienverlauf fallen die molaren Schmelzwärmen der gleichartig konstituierten Hetero-bicyclen⁹⁾. Die Kohlenwasserstoffe von [1.2.2]- und [2.2.2]-Carbo-bicyclen zeigen in Abhängigkeit zur Schmelzpunktslage etwas höhere molare Schmelzwärmen (ungefähr 25%), folgen aber in sich derselben Gesetzmäßigkeit mit einer etwas größeren Streuung. Ebenso besitzen die Alkohole dieser Reihen etwas höhere molare Schmelzwärmen im Vergleich zu den korrespondierenden Ketonen derselben Schmelzpunktslage (geringe Assoziation). Man sieht daraus, daß bei Molekeln vom sphärischen Raumtypus durch die Natur der Substituenten die Größe der molaren Schmelzwärmen nur in untergeordnetem Ausmaß, dabei gesetzmäßig geändert wird. Auch Doppelbindungen in Ringe sind ohne Einfluß.

Die Ketone aus der α -Dicyclopentadien-Reihe zeigen in Abhängigkeit zur Schmelzpunktslage noch kleinere Werte der molaren Schmelzwärme als die Ketone der [1.2.2]- und [2.2.2]-Bicyclen. Die α -Dicyclopentadien-Verbindungen können aufgefaßt werden als Bicyclo-[1.2.2]-heptane, in denen eine Propylen-Gruppe als weiteres fünfring-bildendes Glied in *trans*-Stellung zur Methylen-Brücke angefügt ist. Durch den sphärischen Bau macht sich nunmehr u. a. folgende Auswirkung geltend. Unter Berücksichtigung, daß die van der Waalsschen Kräfte nur auf eine Entfernung von 2.5 bis 4 Å wirken, ist es sehr verständlich, daß ein großer Teil der engbegrenzten Kraftfelder bei dem eigenartigen strukturellen Aufbau von α -Bicyclo-pentadien-Verbindungen gegen das Innere desselben Moleküls gerichtet noch innerhalb des Moleküls seine Wirksamkeit verliert. Es gelangen mithin nur ein Teil der Kraftlinien nach außen, die dann intermolekular sich betätigen. Dementsprechend klein sind daher die molaren Schmelzwärmen. In dieser Hinsicht stellt bei gleichzeitiger Wahrung der sphärischen Ausdehnung ein Molekül vom Typus α -Dicyclopentadien den besten erreichten Idealfall dar. (Beim Hexamethylen-tetramin wird eine direkte Bestimmung der molaren Schmelzwärme nur unter extremen Druckbedingungen u. U. zu erzielen sein.) Dieselbe gegenseitige

¹⁶⁾ Pirsch, B. 68, 69 [1935].

kohlenstoff und Methan eingetragen. Bei diesen Verbindungen kommt weniger verfälscht der reine Einfluß der gleichmäßig betonten drei-richtigen Molekülausdehnung für die Größe der molaren Schmelzwärmen zur Geltung. Doch will ich gleichzeitig betonen, daß auch hier die durch die Raumform hervorgerufene Beeinflussung der Atome, die nicht unmittelbar durch eine chemische Valenz verbunden sind, gerade bei mehr kugelförmiger Molekülausdehnung in stärkster Weise sich geltend macht. Es sind daher die molaren Schmelzwärmen von Molekeln dieses Raumtypus im Vergleich zu flächen- und fadenförmigen gebauten Molekülen bei gleicher Schmelzpunktlage sehr klein. Überdies ist die raumrichtende Kraft zur Bildung eines Krystallgitters wahrscheinlich bei mehr kugeligem Molekül-Ausdehnung am kleinsten, sofern nicht schon bei gewissen fadenförmigen Molekülen in der Schmelze bereits ein „kybotaktischer“ Zustand besteht. Bei den Edelgasen als einatomigen Molekülen fehlt naturgemäß jeder gegenseitige Einfluß der Atome innerhalb desselben Moleküls, hier ist nur die Kugelform für die Größe der atomaren Schmelzwärmen maßgebend, da nach der neuen Quantentheorie die Edelgas-Moleküle als kugelsymmetrische Gebilde anzusehen sind.

Als weitere Beispiele von Molekeln mit annähernd kugeligem Raumbau sind in den Koordinaten angegeben: Hexamethyl-äthan, Trichlor-essigsäure, Trimethyl-essigsäure, Trimethyl-carbinol.

Der zweite Raumtypus stellt die zahlenmäßig am stärksten vertretene Gruppe der mehr oder weniger flächig gebauten Moleküle dar. Zu ihr gehören die iso- und hetero-cyclischen Verbindungen mit ihren verschiedenen Hydrierungsstufen. Die molaren Schmelzwärmen dieser Molekülgruppe gehorchen am ehesten der Waldenschen Beziehung, sie nähern sich am stärksten der in der Zeichnung eingetragenen „Waldenschen Linie“. Bei der großen Mannigfaltigkeit der flächenhaften Ausbildung iso- und hetero-cyclischer Verbindungen ist es nicht überraschend, daß die molaren Schmelzwärmen zerstreut innerhalb einer bestimmt abgegrenzten Zone liegen. Auch die Natur der Atomgruppen sowie die Anzahl der Substituenten üben hier im Gegensatz zu Verbindungen vom sphärisch gebauten Molekültypus auf die Größe der molaren Schmelzwärmen einen etwas größeren Einfluß aus. Dennoch ist bei flächig gebauten Molekülen die Zugrichtung der molaren Schmelzwärmen unverkennbar; in guter Regel geben einzelne Untergruppen in sich eine lineare Abhängigkeit der molaren Schmelzwärme von der Schmelzpunktlage, nur ist dabei der Neigungswinkel etwas größer als der der Waldenschen Linie¹⁷⁾. So lassen sich die molaren Schmelzwärmen von Verbindungen mit fast kreisförmiger Flächen-Ausbildung einer bestimmten, und zwar einer verhältnismäßig tiefliegenden Schmelzwärme-Linie einordnen; als Beispiele sind dafür aufzuzählen: Benzol, Pentamethyl-benzol, Hexamethyl-benzol, Perylen und mit einer etwas größeren Streuung Pyridin, Thiophen, Cyclohexen. Es ist bemerkenswert, daß in diesen Beispielen, besonders beim Vergleich Benzol-Hexamethylbenzol-Perylen, die Größe des Flächenmaßes ohne Belang ist. Etwas Ähnliches war bereits bei sphärisch gebauten Molekülen zu beobachten, bei denen nur die gemeinsame Form, nicht aber die Größe der Raumerfüllung, wie die Beispiele Nor-campher und 2.5-*endo*-Äthylencyclohexan einerseits, Campher oder Camphenilol usw. andererseits zeigen, für die Größe der molaren Schmelzwärme bestimmend ist.

¹⁷⁾ Wahrscheinlich nähern sich die einzelnen Linienzüge bei sehr tiefen Schmelzpunktlagen asymptotisch zur α -Achse dem absoluten Nullpunkt.

Einige Monosubstitutionsprodukte des Benzols fallen hinsichtlich ihrer molaren Schmelzwärmen ebenfalls in dieselbe Schmelzwärme-Linie, auf der das Benzol liegt; wie aus den Beispielen Anilin, Phenol, Benzolsäure zu entnehmen ist, wird durch das Anfügen eines kurzen Substituenten die Größe der molaren Schmelzwärme nicht merklich verändert. Dagegen bewirken zwei Substituenten in Benzol eine schon beachtliche Erhöhung der molaren Schmelzwärmen dieser Verbindungen. Dafür scheint in plausibler Weise die Verlängerung der Fläche in einer Richtung maßgebend zu sein, wie auch linear kondensierte Ringe (Naphthalin, Naphthylamin, Anthracen, Anthrachinon) auf derselben Schmelzwärme-Linie liegen. Besonders gut ist die Linearität der molaren Schmelzwärmen bei den Dihalogen-Verbindungen des Benzols ausgeprägt, wobei für die *para*-Verbindungen eine sehr geringe Erhöhung der molaren Schmelzwärmen entsprechend der Schmelzwärme-Geraden sich bemerkbar macht. (In der Zeichnung mit BrJ_m , BrBr_p usw. gekennzeichnet.) Um die gleiche Schmelzwärme-Gerade herum liegen u. a. Chinolin, Phenanthren, Acenaphthen, Diphenyl. Schließlich tritt bei Verknüpfung zweier aromatischer Ringe durch zweigliedrige Ketten eine weitere Erhöhung der molaren Schmelzwärme ein, wie die Beispiele Stilben, Dibenzyl, Tolan, Azobenzol, Azoxybenzol, Salol zeigen. Zieht man in Betracht, daß die zuletzt genannten Verbindungen in ihrer Molekülausdehnung noch länger gestreckt sind als die zuerst besprochenen, so ist der erhöhte Wert der molaren Schmelzwärmen dieser Verbindungen verständlich.

Beim dritten Raumtypus, bei den fadenförmig gebauten Molekülen, ist die Länge der Ketten, wie schon seit langem bekannt, für die Größe der molaren Schmelzwärmen sehr ausschlaggebend. Es steigt in bester Übereinstimmung mit den raumchemischen Vorstellungen bei jedem Gliedzuwachs für die einzelnen Fadenmoleküle die molare Schmelzwärme sehr stark an. Der Anstieg der molaren Schmelzwärme mit dem Zuwachs der Kettenglieder ist dabei so regelmäßig, daß bei normalen Paraffinen die empirische Beziehung: molare Schmelzwärme = absol. Schmelzpunkt mal $(4n \times 0.806 - 1.43)^{18)}$ abzuleiten war. Auch für die normalen Fettsäuren mit mehr als 10 C-Atomen werden bei Vermehrung der Kettenglieder die molaren Schmelzwärmen in einem stufigen Anstieg größer, wobei diese für Fettsäuren mit gerader C-Anzahl nach der Formel $(1.03 \times n - 3.61)^{19)}$, für Fettsäuren mit ungerader C-Anzahl nach der Formel $(0.965 \times n - 4.49)^{19)}$ erfahrungsgemäß von der n-Zahl Kohlenstoff abhängen. In extrem langen Ketten kann bereits die intermolekulare Anziehung in der Gesamtheit größer sein als eine Bindung zweier C-Atome in der Kette, so daß bei Wärmezufuhr anstatt Lösung des Molekülverbandes eine Molekülsprengung eintritt. Daß beim niedrigsten Glied der Grenzkohlenwasserstoffe, beim Methan, die molare Schmelzwärme überaus klein ist, entspricht vollkommen dem kugeligen Bau des Moleküls; die molare Schmelzwärme von CH_4 beträgt nach den Untersuchungen von G. S. Parks und H. M. Huffman²⁰⁾ 0.224 kcal. Im Vergleich zum Methan steigt die molare Schmelzwärme von Äthan (auch Äthylen!) bei ungefähr derselben Schmelzpunktlage gleich auf das dreifache an. (Die normalen Kohlenwasserstoffe sind in der Zeichnung, ihrer Kohlenstoffanzahl entsprechend, mit Ziffern versehen.)

¹⁸⁾ G. S. Parks u. G. G. Todd, Ind. engin. Chem. **21**, 1235 [1929].

¹⁹⁾ W. E. Garner u. A. M. King, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1849.

²⁰⁾ Ind. engin. Chem. **23**, 1138 [1931].

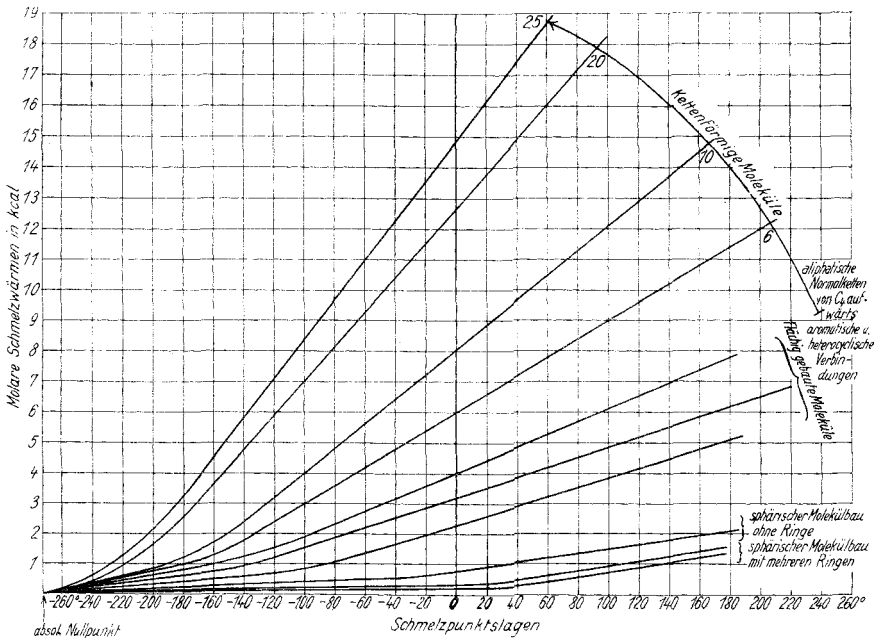
Ungefähr beim Butan wird jene Linie der molaren Schmelzwärme durchschnitten, die in der Verlängerung für die aromatischen Verbindungen charakteristisch ist. Im steten Anstieg nimmt die Größe der molaren Schmelzwärmen der normalen Paraffine mit der Anzahl der Kohlenstoffe zu, wobei die molaren Schmelzwärmen paarweise näher beisammenliegen wie in C_6 , C_7 und C_8 , C_9 ; Verbindungen mit gerader Anzahl von Kettengliedern deuten auf „*trans*“-Charakter hin, die mit ungerader C-Anzahl auf „*cis*“-Charakter. Wie sehr die Form der Raumbeanspruchung die Größe der molaren Schmelzwärme in Übereinstimmung raumchemischer Vorstellungen beeinflusst, sollen einige Beispiele aufzeigen. Das *n*-Octan hat eine seiner Schmelzpunktslage von -57° sehr hohe molare Schmelzwärme $MS = 4.93$ kcal. Im Gegensatz zu seinem fast kugelig gebauten Isomeren Hexamethyl-äthan (Schmp. $+104^\circ$, $MS = 1.70$ kcal); *n*-Amylalkohol (Schmp. 194.2° absol., $MS = 2.35$ kcal), *tert.* Amylalkohol (Schmp. -9° , $MS = 1.06$ kcal); Essigsäure (Schmp. $+17^\circ$, $MS = 2.80$ kcal), Trichlor-essigsäure mit der starken Raumbeanspruchung der Chloratome (Schmp. $+59^\circ$, $MS = 1.41$ kcal), Trimethyl-essigsäure (Schmp. $+35^\circ$, $MS = 0.81$ kcal). Der Unterschied in der Größe der molaren Schmelzwärme tritt dann am stärksten hervor, wenn man Ketten-Moleküle von großer Länge mit sphärisch gebauten Molekülen vergleicht. So hat z. B. das Tritriakontan (Schmp. $+71.1^\circ$, $MS = 25.08$ kcal) eine 54-mal größere molare Schmelzwärme, als diese für ein Keton aus der α -Dicyclo-pentadien-Reihe bei gleichem Schmelzpunkt betragen würde.

Von großem Interesse ist der Hinweis, daß die atomaren Schmelzwärmen der Edelgase annähernd demselben molaren Schmelzwärmen-Niveau angehören, auf dem die molare Schmelzwärme des sphärisch gebauten Methans sich befindet. Während bei den Edelgasen Neon²¹⁾ (Schmp. 24.5° absol., $MS = 0.0801$ kcal), Argon²¹⁾ (Schmp. 83.8° absol., $MS = 0.281$ kcal), Krypton²¹⁾ (Schmp. 116° absol., $MS = 0.3907$ kcal) die konstante Verhältniszahl Atomare Schmelzwärme $\frac{\text{absol. Temperatur}}{\text{absol. Temperatur}} = 3.33$ aufweisen, haben die zweiatomigen Moleküle der Halogene die Verhältniszahl von ungefähr 9.6. Letztere haben also den dreifach höheren Wert der molaren Schmelzwärmen, reduziert auf die gleiche Schmelzpunktslage, gleichwie die molare Schmelzwärme von Äthan dreimal höher ist als dieselbe von Methan beträgt. Auch die kollinearen dreiatomigen Moleküle von CO_2 , N_2O , CS_2 liegen auf einer Schmelzwärme-Geraden; es ist mithin auch aus der Größe der molaren Schmelzwärme für das N_2O -Molekül die Stabform anzunehmen.

Rückblickend läßt sich sagen, daß fast ausnahmslos bei den organischen Verbindungen die Größe der molaren Schmelzwärmen durch die Raumform ihrer Moleküle bestimmt wird, daß die Natur der Atome sowie funktioneller Gruppen, soweit der homöopolare Charakter halbwegs gewahrt bleibt, von sehr untergeordneter Bedeutung ist. Die molaren Schmelzwärmen organischer Verbindungen lassen sich nach der Form der Raumbeanspruchung der Moleküle den einzelnen Ästen des in der nebenstehenden Zeichnung ersichtlichen Strahlenbündels zu- sowie dazwischenordnen.

²¹⁾ Klaus Clusius, Ztschr. physikal. Chem. [B] **31**, 459 [1936].

Für Helium beträgt die molare Schmelzwärme bei 3.5° abs. 0.00546 kcal, W. H. Keesom u. A. P. Keesom, Physica **3**, 105 [1936], Leiden.



Abbild. 2.

Nur die Vertreter einer chemischen Körpergruppe, und von diesen selbst nur einige, fügen sich nicht in den Rahmen der stereochemischen Betrachtungsweise ein: es ist dies die Gruppe der monocyclischen Polymethylen-Verbindungen. Von diesen lassen mehrere bisher untersuchte Verbindungen, wie z. B. das niedrigschmelzende 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan (Schmp. $+158^{\circ}$), Methylcyclohexan, Cyclohexen im Hinblick auf die Größe der molaren Schmelzwärme die Gemeinsamkeit mit den flächenhaften Molekülen, wie sie bei aromatischen Verbindungen und auch bei 6-gliedrig gesättigten und ungesättigten Heterocyclen, z. B. Dioxan, Piperidin, Piperazin²²⁾ vorliegen, erkennen. Dagegen weisen die bisher untersuchten alicyclischen Kohlenwasserstoffe mit 5 und 6 Ringgliedern, Cyclopentan, Cyclohexan, dann das Cyclohexanol sowie die Monoketone der Polymethylen-Verbindungen von C_8 bis C_{17} 6- bis 10-fach kleinere molare Schmelzwärmen auf im Vergleich zu Molekülen von fast flächigem Raumbau.

Bei dem nach der klassischen stereochemischen Vorstellung und nach interferometrischer Untersuchung zweifellos plan gebauten Cyclopentan und den ziemlich flächenhaften Molekülen von Cyclohexan und Cyclohexanol versagt die rein stereochemische Betrachtung; es kommt bei diesen noch ein anderer Faktor hinzu, der in seinem Wesen noch nicht geklärt ist.

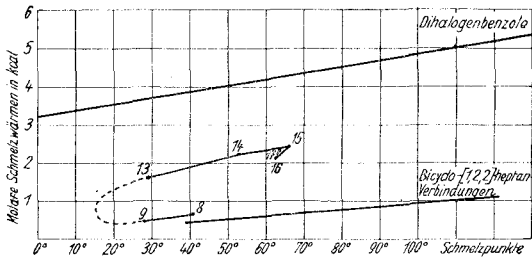
Als weiteres Beispiel hierfür ist 1.2-*trans*-Cyclopentadienol (Schmp. $+54^{\circ}$) zu erwähnen, das ich gemeinsam mit Hrn. J. Jörgl auf seine molare Schmelzpunkts-Erniedrigung untersuchte. Dabei waren die Bestimmungen infolge starker Wasseranziehung — dieses Diol zerfließt bei 0.02 g Menge innerhalb von 30 Sek. an der Luft — nur unter bestimmten Untersuchungsbedingungen klaglos durchzuführen:

²²⁾ Nach eigenen Untersuchungen.

		Molare Schmp.- Erniedrigung E:
7.55 mg Azobenzol	in 220.0 mg Lösgsm.: $\Delta = 6.3^{\circ}$	33.4
17.60 „ Vanillin	„ 285.8 „ „ $\Delta = 13.8^{\circ}$	34.1
21.40 „ Diphenylamin	„ 332.9 „ „ $\Delta = 12.4^{\circ}$	32.6
22.30 „ Menthol	„ 315.5 „ „ $\Delta = 15.2^{\circ}$	33.6
Mittelwert		33.4

Aus dem hohen Wert der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung berechnet sich eine entsprechend kleine molare Schmelzwärme von 0.65 kcal für das 1.2-*trans*-Cyclopentadienol, ein Wert, der mit der molaren Schmelzwärme von Cyclohexanol auf derselben Schmelzwärme-Geraden liegt.

Bei den vielgliedrigen monocyclischen Polymethylen-Ketonen (C_8 bis C_{17}), die nach den Untersuchungen von K. Ziegler und R. Aurnhammer²³⁾ sehr hohe molare Gefrierpunkts-Erniedrigungen haben ($E = 21-54$), dürfte gemäß der sehr kleinen molaren Schmelzwärmen (berechnet) derselbe bisher ungeklärte Faktor wirken, außerdem kann bei den niedrigen Gliedern (C_8-C_{10}) ein fast sphärischer Bau, der modellmäßig möglich, aber nicht erzwungen ist, aus mehrfachen Gründen angenommen werden. Da diese Verbindungen in raumchemischer Hinsicht ein großes Interesse beanspruchen, sind in der nebenstehenden Zeichnung ihre molaren Schmelzwärmen eingetragen. Zur vergleichenden Bewertung dieser molaren Schmelzwärmen sind die Schmelzwärme-Geraden der Ketone des Bicyclo-[1.2.2]-heptans wie die der Dihalogenbenzole mit eingezeichnet. Wie aus der Figur hervorgeht, nähern sich die



Abbild. 3.

molaren Schmelzwärmen von Cyclo-octanon und Cyclo-nanon stark der Schmelzwärme-Geraden der fast sphärisch gebauten Bicyclen. Diese Tatsache sowie die Fähigkeit des Cyclo-octanons, ausnahmslos mit den fast kugelig gebauten bicyclischen Verbindungen feste Lösungen bzw. isomorphe Mischungsreihen zu bilden²⁴⁾²⁵⁾, machen es sehr wahrscheinlich, daß die Ketone

²³⁾ A. 513, 53 [1934].

²⁴⁾ Pirsch: Isomorphie und ihre Abhängigkeit vom Raumbau organischer Verbindungen, B. 69, 1323 [1936].

²⁵⁾ Es kommt dabei sehr auf das Ausmaß der Abweichung von der Raoult'schen Beziehung an; so zeigt das Cyclo-octanon die Ausbildung fester Lösungen mit kugelig gebauten bicyclischen Verbindungen so stark an, daß die beobachteten Depressionen im Vergleich zu den Werten nach der Raoult'schen Beziehung 5 bis 10-mal kleiner sind, in Grenzfällen war sogar Additivität der Schmelzpunkte nach der einfachen Mischungsregel zu beobachten. Andererseits weist bereits das Cyclohexan im Gegensatz zum Benzol mit dem fast sphärisch gebauten Camphan auf geringe Ausbildung einer festen Lösung hin; die Abweichung von der Raoult'schen Beziehung beträgt dabei nur 20% (s. W. Hückel, K. Kemetan u. H. Severin, A. 518, 185 [1935]).

der Polymethylen-Verbindungen (C_8-C_{10}) im Molekülbau der sphärischen Raumerfüllung am nächsten kommen.

Auch die hohen Dichte-Maxima der Mono-Keton-Verbindungen $C_8H_{14}O$ mit d 0.958, $C_9H_{16}O$ mit d 0.961 und $C_{10}H_{18}O$ mit d 0.964, die bezeichnenderweise den Dichten der [1.2.2]-bicyclischen Ketonen sehr nahe kommen, würden auf eine fast kugelige Molekülausdehnung hinweisen. Auf der in der Zeichnung punktierten Kurve dürften die molaren Schmelzwärmen der cyclischen Ketone C_{10} bis C_{12} liegen, die bisher noch nicht bestimmt werden konnten. Die Größe der molaren Schmelzwärme von Cyclo-tridecanon zeigt an, daß bei dieser Verbindung und bei den höheren Homologen bereits eine beachtliche Abweichung von der sphärischen Raumerfüllung der Moleküle vorliegen muß. Dies geht auch daraus hervor, daß in Übereinstimmung mit meiner raumchemischen Anschauung das Cyclo-pentadecanon (Exalton) weder mit Cyclo-octanon noch mit Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Verbindungen Mischkristalle bildet²⁴⁾, also bei Molekulargewichts-Bestimmungen in diesen Lösungsmitteln genaue Raoult-Werte zeigt. Auch im Geruch differenzieren sich deutlich höhere Keton-Homologe vom Cyclo-octanon, dessen Geruch wie der der Ketone von [1.2.2]-Bicyclen täuschend campherähnlich sind. Schließlich ergaben röntgenographische Untersuchungen von Alex. Müller²⁶⁾, daß im Cyclo-dodecan das Molekül bereits als abgeplattetes Ellipsoid aufzufassen ist.

Ich glaube, daß besonders die Größe der molaren Schmelzwärmen im Vergleich mit normalen aliphatischen Ketten über die Form der Raumerfüllung monocyclischer Polymethylen-Verbindungen manchen Aufschluß geben wird. Die Annahme und der Hinweis durch Röntgeninterferenz-Messungen, daß vielgliedrige monocyclische Polymethylen-Verbindungen von C_{16} aufwärts in ihrem Bau mit parallel gelegten aliphatischen Ketten zu vergleichen sind, werden auch mit Hilfe der molaren Schmelzwärmen geprüft werden können. Gleichzeitig wird bei derselben Annahme festzustellen sein, inwieweit die parallel gelegten Ketten bei monocyclischen Polymethylen-Verbindungen innerhalb desselben Moleküls sich gegenseitig beeinflussen, wobei dieser Einfluß wertmäßig durch bedeutend kleinere Werte der molaren Schmelzwärme gegenüber den Werten von gleich langen aliphatischen Normalketten zum Ausdruck kommen wird. Dabei wird wahrscheinlich in demselben Ausmaß in der Schmelze der kybotaktische Zustand wie bei aliphatischen Ketten gewahrt bleiben. Wie dabei die Schmelzpunktslage mit in Rücksicht zu ziehen ist, ergibt sich aus der großen graphischen Darstellung. Zwei Verbindungen mögen unter Vergleich den durch die Cyclisierung bedingten Einfluß auf die Größe der molaren Schmelzwärme annähernd erkennen lassen. Das 8-Penta-decanon (Caprylon) Schmp. 42.2° hat infolge seiner sehr langen aliphatischen Kette die sehr hohe molare Schmelzwärme von 14.0 kcal²⁷⁾. Das monocyclische Keton mit derselben Kohlenstoffanzahl, das Exalton Schmp. 65.6°, das bei Berücksichtigung der Verknüpfungswülste ungefähr nur ein Drittel der Länge von Caprylon hat, besitzt die molare Schmelzwärme von 2.39 kcal.

Eine sehr bemerkenswerte Beziehung hat vor kurzem C. J. Phillips²⁸⁾ zwischen dem Raman-Spektrum und der latenten Schmelzwärme nicht assoziierter Substanzen aufgefunden. Demnach ist die Wellenlänge λ proportional einer Konstante mal einer ganzen Zahl, die die Wertreihe 1, 2, 3... durchläuft, und umgekehrt proportional der molaren Schmelzwärme: $\lambda = 0.2845 \text{ m/M.S.}$ Bei 38 organischen und anorganischen Substanzen im kristallinen und flüssigen Zustand waren die Wellenlängen zu berechnen, die mit den beobachteten Wellenlängen der ultraroten Absorptionsbanden gut übereinstimmten.

²⁶⁾ Helv. chim. Acta **16**, 155 [1933].

²⁷⁾ F. Giral, An. Soc. Espan. Física Quím. **33**, 438 [1935].

²⁸⁾ Physic. Rev. [2] **47**, 792 [1935].

Durch die stark raumform-bedingte Abhängigkeit der molaren Schmelzwärmen drängt sich die Frage auf, ob auch andere intermolekulare Kräfteerscheinungen, die wie diese etwa aus der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten oder aus der Größe der molaren Verdampfungswärme meßbar sind, von der Form der Raumbeanspruchung der Molekeln beeinflusst werden. Im gegebenen Falle dürften dann dieselben Raumtypen, freilich nicht so stark unterschiedlich, für die Größe dieser Stoffkonstanten maßgebend sein. Dabei scheint bei Flüssigkeiten nicht so sehr die spezifische Wärme, also die Wärmeaufnahme auf je 1°, sondern vielmehr die Summe der spezifischen Wärmen vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt stark von der Raumform der Molekeln beeinflusst zu sein. So erstreckt sich z. B. die Summe der spezifischen Wärme von *n*-Pentan. Schmp. —131°, Sdp. +36°, über 167 Wärmegrade, hingegen die Summe beim Tetramethyl-methan, Schmp. —20°, Sdp. +9.5°, nur über 29.5 Wärmegrade. Da die schon bekannten empirisch gefundenen Siedepunkt-Regeln, mit anderen Worten formuliert, auf die Form der Raumbeanspruchung zurückzuführen sind, müssen auch die molaren Verdampfungswärmen gemäß der Troutonschen Beziehung von der Raumform der Molekeln beeinflusst sein. Mithin wird die Größe der Gitterkräfte in einem Molekülgitter vom gleichen einordnenden Prinzip, nämlich von der Form der Raumbeanspruchung organischer Verbindungen, abhängen.

4. Alex. McKenzie und Alex. Ritchie: Optisch aktive Methyl- und Äthyl-benzoine.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]

(Eingegangen am 22. Oktober 1936.)

Das erste Beispiel der Darstellung eines optisch aktiven Acyloins der Grundform $R.C^*H(OH).CO.R$ durch Einwirkung von Grignard-Verbindungen auf ein Amid einer Oxy-säure bildete die Darstellung von (—)-Benzoin aus (—)-Mandelsäure-amid¹⁾. Seitdem ist diese Methode in andern Richtungen erweitert worden, zuletzt beispielsweise durch die Darstellung der optisch aktiven Anisoine²⁾, während Darstellungsmethoden von optisch aktiven Ketonen ebenfalls in diesem Laboratorium gefunden wurden. So ist (+)-Mandelsäure-nitril ein passendes Ausgangsmaterial nicht nur für (—)-Benzoin³⁾, sondern auch für gemischte Benzoine vom Typus $R.C^*H(OH).CO.R^4)$, während optisch-aktive Ketone vom Typus $\begin{matrix} R \\ | \\ R' > C^*H.CO.R \end{matrix}$ aus Glykolen oder Amino-alkoholen mit Hilfe von Semipinakolin-Umlagerungen⁵⁾ oder der Semihydrobenzoin-Wanderung von Wasserstoff⁶⁾ erhalten wurden.

¹⁾ McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **93**, 309 [1908].

²⁾ McKenzie u. Pirie, B. **69**, 861 [1936].

³⁾ Smith, B. **64**, 427 [1931].

⁴⁾ McKenzie u. Kelman, Journ. chem. Soc. London **1934**, 413.

⁵⁾ McKenzie, Roger u. Wills, Journ. chem. Soc. London **1926**, 779; McKenzie u. Dennler, B. **60**, 220 [1927]; Roger u. McKenzie, B. **62**, 272 [1929]; McKenzie u. Mills, B. **62**, 284 [1929].

⁶⁾ Roger u. McKay, Journ. chem. Soc. London **1933**, 332.