

## 69. Arthur Lüttringhaus und Gertrud Vierk: Molekulare Oberfläche und Schmelzwärme bei Kohlenstoffverbindungen, II. Mitteilung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle/Saale.]

(Eingegangen am 2. April 1949.)

Das in der ersten Mitteilung gebrachte Material über Schmelzwärme-Werte wird durch neuere Literaturdaten sowie eigene calorimetrische Bestimmungen erheblich erweitert. Nach Anwendung neuer, auf einheitlichen Maßstab gebrachter Stuart-Kalotten werden die Werte der molekularen Oberfläche, wie auch das gesamte Tabellenmaterial, gegenüber den früheren Angaben korrigiert und erweitert. Die von uns früher aufgestellte Schmelzwärme-Regel

$$\frac{\text{Schmelzentropie}}{\text{Molekel-Oberfläche}} = \text{konst.} \quad (\text{innerhalb morphologisch verwandter Stoffklassen})$$

wird in noch breiterem Bereich für gültig befunden.

Auf Grund der Vorstellung, daß die ein Krystallgitter zusammenhaltenden Kräfte von der Oberfläche der Bausteine ausgehen, haben wir in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> nachzuweisen versucht, daß die Schmelzwärme von Kohlenstoffverbindungen in erster Linie durch Gestalt und Größe der Molekel-Oberfläche bestimmt wird. Bildet man den Quotienten aus der molaren Schmelzentropie ( $\Delta S_E$ ) und der Oberfläche (O) einer Einzelmolekel, so erhält man innerhalb morphologisch verwandter Stoffklassen in der Tat befriedigend konstante Werte, und zwar für Kettenmolekeln etwa doppelt so hohe wie für Scheiben- und Kugelmolekeln.

Durch diese einfache Beziehung  $\Delta S_E/O$  werden die Schmelzwärmen von Verbindungen der verschiedensten Stoffklassen und Molekelgrößen einander vergleichbar.

Eine große Zahl organischer Verbindungen zeigt abnorm niedrige Schmelzwärme-Werte; bei näherem Studium hat man durchweg gefunden, daß es sich um Stoffe handelt, die im festen Zustande bereits Umwandlungen erleiden, die mit meist beträchtlichen Wärmeaufnahmen verbunden sind. J. O. Hirschfelder, D. P. Stevenson und H. Eyring<sup>2)</sup> sowie A. Eucken<sup>3)</sup> haben nun darauf hingewiesen, daß eine Summierung der Umwandlungs- und der Schmelzentropie ( $\Delta S_U + \Delta S_E = \sum \Delta S$ ) bei derartigen Stoffen wieder zu normalen Werten führt, die in der Größenordnung der Schmelzentropie von Stoffen ohne Umwandlungen im festen Zustande liegen. Unsere Beziehung gestattete, die volle Berechtigung dieser Vorstellung zu erweisen.

Die Oberfläche bestimmten wir an Kalotten-Modellen nach Stuart<sup>4)</sup>, deren Berechtigung der Erstgenannte von uns in einer Reihe von Arbeiten seit 1937<sup>5)</sup> nachzuweisen versucht hat und deren Wert seither in immer breiterem Umfange erkannt wurde<sup>6)</sup>. Wir ermittelten die „Rohoberfläche“ (die zumeist dem engsten Rotationskörper entspricht) an diesen käuflichen Modellen und waren bemüht, deren Maßstab in besonders sorgfältiger Weise durch Vergleich eines langkettigen Paraffin-Modells mit den bekannten röntgenographischen Daten festzustellen. An unseren Modellen entsprachen 2,385 cm einer Å-Einheit, während der von der Herstellerfirma angegebene Maßstab 2 cm: 1 Å betragen sollte. Inzwischen stellte es sich heraus, daß nur der Maßstab der C-Kalotten, welche allein die

<sup>1)</sup> A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* [A] **59**, 228 [1947].

<sup>2)</sup> *Journ. chem. Physics* **5**, 896 [1937]. <sup>3)</sup> *Angew. Chem.* **55**, 163 [1942].

<sup>4)</sup> *Ztschr. physik. Chem.* [B] **27**, 350 [1934].

<sup>5)</sup> A. Lüttringhaus, *A.* **528**, 222 [1937]; **557**, 116 [1947]; *Naturwiss.* **30**, 40 [1942].

<sup>6)</sup> Vergl. z. B. K. Freudenberg u. H. Boppel, *B.* **73**, 611 [1940]; E. Wolfhardt, *B.* **80**, 64 [1947]; K. Ziegler, *Angew. Chem.* [A] **61**, 168 [1939].

Länge der langen Paraffinkette bestimmen, 2.385 betrug, während die übrigen Kalotten, z.B. für H, O und Halogene, dem Faktor 2 recht gut entsprachen. Da wir nun generell den Maßstab  $2.385 \text{ cm} : 1 \text{ \AA}$  bzw.  $2.385^2 = 5.69 \text{ qcm} : 1 \text{ \AA}^2$ , verwandten, sind die Angaben über die Molekel-Oberflächen zu klein, d.h. die Werte für  $\Delta S_E/O$  bzw.  $\sum \Delta S/O$  zu groß ausgefallen und zwar besonders bei solchen Stoffen wie Tetrachlorkohlenstoff, bei denen die C-Dimensionen nur wenig mitspielen.

Zur Anstellung sorgfältigerer Betrachtungen haben wir deshalb unsere Modelle durch Abschleifen der aliphatischen und aromatischen C-Kalotten auf einheitlichen Maßstab  $2 \text{ cm} : 1 \text{ \AA}$  gebracht, dem übrigens die in neuerer Zeit gelieferten Stuart-Modelle recht genau entsprechen. Die Berechnungsweise ist im Anhang kurz erläutert.

Da diese neuen Oberflächenberechnungen aus den verbesserten Modellen eine Korrektur der Werte aus der ersten Mitteilung erforderlich machen, fügen wir die alten Tafeln in korrigierter Form ein; damit sind die Werte aus der I. Mitteilung<sup>1)</sup> als überholt zu betrachten.

#### A) Ketten-Molekeln.

Vorangestellt seien die *n*-Paraffine (Tafel I); die Reihe ist, soweit das Heranziehen neuer Literaturwerte glückte, entsprechend erweitert. Für Äthan wurden die neueren Daten von R. K. Witt und J. D. Kemp<sup>7)</sup> zugrunde gelegt (Oberflächenberechnung s. Anhang). Neu aufgenommen wurden  $C_{18}$ <sup>8)</sup> und  $C_{32}$ <sup>9)</sup>.  $C_{32}$  besitzt einen Umwandlungspunkt bei  $64.6^\circ$ . Die in der Tafel angegebene Schmelzwärme wurde durch Extrapolation aus der calorimetrisch bestimmten Lösungswärme gewonnen<sup>10)</sup>. Bemerkenswert ist, daß auch  $C_9$  einen Umwandlungspunkt besitzt und zwar  $2.5^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes<sup>11)</sup>. Wegen der Nähe der Fixpunkte konnte die Umwandlungswärme nicht gesondert bestimmt werden und ist in der Schmelzwärme mit enthalten.

Ein Vergleich mit der alten Tafel ergibt, daß

1.) die niederen Glieder  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ , die ja noch keinen ausgesprochenen Kettencharakter besitzen, nicht mehr die unbefriedigend hohen  $\Delta S/O$ -Zahlen zeigen, sondern sich dem Ansteigen der Werte für den Übergang vom Kugel- zum Kettencharakter gut einfügen,

2.) von etwa  $C_{10}$  an die Werte befriedigend konstant werden, wie es dem Erreichen des Kettentyps entspricht, und

3.) die abfallende Tendenz bei den höheren Gliedern wegfällt. Es fällt weiterhin bei den Paraffinen mit einer calorimetrisch bestimmten Umwandlung auf, daß nicht nur  $\sum \Delta S/O$  einen konstanten Wert zeigt, sondern daß dies auch bei den Werten  $\Delta S_E/O$  und  $\Delta S_U/O$  der Fall ist. Lediglich Undecan fällt bezüglich  $\Delta S_U/O$  aus der Reihe. Die Konstanz bei den übrigen Gliedern läßt auf innere Verwandtschaft der Morphotropie schließen. Bei ausgesprochenen Kettenmolekeln der *n*-Paraffinreihe werden demnach als Grenzwerte erreicht:

$$S/O \cong 0.13 \text{ (0.16) für geradzahlige Ketten,}$$

$$S/O \cong 0.12 \text{ (0.15) für ungeradzahlige Ketten.}$$

(Die eingeklammerten Werte entsprechen der I. Mitteil. und sind nunmehr zu verwerfen.)

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **59**, 273 [1937].

<sup>8)</sup> J. W. Oldham u. A. R. Ubbelohde, Proceed. chem. Soc. London Ser. A. **176**, 50/75 [1940].

<sup>9)</sup> C. D. West, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 742 [1937].

<sup>10)</sup> G. S. Parks u. R. D. Rowe, Journ. chem. Physics. **14**, 507 [1946].

<sup>11)</sup> H. M. Huffman, G. S. Parks u. M. Barmore, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3876 [1931].

Tafel 1. n-Paraffine\*).

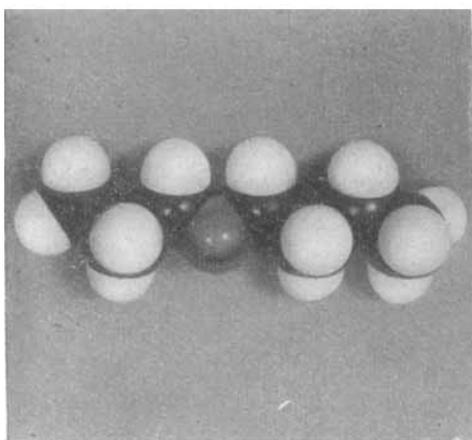
n	T <sub>E</sub> (T <sub>U</sub> )	$\frac{[\Delta S_E]}{(\Delta S_U)}$ $\sum \Delta S$	Ober- fläche i. Å <sup>2</sup>	$\frac{[\Delta S_E/O]}{(\Delta S_U/O)}$	$\sum \Delta S/O$	$\sum \Delta S/n$
C <sub>2</sub>	89.8	7.6	77.1		0.098	3.80
C <sub>3</sub>	84.5	9.97	91.3		0.109	3.32
C <sub>4</sub>	134.0 (107.0)	$\frac{[7.78]}{(4.71)}$ 12.50	110.3	$\frac{[0.071]}{(0.042)}$	0.113	3.13
C <sub>5</sub>	144.0	13.90	129.3		0.108	2.77
C <sub>6</sub>	178.0	17.40	148.3		0.117	2.90
C <sub>7</sub>	182.7	18.40	167.3		0.110	2.63
C <sub>8</sub>	216.0	22.80	186.3		0.122	2.85
C <sub>9</sub>	219.5	24.00	205.3		0.117	2.67
C <sub>10</sub>	243.1	28.30	224.3		0.126	2.82
C <sub>11</sub>	247.2 (236.0)	$\frac{[21.50]}{(6.40)}$ 27.90	243.4	$\frac{[0.038]}{(0.027)}$	0.115	2.54
C <sub>12</sub>	263.5	33.20	262.3		0.127	2.75
C <sub>14</sub>	278.6	37.95	300.3		0.126	2.72
C <sub>18</sub>	299.8	46.63	376.3		0.124	2.59
C <sub>20</sub>	309.4	47.50	414.3		0.115	2.23
C <sub>22</sub>	316.9 (313.4)	$\frac{[36.91]}{(22.02)}$ 58.93	452.3	$\frac{[0.082]}{(0.048)}$	0.130	2.68
C <sub>25</sub>	326.3	57.76	509.3		0.113	2.31
C <sub>26</sub>	329.3 (323.3)	$\frac{[42.63]}{(25.89)}$ 88.52	528.3	$\frac{[0.081]}{(0.049)}$	0.130	2.64
C <sub>30</sub>	338.7 (332.2)	$\frac{[48.56]}{(26.26)}$ 74.82	604.3	$\frac{[0.080]}{(0.044)}$	0.124	2.49
C <sub>32</sub>	343.6	77.0	642.3		0.120	2.40
C <sub>33</sub>	344.0	73.0	661.3		0.110	2.21
C <sub>34</sub>	345.5 (341.0)	$\frac{[55.31]}{(33.66)}$ 88.97	680.3	$\frac{[0.081]}{(0.050)}$	0.131	2.61
C <sub>35</sub>	347.2 (344.6)	$\frac{[59.51]}{(28.49)}$ 88.00	699.3	$\frac{[0.085]}{[0.041]}$	0.126	2.51

\*) entsprechend der Tafel 2 der I. Mitteilung.

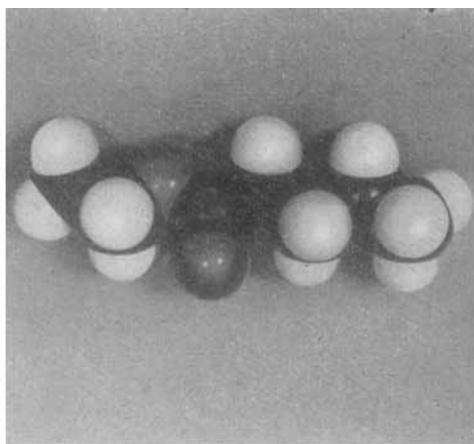
n = Kettlänge

T<sub>E</sub> = Schm.-Temp. absol.T<sub>U</sub> = Umwandlungstemp.ΔS<sub>E</sub> = SchmelzentropieΔS<sub>U</sub> = UmwandlungsentropieO = Oberfläche in Å<sup>2</sup>.

In der Paraffinreihe haben wir uns nun die Aufgabe gestellt, die Betrachtung von den reinen Kohlenwasserstoffen auf sauerstoffhaltige Derivate auszuweiten. Fettsäuren und Alkohole seien allerdings, abgesehen von vielfältigen Umwandlungserscheinungen, wegen ihrer Neigung zu ausgesprochenen Doppel- bzw. Übermolekülen auch noch im flüssigen Zustande, vorerst zurückgestellt. Die meisten Schmelzwärmedaten waren verfügbar bei den Estern. Für Ester von *n*-Alkoholen mit *n*-Fettsäuren ist röntgenographisch erwiesen<sup>12)</sup>, daß sie wie *n*-Paraffine gestreckte Zickzack-Ketten im Krystall bilden; für unsere Oberflächenberechnungen durften wir deshalb die charakteristische Estergruppe  $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$  wie eine  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \diagup \end{array}$ -Gruppe behandeln, ohne, was das rein Geometrische angeht, einen irgendwie ins Gewicht fallenden Fehler zu machen. Die Abbild. 1 und 2 mit Modellen eines Äthers und Esters sollen dies verdeutlichen.



Abbild. 1. Modell eines Äthers.



Abbild. 2. Modell eines Esters.

In der Tafel 2 werden die Berechnungen für die Methyl ester einbasischer *n*-Fettsäuren durchgeführt. Die Übereinstimmung des Wertes  $\sum \Delta S/O$  mit dem bei den Paraffinen gefundenen ist recht gut. Auch hier scheint Ungeradzahligkeit (Nonadecansäuremethyl ester) etwas niedrigere Werte zu verursachen.

Die Werte der Äthylester (Tafel 3) liegen sehr ähnlich. Das Fehlen höherer geradzahligter Vertreter erschwert einen Vergleich mit den Methyl estern und den *n*-Paraffinen. Auffallend ist wieder, daß bei den Vertretern mit Umwandlungen die Werte für  $\Delta S_E/O$  wie für  $\Delta S_U/O$  recht konstant liegen.

Für andere Kettenverbindungen wie Dicarbonsäureester, Äther und Ketone (Tafel 4) standen nur wenige Daten zur Verfügung und zwar nur für die niederen Glieder dieser Reihen. Die Niedrigkeit der  $\Delta S/O$ -Werte wird indessen nicht erschöpfend dadurch gedeutet, daß der volle Kettencharakter noch nicht erreicht ist, denn die Werte der *n*-Paraffine gleicher Kürze liegen deutlich höher. In

<sup>12)</sup> R. Kohlhaas, Ztschr. Kristallogr. **98**, 418 [1938]; **B. 73**, 189 [1940].

Tafel 2. Methyl ester einbasischer Fettsäuren.

Methylester der	n	$L_E$ ( $L_U$ ) kcal/Mol	$T_E$ ( $T_U$ )	$\frac{[\Delta S_E]}{(\Delta S_U)}$ $\sum \Delta S$	Oberfläche i. $\text{Å}^2$	$\frac{[\Delta S_E/O]}{(\Delta S_U/O)}$	$\sum \Delta S/O$	$L_E$ be- stimmt von...; Methode
Amcisensäure	3	1.80	173.0	10.41	91.3		0.114	Timmermanns; kryoskop.
Myristinsäure	16	10.63	291.5	36.47	338.3		0.108	Garner; calorim.
Palmitinsäure	18	13.23	302.2	43.78	376.3		0.116	„
Stearinsäure	20	15.40	310.9	49.53	414.3		0.119	„
Nonadecansäure	21	10.24 (4.63)	311.8 (304.2)	$\frac{[32.84]}{(15.23)}$ 48.07	433.3	$\frac{[0.076]}{(0.035)}$	0.111	„
Arachinsäure	22	17.62	318.6	55.31	452.3		0.122	„
Behensäure	24	19.68	324.9	60.56	490.3		0.125	„

diesen kleinen Molekeln dominiert die Anwesenheit der 1 bis 4 Sauerstoffatome von Carbonyl- und Ätherfunktion; die verstärkten Dipolkräfte führen schon zu merklicher Assoziation im flüssigen Zustande. Wenn der Krystall, der als Riesen-Übermolekül zu betrachten ist, zusammenbricht, zerfällt er nicht bis zur einzelnen Molekel, sondern z. Tl. nur bis zu mehrzähligen Assoziaten; daß dies eine Erniedrigung der Schmelzwärme bedingen kann, hat Eucken am Beispiel von Stoffen ausgeführt, die, wie z. B. Carbonsäuren, ausgesprochen stabile Doppelmolekeln im flüssigen Zustande bilden.

Interessant war die Prüfung unserer Beziehung an der von J. W. Oldham und A. R. Ubbelohde<sup>13)</sup> (allerdings nur kryoskopisch) gemessenen Reihe gestreckter Heptadecanone mit (von  $C_2$  bis  $C_6$ ) wechselnder Stellung der Carbonylgruppe (Tafel 5). Hier treten, offenbar wegen des Dominierens der langen Paraffinkette, die Dipolkräfte des Ketosauerstoffs in den Hintergrund: die  $\Delta S_E/O$ -Zahlen haben den normalen Wert der ungeradzahligen Paraffine, wobei bemerkenswert ist, daß der Wert etwas höher liegt, wenn die Carbonylgruppe entweder am Ende oder ganz in der Mitte der Kette liegt.

Wegen der Dürftigkeit des aus der Literatur erfaßbaren Materials über langkettige Ester und Äther der Paraffinreihe haben wir zwecks Prüfung unserer Beziehung einige charakteristische Vertreter mit Äther- und Esterfunktion in möglichst reinem Zustande dargestellt und ihre Schmelzwärme calorimetrisch nach der Mischungsmethode bestimmt. Näheres über Apparatur und Methode soll später mitgeteilt werden. Maßgebend für die Auswahl war, daß für Ester langkettiger  $n$ -Paraffin-carbonsäuren nur Literaturwerte für Methyl- und Äthylester vorlagen; somit bleibt zu untersuchen, ob der Sitz der  $CO_2$ -Gruppe innerhalb der Kette von Einfluß ist ( $n$ -Decyl-stearat, Cetylstearat). Das Paar Tetradecandicarbonsäure-dimethylester und Äthylenglykol-dilaurinsäure-

<sup>13)</sup> Trans. Faraday Soc. **35**, 328 [1939].

Tafel 3. Äthylester einbasischer Fettsäuren.

Äthylester der	n	$L_E$ ( $L_U$ ) kcal/Mol	$T_E$ ( $T_U$ )	$\frac{[\Delta S_E]}{(\Delta S_U)}$ $\sum \Delta S$	Ober- fläche i. $\text{Å}^2$	$\frac{[\Delta S_E/O]}{(\Delta S_U/O)}$	$\sum \Delta S/O$	$L_E$ be- stimmt; von...; Methode
Ameisensäure	4	2.20	193.0	11.40	110.3		0.103	Timmer- manns; kryoskop.
Essigsäure	5	2.49	189.2	13.20	129.3		0.102	Parks; Hufm. cal.
Laurinsäure	15	9.48	271.5	34.89	319.3		0.109	Garner; calorim.
Myristinsäure	17	11.17	284.2	39.33	357.3		0.110	„
Palmitinsäure	19	12.68	296.35	42.81	395.3		0.108	„
Margarinsäure	20	8.66 (3.96)	298.3 (291.2)	$\frac{[29.03]}{(13.60)}$ 42.63	414.3	$\frac{[0.070]}{(0.033)}$	0.103	„
Stearinsäure	21	9.44 (4.87)	304.2 (300.2)	$\frac{[31.01]}{(16.25)}$ 47.26	433.3	$\frac{[0.072]}{(0.037)}$	0.109	„
Nonadecansäure	22	10.32 (4.42)	309.2 (300.2)	$\frac{[33.36]}{(14.72)}$ 48.08	452.3	$\frac{[0.074]}{(0.032)}$	0.106	„
Arachinsäure	23	10.93 (5.46)	313.51 (306.6)	$\frac{[34.87]}{(17.80)}$ 52.67	471.3	$\frac{[0.074]}{(0.038)}$	0.112	„
Behensäure	25	12.42 (6.21)	320.9 (312.1)	$\frac{[38.70]}{(19.89)}$ 58.59	509.3	$\frac{[0.076]}{(0.039)}$	0.115	„
Lignocerinsäure	27	13.82 (6.75)	327.35 (317.6)	$\frac{[42.22]}{(21.23)}$ 63.45	547.3	$\frac{[0.077]}{(0.039)}$	0.116	„
Cerotinsäure	29	15.22 (7.44)	332.7 (322.6)	$\frac{[45.75]}{(23.06)}$ 68.81	585.3	$\frac{[0.078]}{(0.040)}$	0.118	„
Melissinsäure	33	17.93 (8.05)	341.4 (334.6)	$\frac{[52.50]}{(24.06)}$ 76.56	661.3	$\frac{[0.079]}{(0.038)}$	0.117	„

ester soll Grenzfälle liefern, bei denen die beiden Estergruppen einmal ganz an den Enden, einmal möglichst in der Mitte der Kette liegen. Materialschwierigkeiten begrenzten im übrigen die Auswahl. Den Dicytläther wählten wir als Vertreter der langkettigen Äther, weil seine Struktur als ungeknickte Kettenmolekel von Kohlhaas besonders sorgfältig auf röntgenographischem Wege ermittelt worden ist<sup>12)</sup>.

Tafel 4. Dicarbonsäureester, Äther, Ketone.

	n	$L_E$ kcal/Mol	$T_E$	$S_E$	Oberfl. i. $\text{\AA}^2$	$\Delta S/O$	$L_E$ best. von...; Methode
Oxalsäure- dimethylester ..	6	5.03	322.5	15.59	148.3	0.105	Bruner; calorimetr.
Bernsteinsäure- dimethylester ..	8	5.22	292.5	17.83	186.3	0.096	Padoa; calorimetr.
Dimethyläther ...	3	1.18	131.6	8.96	91.3	0.098	Kennedy; calorimetr.
Diäthyläther ....	5	1.745	156.0	11.19	129.3	0.087	Parks; calorimetr.
Methylal $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	5	1.9	168.15	11.31	129.3	0.088	Timmer- manns; kryoskop.
Aceton .....	3	1.36	176.6	7.73	91.3	0.085	Kolley; calorimetr.
Methyläthylketon	4	1.78	186.1	9.56	110.3	0.087	Timmer- manns; kryoskop.

Tafel 5. Isomere Ketone  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}$  (R·CO·R')  
x = C-Zahl des kürzeren R.

x	$T_E$	$\Delta S_E$	Oberfl. i. $\text{\AA}^2$	$\Delta S_E/O$
1	321.35	44.0	357.2	0.123
2	320.75	43.2	357.2	0.122
3	314.65	40.4	357.2	0.113
4	314.45	40.3	357.2	0.113
5	314.25	40.5	357.2	0.113
6	313.85	40.9	357.2	0.114
7	314.65	41.7	357.2	0.117
8	323.25	42.3	357.2	0.119

Die gefundenen  $\Delta S_E/O$ -Werte (Tafel 6) verhalten sich bei allen 5 Stoffen überraschend normal und fügen sich in die Reihe der *n*-Paraffine ohne wesentliche Abweichungen ein.

Tafel 6. Langkettige aliphatische Verbindungen.

	n	$L_E$ kcal/Mol	$T_E$	$\Delta S_E$	Oberfl. i. $\text{\AA}^2$	$\Delta S/O$
Stearinsäuredecylester .....	29	21.37	313.9	68.08	585.3	0.116
Stearinsäureoctylester .....	35	28.42	329.8	86.14	699.3	0.123
Tetradecandicarbonsäure- dimethylester .....	20	14.72	323.1	45.53	414.3	0.110
Äthylenglykoldilaurat .....	28	22.04	327.6	67.28	566.3	0.119
Dicetyläther .....	33	23.72	328.1	72.31	661.3	0.109

Insgesamt läßt sich aus dem bisher vorliegenden Material entnehmen, daß der Einfluß einzelner Äther-, Ester- oder Carbonylsauerstoffatome in *n*-Paraffin-Derivaten auf den Quotienten  $\Delta S_{E/O}$  außerordentlich gering ist.

### B) Kugel-Molekeln.

Auch die Oberfläche der kugelig gebauten Molekeln wurde neu bestimmt. Das Material ließ sich beträchtlich erweitern, da uns durch die Schwierigkeiten der Literaturbeschaffung erst jetzt einige Arbeiten bekanntgeworden sind, die über untersuchte und in dieser Klasse eine besonders große Rolle spielende Umwandlungserscheinungen Aufschluß geben und eine wertvolle Bereicherung bilden.

Besonders interessant ist das Verhalten der isotopen Methane, die neu aufgenommen wurden. Diese zeigen bekanntlich Phasenumwandlungen höherer Ordnung<sup>14</sup>), erkennbar an einem diskontinuierlichen Verlauf der spez. Wärmen; indessen tritt kein Volumensprung, keine Änderung des Krystallgitters und kein Haltepunkt bei der Aufnahme von Erhitzungskurven auf. Als Umwandlungswärme kann man jedoch nach Eucken<sup>15</sup>) das (allerdings nur mit gewisser Annäherung angebbare) Integral  $\int C_{pu} \cdot dT$  angeben, wobei  $C_{pu}$  den Überschub der Molwärme über den normalen Verlauf bedeutet. Die Anwendung unserer Beziehung auf die isotopen Methane zeigt nun folgendes: den für die Kugelmolekeln gültigen Wert  $\Delta S/O \cong 0.05$  erfüllen die Methane nur dann, wenn man die durch integrale Messung des Wärmehalts berechneten „Umwandlungswärmen“ nicht berücksichtigt. Da bei diesen „Umwandlungen höherer Ordnung“ ein eigentlicher Umwandlungspunkt im phasentheoretischen Sinne fehlt, ist das ohne weiteres verständlich und zu erwarten. Alle anderen in der Tafel 7 aufgeführten Kugelmolekeln zeigen Phasenumwandlungen „1. Ordnung“, d. h. bei konstant gehaltener Temperatur ändert sich die erste Ableitung des thermodynamischen Potentials nach Temperatur und Druck, also die Entropie und das Volumen unstetig. Die Werte  $\sum \Delta S/O$  gruppieren sich in allen Fällen, ganz gleich, ob die äußere Sphäre mit Wasserstoffatomen oder mit Halogenatomen besetzt ist, um 0.05.

Lediglich  $CF_4$  zeigt einen zu hohen  $\Delta S/O$ -Wert, was übrigens auch bei anderen Fluorverbindungen (s. weiter unten  $SiF_4$ ) auftritt. Wir glauben kaum, daß der Grund dazu etwa in einer zu niedrigen Veranschlagung des Kugelradius ( $C-F$  + Wirkungsradius  $F = 1.36 + 1.25 \text{ \AA}$ ), also damit auch der Molekeloberfläche liegt, denn nach H. J. Christoffers und Mitarbeitern<sup>16</sup>) soll der van der Waals-Radius des Fluors sogar noch niedriger liegen als von uns angenommen.

<sup>14</sup>) K. Clusius u. L. Popp, Ztschr. physik. Chem. [B] **46**, 64 [1940] (dort weitere Lit.-Angaben).

<sup>15</sup>) Lehrbuch der Chem. Physik II, 2, S. 693.

<sup>16</sup>) H. J. Christoffers, E. C. Lingafelters u. G. H. Cady, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 2502 [1947].

Tafel 7. Kugel-Molekeln mit bekannter Umwandlungsentropie.

	$T_E$	$\Delta S_E$	$T_U$	$\Delta S_U$	$\Sigma \Delta S$	Oberfl. i. $\text{\AA}^2$	$\Delta S_E/O$	$\Sigma \Delta S/O$
1.) C-H-Verbindungen:								
$\text{CH}_4$ .....	90.6	2.47	20.5	0.77	3.24	47.7	<b>0.052</b>	0.067
$\text{CH}_3\text{D}$ .....	90.4	2.40	23.2 15.8	1.91 0.86	5.17	47.7	<b>0.053</b>	0.108
$\text{CD}_4$ .....	89.8	2.40	27.1 22.3	2.17 0.89	5.46	47.7	<b>0.053</b>	0.114
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$ .....	256.5	3.00	140.1	4.42	7.42	128.7	0.023	<b>0.058</b>
$\text{C}_2(\text{CH}_3)_6$ .....	377.0	4.51	148.1	3.24	7.75	158.3	0.028	<b>0.049</b>
$\text{C}(\text{S}-\text{CH}_3)_4$ ...	338.0	2.93	249.9 228.1	4.93 5.72	13.58	283.3	0.010	<b>0.048</b>
2.) C-Halogen-Verbindungen:								
$\text{CF}_4$ .....	84.5	1.98	76.3	4.63	6.61	85.6	0.023	<b>0.077</b>
$\text{CCl}_4$ .....	250.0	2.31	225.4	4.79	7.10	137.0	0.017	<b>0.052</b>
$\text{CBr}_4$ .....	363.2	2.61	320.0	4.44	7.05	162.8	0.015	<b>0.043</b>
$\text{C}_2\text{Cl}_6$ .....	460.0	4.56	345.4	5.5	10.06	167.3	0.027	<b>0.061</b>

Die Tafel 8 zeigt eine Reihe von Tetrahalogenverbindungen anderer Elemente<sup>17)</sup>. Es handelt sich hier um eine Zusammenstellung von Stoffen, die ein sehr unterschiedliches Volumen, aber alle hochsymmetrische Struktur besitzen. Wieder macht die Fluor-Verbindung eine Ausnahme, alle anderen zeigen (mit einer schwach abfallenden Neigung zum Jodid hin) ganz ähnliche Werte wie die kugelig gebauten Wasserstoff- und Halogenverbindungen des Kohlenstoffs. Man kann daraus schließen, daß auch hier für die Beziehung  $\Delta S/O$  (als Maß für die Kräfteverhältnisse) im wesentlichen die quantitative Oberfläche maßgebend ist; die qualitative Besetzung scheint von viel geringerem Einfluß.

Tafel 8. Tetrahalogenide anderer Elemente.

	$T_E$	$\Delta S_E$	Oberfl. i. $\text{\AA}^2$	$\Delta S/O$
$\text{SiF}_4$	182.9	9.3	97.7	0.095
$\text{SiCl}_4$	205.5	9.1	161.0	0.056
$\text{TiCl}_4$	250.0	9.00	180.1	0.050
$\text{TeCl}_4$	497.2	9.07	195.0	0.047
$\text{SnCl}_4$	239.9	9.11	189.1	0.048
$\text{SnJ}_4$	417.6	11.01	268.0	0.041

Auch *tert.*-Butyl-bromid und -chlorid zeigen Umwandlungen im festen Zustand<sup>2)</sup>; leider sind die erforderlichen Daten nicht bekannt. Sie wären sicher

<sup>17)</sup> K. J. Frederick u. J. H. Hildebrand, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1555 [1939].

interessant, da hier polare Molekeln mit kombinierter Oberfläche vorliegen, die ebenfalls als kugelförmig anzusehen sind, weil sich die Größe der CH<sub>3</sub>-Gruppe nur wenig von der des Br und Cl unterscheidet.

Eine Auswahl anderer Kugelmolekeln, von denen Umwandlungsdaten noch nicht bekannt sind, aber nach den Ergebnissen dieser Arbeit mit ziemlicher Sicherheit vorausgesagt werden können, wurde bereits gegeben<sup>1)</sup>. Die Tafel 9 wurde lediglich nach der neuen Oberflächenberechnung berichtigt. Bemerkenswert hierzu ist eine von uns bisher übersehene Arbeit von W. A. Jager und S. O. Morgan<sup>18)</sup>, wonach *d*-Campher, *d*-Camphersäureanhydrid, Borneol, Isoborneol und Bornylchlorid tatsächlich Umwandlungen im festen Zustand besitzen.

Tafel 9. Kugel-Molekeln mit unbekanntem Umwandlungen.

	T <sub>E</sub>	ΔS <sub>E</sub>	Oberfl. i. Å <sup>2</sup>	ΔS <sub>E</sub> /O
Norcampher .....	346	2.37	172.0	0.014
<i>endo</i> -Äthylen-cyclohexanon .....	451	3.42	149.4	0.022
Camphan .....	429	3.94	165.0	0.023
Isocamphan .....	338	2.08	191.0	0.011
Tetrahydro-di-cyclopentadien ....	350	2.70	211.0	0.013
Dihydro- $\alpha$ -di-cyclopentadien .....	323	1.90	211.0	0.009

C) Scheiben-Molekeln.

Die letzten beiden Tafeln 10 und 11, die eine Zusammenstellung von Ellipsoid- und Scheibenmolekeln zeigen, wurden ihrem Inhalt nach bereits ebenfalls mitgeteilt<sup>19)</sup>. Gründliche Revision der Abmessungen bei Zugrundelegen der neuen Modelle macht den Neudruck erforderlich.

Tafel 10. Ellipsoid-Molekeln.

	T <sub>E</sub> (T <sub>U</sub> )	$\frac{\Delta S_E}{\sum \Delta S}$ ( $\Delta S_U$ )	Oberfl. i. Å <sup>2</sup>	(ΔS/O)	ΣΔS/O
Cyclohexan .....	278 (186)	$\frac{2.2}{(8.6)}$ 10.8	119.1	(0.018)	0.091
Hydrochinon-oktamethylenäther	329	23.2	223.4		0.104
2.6-Dioxy-naphthalin- dekamethylenäther .....	363	27.27	277.4		0.100

Tafel 11 enthält chemisch ganz verschiedene Stoffe, wie Benzol, Acenaphthen, die halbaliphatische Scheibenmolekel Hexamethylbenzol, daneben Hexa-

<sup>18)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2071 [1935].

<sup>19)</sup> Vergl. Tafel 6 u. 7 der I. Mitteilung.

chlorbenzol und das gesättigte  $\alpha$ -Hexachlorcyclohexan neben der wiederum halbaliphatischen, aber ebenfalls scheibenförmig strukturierten<sup>20)</sup> Ansa-Verbindung Hydrochinon-decamethylenäther; unter diesem Gesichtspunkt erscheint die Übereinstimmung in den nach rein morphologischen Gesichtspunkten ermittelten  $\Delta S_E/O$ -Werten überraschend befriedigend. Das Herausfallen des untersten Vertreters legt darum die Existenz einer Umwandlung sehr nahe.

Tafel 11. Scheiben-Molekeln.

	$T_E$	$\Delta S_E$	Oberfl. i. $\text{Å}^2$	$\Delta S_E/O$
Benzol .....	278	8.46	127.7	0.066
Naphthalin .....	354	13.03	174.7	0.074
Anthracen .....	491	14.00	221.7	0.063
Diphenyl .....	344	12.95	206.9	0.063
<i>p</i> -Terphenyl .....	485	13.75	275.2	0.050
Acenaphthen .....	363	12.09	221.2	0.055
Hexamethylbenzol .....	443	11.07	196.5	0.056
Hexachlorbenzol .....	502	13.95	221.0	0.063
$\alpha$ -Hexachlorcyclohexan ( <i>trans</i> , Sessel) ...	430	15.10	243.3	0.062
Hydrochinondecamethylenäther .....	336	18.40	339.7	0.054
Bis-dekamethylen- <i>p</i> -phenyldiamin ...	425	9.70	487.2	0.020

Insgesamt bestätigen das neu aufgenommene Material sowie die korrigierten Werte die in der I. Mitteilung gezogenen Schlüsse:

Bei Stoffen, die keine ausgesprochen assoziierend wirkenden Gruppen enthalten, ist der Quotient aus  $\sum \Delta S/O$  konstant und zwar (nach den neuen Oberflächenberechnungen)

für Kettenmolekeln  $\cong 0.12-0.13$ ,

für Kugel- und Scheibenmolekeln  $\cong 0.05-0.07$ .

Übergangsmolekeln, wie etwa Stoffe mit Ellipsoidstruktur (Tafel 10), haben dazwischenliegende Werte.

Der Dicetyläther wurde durch Umsetzung von Cetylbromid und Natriumcetylal dargestellt. Es wurde reinster Cetylalkohol verwendet, der nach Destillation i. Hochvak. bei 49° schmolz. Der Dicetyläther wurde nach Kurzweg-Sublimation i. Hochvak. mehrmals aus Dioxan umkrystallisiert; Schmp. 55°.

Die Ester wurden durch Aeylierung mit Säurechloriden in Pyridin dargestellt. Die verwendeten Alkohole und Säuren wurden vorher i. Vak. bzw. Hochvak. destilliert und die Ester, ebenfalls nach Hochvak.-Destillation, aus Alkohol umkrystallisiert.

#### Berechnung der Molekel-Oberfläche.

##### a) Paraffine und andere langkettige Verbindungen.

Nach röntgenographisch ermittelten Daten beträgt der Abstand von einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe bis zur übernächsten (Zickzack-Anordnung) 2.52 Å. Die zur Bestimmung der Oberfläche

<sup>20)</sup> A. Lüttringhaus u. H. Gralheer, A. 557, 112 [1947].

verwendeten Modelle wurden so abgeändert, daß  $2 \text{ cm} = 1 \text{ \AA}$  entsprechen, also  $4 \text{ qcm} = 1 \text{ \AA}^2$ . Die Oberfläche  $O_P$  setzt sich zusammen aus dem Zylindermantel (Länge einer Methylengruppe =  $2.52 \text{ cm}$ ) und 2 Endhalbkugeln mit dem Radius  $r = 4.8 \text{ cm}$ .

Allgemeine Formel:

$$O_P = O_{\text{Mantel}} + O_{\text{Kugel}} = \frac{[O_M \cdot (n-2)] + O_K}{4} \text{ \AA}^2,$$

wenn  $n$  die Anzahl der C-Atome bedeutet.

Für Ester, Äther und Ketone gilt grundsätzlich dieselbe Formel (siehe Text) und zwar ist für

Monocarbonsäureester und Äther  $n = \text{C-Zahl} + 1$  (für eingebauten Ketten-Sauerstoff),  
Dicarbonsäureester  $n = \text{C-Zahl} + 2$ ,  
für Ketone bleibt  $n = \text{C-Zahl}$ .

Für Äthan muß eine gesonderte Oberflächenberechnung durchgeführt werden, da noch keine Zickzack-Anordnung vorliegt.  $O$  eines Zylinders der Höhe  $h = 8.7$  und des Radius  $3.9$

$$O = \frac{2 \cdot r \cdot \pi (h + r)}{4} = 77.14 \text{ \AA}^2.$$

#### b) Aromatische Verbindungen.

Beispiel Benzol: Nach röntgenographischen Messungen beträgt der Kernabstand zweier  $p$ -ständiger C-Atome  $2.78 \text{ \AA}$ ; unsere Modelle wurden so abgeändert, daß auch hier mit dem Umrechnungsfaktor  $1 \text{ \AA}^2 = 4 \text{ qcm}$  gerechnet werden kann.

Oberfläche Benzol: Zusammengesetzt aus 2 Kreisscheiben und einem Umfangsband;  $r = 6.75 \text{ cm}$ , Höhe =  $5.3 \text{ cm}$ ;  $O = 127.7 \text{ \AA}^2$ .

#### c) Kugelmolekeln.

Bei den hochsymmetrischen Molekeln  $X(A)_4$  kann für die Berechnung der Oberfläche auf die Benutzung eines Modells verzichtet werden. Der Radius der Kugel errechnet sich einfach aus dem Kernabstand  $X-A$  plus Wirkungsradius  $A^4$ .

## 70. Gustav Ehrhart: Synthesen von $\alpha$ -Aminosäuren, II. Mittel.: $\alpha$ - $\beta$ -Diaminosäuren.

[Aus dem Pharmazeutisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Farbwerke  
Höchst, Frankfurt/M.-Höchst.]

(Eingegangen am 10. Mai 1949.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, nach dem sich aus substituierten  $\alpha$ -Acylaminoalkyl-cyanessigestern  $\alpha$ - $\beta$ -Diaminosäuren und entsprechend substituierte  $\alpha$ - $\beta$ -Äthylendiamine darstellen lassen.

$\alpha$ - $\beta$ -Diaminosäuren sind nicht leicht zugänglich. Der einfachste Vertreter, die  $\alpha$ - $\beta$ -Diamino-propionsäure wurde erstmals aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlor- bzw.  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-propionsäure<sup>1)</sup> dargestellt.  $\alpha$ - $\beta$ -Diaminosäuren, die in  $\alpha$ -Stellung durch Alkyle oder Aralkyle substituiert sind, sind in der Literatur bislang kaum beschrieben worden. Nachdem vor kurzem<sup>2)</sup> der Phenacetyl-amino-cyanessigsäuremethylester (I) beschrieben worden ist, aus welchem durch Alkylierung

<sup>1)</sup> C. Neuberg u. M. Silbermann, B. **37**, 341 [1904]; O. Klebs, Ztschr. physiol. Chem. **19**, 301 [1894].

<sup>2)</sup> G. Ehrhart, B. **82**, 60 [1949].