

Polarität, molare Schmelzwärme und Schmelzpunktslage organischer Verbindungen. Polymorphe Umwandlungen im Schmelzpunktsbereich und deren Umwandlungswärmen.

Von
J. Pirsch.

Aus dem Forschungslaboratorium der Heilmittelwerke G. m. b. H. in Wien.

(Eingelangt am 25. Januar 1955.)

Durch den Vergleich besonders geeigneter Beispiele kann gezeigt werden, daß eine Änderung der elektrischen Ladung und ihrer Verteilung im Molekül, die zweifellos beim Austausch von Liganden (Ringgruppen) gegeben ist, die gesetzmäßige Beziehung der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktslage nicht durchbricht, sondern nur eine Verschiebung der Werte der molaren Schmelzwärme und der Schmelzpunktslage auf der für eine bestimmte Raumtype charakteristischen Schmelzpunkts-Schmelzwärme-Geraden bewirkt.

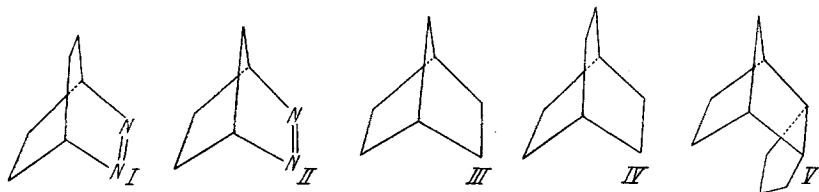
Die gesetzmäßige Beziehung der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktslage bei sphärisch gebauten Molekeln wird u. a. dann gestört, wenn im Schmelzpunkte selbst eine Rotations- oder polymorphe Umwandlung stattfindet. In solchen Fällen ist man unter Bedachtnahme auf gewisse Voraussetzungen nunmehr in der Lage, den Anteil der Umwandlungswärme im Schmelzpunktsbereich wertmäßig engbegrenzt festzulegen.

Als abschließendes Ergebnis umfangreicher Untersuchungen konnte bereits 1937 der Nachweis erbracht werden, daß die Raumform organischer Verbindungen für die Größe der molaren Schmelzwärme von entscheidendem Einfluß ist¹. So zeigen, raumchemisch gut begründet, organische Verbindungen von kugeligem Raumbau besonders kleine molare Schmelzwärmen. Dabei sind die Natur und die Anzahl der am Molekülaufbau beteiligten Skelettatome ganz belanglos, die Natur und Anzahl der Substituenten von untergeordneter Bedeutung, entscheidend ist jedoch

¹ J. Pirsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 12 (1937); Angew. Chem. 54, 73 (1938).

die sphärische Atomgruppierung im Molekel für das Auftreten sehr kleiner Werte der molaren Schmelzwärme. So lassen sich z. B. die molaren Schmelzwärmen von 1,4-endo-Azocyclohexan (I), endo-Methylen-dehydropiperidazin (II) und von endo-Methylenpiperidazin² der Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Geraden von (2,1,2)-Bicycloheptan- und (2,2,2)-Bicyclooctan-Derivaten zuordnen. Ergänzend, und durch jüngste Untersuchungsergebnisse³ bestätigt, mag darauf hingewiesen werden, daß bei cyclischen Verbindungen von sphärischem Raumbau die Anzahl der Ringe auf den Wert der molaren Schmelzwärme von Einfluß ist, und zwar in der Weise, daß bei ansteigender Ringzahl bei Wahrung der sphärischen Raumerfüllung durch den dadurch bedingten weiteren verstärkten Abschirmungseffekt¹ die molaren Schmelzwärmen entsprechend der Schmelzpunktslage relativ noch kleiner werden.

Während nämlich bei allen bisher untersuchten Ketonen und halogenierten Kohlenwasserstoffen von Bicyclo-(2,1,2)-heptan (III) und von Bicyclo-(2,2,2)-octan (IV) die molaren Schmelzwärmen auf die gleiche Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Gerade zu liegen kommen, zeigen die Werte der molaren Schmelzwärme der bis nun untersuchten Ketone und Epoxydverbindungen³ aus der α -Dicyclopentadienreihe (V) eine etwas tiefer liegende Schmelzpunkts-molare Schmelzwärme-Gerade an.



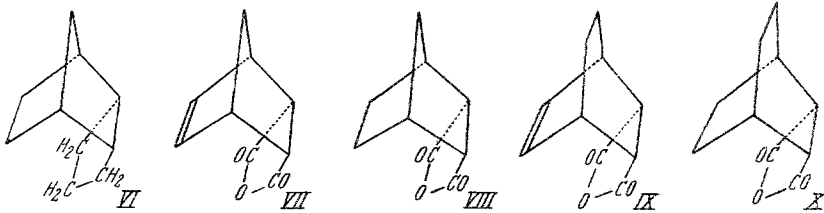
Bei der so festgelegten Beziehung zwischen molarer Schmelzwärme und Schmelzpunktslage war es verlockend und in mehrfacher Hinsicht von Interesse, auch *Säureanhydride* von kugeligem Raumbau, nämlich die Endomethylen- wie Endoäthylen-Verbindungen der verschieden stufig hydrierten Phtalsäureanhydride in den Kreis der Untersuchung einzubeziehen. Diese Brückenring-Verbindungen hydrierter Phtalsäureanhydride sind — raumchemisch betrachtet — der Körperklasse der α -Dicyclopentadien-Abkömmlinge gleichzustellen. Nach den überaus eingehend durchgeführten Untersuchungen von K. Alder und G. Stein⁴ ist erwiesen, daß sowohl beim α -Dicyclopentadien in seiner hydrierten Form die

² J. Pirsch und J. Jörgl, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1324 (1935).

³ J. Pirsch, Mh. Chem. **85**, 162 (1954).

⁴ Ann. Chem. **504**, 219 (1933); **504**, 244 (1933).

Propylengruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (VI) wie die Säureanhydridgruppe $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$ der besagten Phtalsäureanhydride (VII—X) ringbildend in endo-Stellung vorliegen:



Unter Hinweis auf den oben erwähnten Befund, daß die Natur der am Molekülaufbau beteiligten Skelettatome ohne Belang, nur die sphärische Raumerfüllung unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Ringanzahl für die Größe der molaren Schmelzwärme bestimmend ist, wären für die vorliegenden Phtalsäureanhydride Werte der molaren Schmelzwärme zu erwarten, die jenen der α -Dicyclopentadien-Verbindungen gemäß der Schmelzpunktslage entsprechen müßten, also in die gleiche Schmelzpunkts-molare Schmelzwärme-Gerade fallen, die für die α -Dicyclopentadien-Verbindungen kennzeichnend ist. Da aber andererseits bisher ein Zusammenhang: stark polare Gruppe — molare Schmelzwärme — Schmelzpunktslage noch niemals überprüft wurde, sind Zweifel, ja Bedenken nicht ungerechtfertigt, inwieweit nicht doch stark polare Gruppen die gesetzmäßige Beziehung Schmelzpunktslage—molare Schmelzwärme durchbrechen. Daß in Säureanhydriden polare Verbindungen mit beachtlich hohen Dipolmomenten vorliegen, ist seit langem bekannt und ersichtlich aus den $\mu \cdot 10^{-18}$ -Werten folgender Dicarbonsäureanhydride⁵: Bernsteinsäureanhydrid 4,22 (40°) in Dioxan, Phtalsäureanhydrid 5,28 (40°) in Benzol, Citraconsäureanhydrid 4,23 (40°) in Benzol.

Die im experimentellen Teil ermittelten Werte der Molardepression E_g für die in nachstehender Tabelle angeführten sphärisch gebauten Phtalsäureanhydride sind sehr hoch, so daß diese Phtalsäureanhydride als Lösungsmittel zur Kryoskopie in Betracht kommen, ganz besonders für die Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung organischer Verbindungen mit einer Säureanhydridgruppe sind sie *das* Lösungsmittel.

Berechnet man aus den gefundenen E_g -Werten nach der *van 't Hoff*-schen Beziehung $\Delta_E H = \frac{R \cdot T^2 \cdot M}{1000 E_g}$ die molaren Schmelzwärmen $\Delta_E H$, so

⁵ M. A. Govinda Rau und N. Anantanarayanan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 5, 185 (1937); Chem. Zbl. 1937 II, 2668.

	M	δ_e (° C)	T_e (° K)	E_g	Δ_{EH}	$S_e = \frac{\Delta_{EH}}{T_e}$
α -cis-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäureanhydrid (VII)	164,15	165	438	53,5	1,17	2,67
α -cis-3,6-Endomethylen-hexahydro-phtalsäureanhydrid (VIII)	166,17	167,7	441	53,8	1,19	2,70
α -cis-3,6-Endoäthylen- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäureanhydrid (IX)	178,18	147	420	58,6	1,07	2,54
cis-3,6-Endoäthylen-hexahydro-phtalsäureanhydrid (X)	180,20	187	460	51,2	1,47	3,21

erhält man Werte, die sehr genau auf die Schmelzpunkts-molare Schmelzwärme-Gerade fallen, die für die α -Dicyclopentadien-Abkömmlinge charakteristisch ist. Diese neue Erkenntnis bestätigt besonders eindringlich die Richtigkeit raumchemischer Überlegungen und den Erfahrungssatz, daß nur die Form der organischen Molekeln, und im Zusammenhang damit ihre Oberflächengestalt, die den Anteil der Kraftfelder von intermolekularer Wirkung bestimmt⁶, daß eben die Raumform der Molekeln den beherrschenden Einfluß auf die Größe der molaren Schmelzwärme ausübt, wobei im weiteren die molare Schmelzwärme in Koordinierung die Höhe des Schmelzpunktes festlegt. *Änderung der elektrischen Ladung und ihrer Ladeverteilung im Molekel bei Ersatz durch andere Gruppen*, wie im vorliegenden Beispiel der Austausch der mit Liganden versehenen Propylenbrücke $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ gegen die Säureanhydridgruppe $-\text{CO}-\text{O}-\text{OC}-$ bewirkt einzig und allein nur eine Verschiebung der Werte der molaren Schmelzwärme und der Schmelzpunktslage auf der für eine bestimmte Raumtype charakteristischen Schmelzwärme-Schmelzpunkts-Geraden.

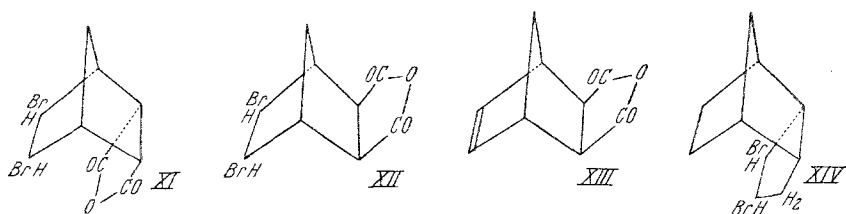
Durchbrochen wird die gesetzmäßige Beziehung der Schmelzpunktslage — molare Schmelzwärme u. a. dann, wenn beim Schmelzpunkt selbst nebenher eine Rotations- oder polymorphe Umwandlung vor sich geht. Eine Rotationsumwandlung ist im allgemeinen von einer geringen Umwandlungswärme begleitet, bei Vorliegen einer anderen polymorphen Umwandlung können jedoch sehr oft recht beträchtliche Beträge an Umwandlungswärme gebunden werden⁷, die, falls die polymorphe Umwand-

⁶ Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 15 (1937).

⁷ U. a. K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **3**, 41 (1929). — K. Clusius und K. Hüller, Z. physik. Chem. (B) **4**, 151 (1929). — I. Nitta und I. Watanabi, Bull. Chem. Soc. Japan **13**, 28 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 1211. — Chr. Finbak, Tidsskr. Kjem. Bergwes. **17**, 145 (1937); Chem. Zbl. **1938 I**, 1077. — J. Timmer-

lung mit dem Schmelzpunkt zusammenfällt, eine ganz wesentliche Erhöhung der molaren Schmelzwärme nach sich ziehen muß.

Eine polymorphe Umwandlung von beträchtlicher Wärmetönung im Schmelzbereich selbst liegt aller Wahrscheinlichkeit beim Dibrom- α -cis-3,6-Endomethylen-hexahydro-phtalsäureanhydrid (XI) vor. Ebenso bei den Verbindungen Dibrom- β -cis-3,6-Endomethylen-hexahydro-phtalsäureanhydrid (XII) und β -cis-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäureanhydrid (XIII), Verbindungen, die bei Wahrung des sphärischen Raumbaus die —CO—O—OC—Brücke in exo-Stellung enthalten. Ein Pendant stellt das Dihydro- α -dicyclopentadien-dibromid (XIV) aus der α -Dicyclopentadienreihe dar.



	M	θ_e (°C)	T_e (°K)	E_g	Δ_{EH}	$S_e = \frac{\Delta_{EH}}{T_e}$
Dibrom- α -cis-3,6-endo-methylen-hexa-hydro-phtalsäureanhydrid (XI)	324,0	207	480	17,0	8,52 (1,53)	17,7
Dibrom- β -cis-3,6-endo-methylenhexa-hydro-phtalsäureanhydrid (XII)	324,0	248	521	33,0	5,30 (1,85)	10,2
β -cis-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetra-hydro-phtalsäure-anhydrid (XIII)	164,1	142	415	7,8	7,20 (1,03)	17,4
Dihydro- α -dicyclopentadien dibromid (XIV)	294,0	64	338	13,8	4,84 (0,43)	14,2

mans, J. chim. phys. **35**, 331 (1938); Chem. Zbl. **1939 II**, 1260. — *W. O. Baker* und *Ch. P. Smyth*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2798 (1939). — *W. E. Garner* und *F. C. Randall*, J. Chem. Soc. London **125**, 881; Chem. Zbl. **1924 II**, 440. — *W. E. Garner*, *K. v. Biber* und *A. M. King*, J. Chem. Soc. London **1931**, 1533. — *W. A. Jäger* und *S. O. Morgan*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2071 (1935). — *G. S. Parks* und *H. M. Huffman*, Ind. Eng. Chem. **23**, 1138 (1931). — *Ch. J. Jacobs* und *G. S. Parks*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1513 (1934). — *A. Müller*, Helv. Physica Acta **9**, 626 (1936). — *C. G. Gray*, J. Ind. Petrol. **29**, 226 (1943); Chem. Zbl. **1944 I**, 537. — *J. G. Aston*, *K. L. Fink* und *S. C. Schumann*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 341 (1943). — *H. M. Huffman*, *M. Eaton* und *G. D. Oliver*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2912 (1948).

Bei diesen vier erwähnten Verbindungen wären dem sphärischen Raumbau und der Ringzahl nach ohne Einfluß störender Faktoren molare Schmelzwärmen von der Größe der mit Klammern versehenen Zahlen zu erwarten gewesen. Die Erhöhung bei den gefundenen $\Delta_E H$ -Werten beträgt also das 2,9- bis 11,5-fache. Nimmt man an, daß die polymorphe Umwandlung das Gittergefüge so verändert⁸, daß nebenher der Schmelzprozeß bei dieser für die Schmelzung etwas zu tiefen Temperatur vor sich geht, und nimmt man weiter an, daß die Molwärmen der festen oder flüssigen Phase für das in Frage stehende kleine Temperaturintervall⁹ wenig unterschiedlich sind, so lassen sich Werte der Umwandlungswärmen berechnen, die für Dibrom- α -cis-Endomethylenhexahydro-phtalsäureanhydrid zwischen 7,0 bis 6,8 für Dibrom- β -cis-Endomethylenhexahydro-phtalsäureanhydrid zwischen 3,5 bis 3,3, für β -cis-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäureanhydrid zwischen 6,2 bis 6,0 und für Dihydro- α -dicyclopentadien-dibromid zwischen 4,4 bis 4,2 kcal/Mol liegen¹⁰.

Verbindungen von sphärischem Raumbau mit regelwidrig hohen molaren Schmelzwärmen zeigen nach meinen bisherigen Beobachtungen ohne Ausnahme das Auftreten stark unterkühlter Schmelzen. Diese leicht und rasch ausführbare Feststellung ist deshalb sehr beachtenswert, weil umgekehrt kugelig gebaute Verbindungen mit normal kleinen molaren Schmelzwärmen — also mit hohen Molardepressionen — einige Zehntelgrad unter dem Schmelzpunkt bereits die Ausbildung eines feinen Kristallgitters erkennen lassen; es ist mithin die Keimbildungsgeschwindigkeit bereits dicht unterhalb des Schmelzpunktes hinreichend groß, so daß die Keime sofort zu sichtbaren Kristallen heranwachsen. Dieses unterschiedliche Verhalten ist leicht zu erklären mit dem Hinweis, daß bei sphärisch

⁸ Die Veränderung kann durch die teilweise Bildung einer weiteren oder mehrerer kristalliner Modifikationen bedingt sein, die — ausgenommen beim Isomorphiefall mit strenger Additivität — eine Erniedrigung des Schmelzpunktes nach sich zieht; siehe die Theorie über den Schmelzvorgang nach *G. Tamman*, Z. physik. Chem. **68**, 205 (1910).

⁹ Unter der Annahme, daß der Schmelzprozeß zwischen 0 bis 15° zu tief einsetzt.

¹⁰ Aus thermodynamischen Gründen wäre es richtiger, aus der Entropiesumme ΣS durch Abzug der Schmelzentropie die Umwandlungsentropie zu ermitteln. Da aber die in Frage kommende Temperaturdifferenz nicht erheblich sein kann, ist auch die obige Berechnung wohl noch statthaft.

In Fällen, wo der Umwandlungspunkt weit unter dem Schmelzpunkt liegt, kann nach *A. Eucken*, Angew. Chem. **55**, 165 (1942), Fußnote, die Summierung der Entropien überhaupt erst nach einer Umrechnung auf die Schmelztemperatur vorgenommen werden. Diese Umrechnung setzt aber eine (nur durch eine rohe Abschätzung zu gewinnende) Kenntnis der Molwärme des unterhalb des Umwandlungspunktes beständigen Zustandes auch oberhalb dieses Punktes voraus.

gebauten Verbindungen mit regelwidrigem hohen molaren Schmelzwärmen deren Moleküle im Kristallgitter eine wesentlich andere Ordnung als in der Schmelze besitzen, weil im Schmelzpunktsbereich selbst eine polymorphe Umwandlung stattfindet, und daß so die Kristallisation weit schwieriger, das heißt bei entsprechend starker Unterkühlung einsetzt. Hingegen weisen bei sphärisch gebauten Molekeln die normalen kleinen molaren Schmelzwärmen, aber noch treffender, die *besonders geringen Schmelzentropiewerte* geradezu zwingend darauf hin, daß zumindest knapp oberhalb des Schmelzpunktes in der flüssigen Phase fast dieselbe Lageordnung der Molekeln wie im Kristallgitter knapp unterhalb des Gefrierpunktes bestehen bleibt. Wie ich weiter bei kugelig gebauten Molekeln bisher feststellen konnte, bewirkt eine Rotationsumlagerung mit geringer Umwandlungswärme im Schmelzpunktsbereich keine Verzögerung der Kristallisation. Es ist also das Fehlen oder Vorhandensein stark unterkühlter Schmelzen davon abhängig, ob die Lageordnung der Molekeln bei fest bzw. flüssig ähnlich oder stark unterschiedlich ist¹¹. Daher zeigen auch langkettige Moleküle, wie etwa die Verbindungen aus der Paraffinreihe, obgleich diese infolge ihres Raumbaues durch überaus hohe Schmelzwärmen bzw. Entropiewerte gekennzeichnet sind, keine Unterkühlungserscheinungen der Schmelze, da, wie seit den grundlegenden Arbeiten von *I. Langmuir* aus Untersuchungen anderer Autoren hervorgeht¹², die parallele Kettenlage knapp oberhalb der Schmelzung erhalten bleibt. Bei der Bewertung der Entropiebeiträge als Hinweis für eine geringere Lageveränderung der Moleküle unmittelbar ober- wie unterhalb des Schmelzpunktes ist mithin die Molekülform (kugelig, scheibenförmig, kettenförmig) als entscheidender Faktor zu berücksichtigen.

Abschließend soll nur noch kurz darauf hingewiesen werden, daß mit den Erscheinungen des Schmelzprozesses ein enger Zusammenhang zur Isomorphiefrage besteht, für die erst unter Berücksichtigung kalorischer Daten wie Schmelzentropie, molarer Schmelzwärme und deren Additivität bei Stoffpaaren¹³ bei gleichzeitiger raumchemischer Bewertung ein tieferes Verstehen ermöglicht wird.

¹¹ Im Vergleich dazu die Abhandlung von *J. Timmermans*, Bull. Cl. sci. acad. roy. Belgique (5) **36**, 707 (1950); Chem. Zbl. **1951 II**, 1408: „Die Erstarrungstemperatur reiner Stoffe als natürlicher Schmelzpunkt eines Systems dynamischer Isomere betrachtet.“

¹² *I. Langmuir*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917). — *G. W. Stewart*, Physic. Rev. (2) **32**, 558 (1928); Chem. Zbl. **1929 I**, 17; Physic. Rev. (2) **35**, 296 (1930); Chem. Zbl. **1930 I**, 2842; Chem. Rev. **6**, 483 (1929); Chem. Zbl. **1930 II**, 1497. — *C. P. Smith*, *W. N. Stoops* und *G. W. Stewart*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3330 (1929).

¹³ Siehe Göttinger Isomorphie-Besprechung im Oktober 1943, *J. Pirsch*, Angew. Chem. **57**, 40 (1944).

Experimenteller Teil.

α-cis-Endomethylen-3,6-Δ⁴-tetrahydro-phtalsäureanhydrid (VII).

Durch Zusammentritt molarer Mengen von Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid erhält man entsprechend der Diensynthese nach der Vorschrift von *O. Diels* und *K. Alder*¹⁴ unter Kühlung im Benzolmedium dieses Addukt. Zweimal aus siedendem Cyclohexan umkristallisiert, zeigt es den Schmp. 165°. Im nachstehenden sind die Werte der molaren Schmelzpunktsniedrigung E_g für das genannte Anhydrid als Lösungsmittel wiedergegeben,

wie diese nach der Formel $E_g = \frac{M \cdot L \cdot A}{S \cdot 1000}$ zu errechnen sind.

	In mg Lösungs- mittel	Δ°	E_g
0,620 mg Azobenzol	8,370	21,7	53,4
0,305 „ Methyl- β -naphthyläther	4,520	23,1	54,2
0,695 „ Phenanthren	12,346	17,0	53,8
0,824 „ p-Bromnitrobenzol	10,232	20,9	52,4
1,055 „ Benzoesäure- β -naphthol	11,151	20,3	53,2
0,878 „ 4-Methoxyphthalsäureanhydrid	12,127	22,0	54,1
	Mittelwert		53,5

α-cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-phtalsäureanhydrid (VIII).

α -cis-Endomethylen-3,6- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäureanhydrid sodaalkalisch gelöst, wird nach *O. Diels* und *K. Alder*¹⁴ mit einem Palladiumkatalysator (Kolloid oder auf Bariumsulfat niedergeschlagen) bis zur Absättigung hydriert. Angesäuert wird die Abscheidung der freien Säure 2mal aus siedendem Wasser umkristallisiert, Schmp. 161°. Die freie Säure kann sowohl durch Erhitzen auf 220°¹⁵ oder bei kurzer Behandlung mit Acetylchlorid¹⁴ wie auch mittels Acetanhydrid in das Anhydrid übergeführt werden. Umkristallisiert

	In mg Lösungs- mittel	Δ°	E_g
0,963 mg Methyl- β -naphthyläther	11,670	28,3	54,3
0,847 „ Phenanthren	11,498	22,7	54,9
0,799 „ p-Bromnitrobenzol	12,268	17,1	53,0
0,804 „ Azobenzol	12,553	19,0	54,0
0,785 „ Phtalsäureanhydrid	11,827	23,2	51,8
1,077 „ Cumarin	15,978	24,9	54,0
0,818 „ 4-Methoxyphthalsäureanhydrid	11,932	21,0	54,6
0,727 „ Pimpinellin	10,981	14,4	53,6
	Mittelwert		53,8

¹⁴ *O. Diels* und *K. Alder*, Ann. Chem. **460**, 111 (1927).¹⁵ *K. Alder* und *G. Stein*, Ann. Chem. **504**, 244 (1933).

aus Essigester oder aus Cyclohexan zeigt das Anhydrid den Schmp. von 167° und ist im Sublimationsapparat nach *Diepoller*¹⁶ bei 11 Torr zwischen 125 bis 135° Badtemp. bequem sublimierbar. Die folgende Tabelle zeigt auf, daß das α -cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-phtalsäureanhydrid ein wertvolles Lösungsmittel zur Kryoskopie darstellt, im besonderen zur Mikromolekulargewichtsbestimmung von Säureanhydriden ist es als *das* Lösungsmittel anzusprechen.

α -cis-Endoäthylen-3,6- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäureanhydrid (IX).

Nach *O. Diels* und *K. Alder*¹⁷ werden molare Mengen von 1,3-Cyclohexadien und Maleinsäureanhydrid im Benzolmedium bei Zimm.-Temp. nach mehrstündigem Stehen umgesetzt. Das Dien-Additionsprodukt schmilzt, 2mal aus Cyclohexan umkristallisiert, bei 147°. Auch hier ist die Molardepression, wie zu erwarten, überaus hoch.

	In mg Lösungs- mittel	Δ°	E_g
0,686 mg Azobenzol	9,445	23,8	59,7
0,594 „ Methyl- β -naphthyläther	10,720	20,8	59,4
0,690 „ Phenanthren	9,540	23,8	58,6
1,033 „ p-Bromnitrobenzol	12,348	23,8	57,5
0,971 „ Benzoesäure- β -naphthol	12,542	18,0	57,2
0,806 „ 4-Methoxyphthalsäureanhydrid	11,809	22,4	58,5
	Mittelwert		58,6

cis-Endoäthylen-3,6-hexahydro-phtalsäureanhydrid (X).

Eine sodaalkalische Lösung von α -cis-Endoäthylen-3,6- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäure wird nach der Vorschrift von *O. Diels* und *K. Alder*¹⁸ in Gegenwart von Palladiumkolloid hydriert. Beim Ansäuern des Filtrats scheidet sich die Hexahydrophthalsäure kristallin aus. Diese wird nach *O. Diels* und *K. Alder* durch kurze Einwirkung von Acetylchlorid in das Anhydrid umgewandelt oder man stellt das Anhydrid durch Behandeln der Säure mit

	In mg Lösungs- mittel	Δ°	E_g
0,871 mg Azobenzol	11,668	21,0	51,3
1,052 „ Methyl- β -naphthyläther	12,414	27,2	50,8
0,686 „ Phtalsäureanhydrid	11,669	19,9	50,1
0,943 „ Phenanthren	12,031	22,7	51,6
0,738 „ Cumarin	11,730	21,9	50,9
0,677 „ 4-Methoxyphthalsäureanhydrid	10,254	19,4	52,4
0,827 „ 4-Methylisocumaranon	11,262	25,0	50,4
0,766 „ Isopimpinellin	10,862	15,0	52,4
	Mittelwert		51,2

¹⁶ Chem.-Ztg. **35**, 4 (1911).

¹⁷ Ann. Chem. **460**, 115 (1928).

¹⁸ Ann. Chem. **478**, 152 (1930).

Acetanhydrid dar. 2mal aus Cyclohexan umkristallisiert zeigt das hydrierte Anhydrid den Schmp. 187°. Es sublimiert bei 10 Torr zwischen 135 bis 150° Badtemp.

Dibrom- α -cis-3,6-endomethylen-hexahydro-phtalsäureanhydrid (XI).

Die Darstellung erfolgt durch Bromierung von VII nach der Vorschrift von K. Alder und G. Stein¹⁹ in Chloroform. Aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 207°.

	In mg Lösungs- mittel	Δ°	E_g
0,883 mg Methyl- β -naphthyläther	11,523	8,2	16,9
0,861 „ p-Bromnitrobenzol	11,273	6,6	17,5
0,950 „ 4-Methoxyphthalsäureanhydrid	12,645	7,0	16,6
1,019 „ Anthracen	14,086	6,9	17,0
	Mittelwert		17,0

Dibrom- β -cis-3,6-endomethylen-hexahydro-phtalsäureanhydrid (XII).

Nach den gleichen Autoren¹⁹ wird XI durch ungefähr einstündiges Erhitzen bei 210 bis 220° Badtemp. in einem Quarzreagenzglas in die β -Verbindung isomerisiert. Aufarbeitung erfolgt nach der Literatur. Umkristallisiert aus Acetonitril, Schmp. 248°. Sublimiert unzersetzt bei 10 Torr bei einer Badtemp. zwischen 185 bis 195°, Schmp. 248 bis 249° bei schwacher Braunfärbung.

	In mg Lösungs- mittel	Δ°	E_g
0,659 mg Methyl- β -naphthyläther	8,000	16,4	31,5
0,996 „ p-Bromnitrobenzol	11,554	14,0	32,8
0,803 „ Anthracen	10,058	15,0	33,5
1,074 „ 4-Methoxyphthalsäureanhydrid	12,370	16,5	34,3
	Mittelwert		33,0

β -cis-Endomethylen-3,6- Δ^4 -tetrahydro-phtalsäureanhydrid (XIII).

Nach der Literaturvorschrift¹⁹ wird die Dibrom- β -Verbindung (XII) mit Eisessig und Zinkstaub erhitzt. Aufarbeitung nach Vorschrift, umgelöst aus Ligroin oder aus Cyclohexan, Schmp. 142°. Sublimiert zwischen 110 bis 120° Badtemp. bei 10 Torr.

	In mg Lösungs- mittel	Δ°	E_g
0,779 mg Azobenzol	10,151	3,3	7,8
0,967 „ Methyl- β -naphthyläther	11,985	3,9	7,7
0,812 „ Phenanthren	11,229	3,4	8,4
0,673 „ 4-Methoxyphthalsäureanhydrid	9,840	2,8	7,3
	Mittelwert		7,8

¹⁹ Ann. Chem. 504, 245 (1933).