

**Die Gültigkeit der Koordinierungsregel
der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktlage
bei Vorliegen sehr starker polarer Gruppen
in organischen Verbindungen von sphärischem Raumbau**

Von

Josef Pirsch †

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Universitätsinstitut in Wien*

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Oktober 1965)

In Abhängigkeit von der Raumform organischer Molekeln lassen sich gesetzmäßige Beziehungen zwischen der molaren Schmelzwärme und der Schmelzpunktlage feststellen. Ausführlich begründet wird, warum gerade sphärisch gebaute organische Verbindungen mit Ringsystemen dieser „Koordinierungsregel der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktlage“ mit auffallender Linearität entsprechen. Durch weitere Beispiele, nämlich Verbindungen mit sehr hohen Dipolmomenten, wird die fundamentale Erkenntnis bestätigt, daß eine Änderung der elektrischen Ladung und ihrer Verteilung im Molekül, die zweifellos beim Austausch von Liganden oder ganzer Ringgruppen gegeben ist, die gesetzmäßige Beziehung der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktlage nicht durchbricht, sondern nur eine Verschiebung der Werte der molaren Schmelzwärme und der Schmelzpunktlage auf der für eine bestimmte Raumtype charakteristischen Schmelzpunkts—Schmelzwärme-Geraden bewirkt.

In weiterer Konsequenz besteht bei organischen Verbindungen von sphärischem Raumbau Rotationsmöglichkeit um die Achse von der Molekülmitte zur polaren Gruppe selbst bei Verbindungen mit besonderer Polarität.

Für die Größe der molaren Schmelzwärmen organischer Verbindungen ist die Molekül-Raumform von so dominierendem Einfluß, daß die molaren Schmelzwärmen in Abhängigkeit von der Schmelzpunktlage überaus stark unterschiedliche Beträge aufweisen und so auffällig differenziert den drei Raumtypen: Kettenmolekeln, Aromaten als Scheibenmolekeln

* Sonderdrucke durch Frau Ida Pirsch, A-1180 Wien, Littrowg. 1.

sowie Kugelmolekeln zuzuordnen sind (Abb. 1)^{1, 2}. Bei weiterer sinnvoller Unterteilung dieser Raumtypen kommen in zahlreichen Fällen die molaren Schmelzwärmen ΔH_F im Koordinatensystem so zu liegen, daß diese in Abhängigkeit zur Schmelzpunktslage T_F (in °K) Gerade bilden, und zwar nach der empirisch festgelegten Beziehung $\Delta H_F = k(T_F - a)$, wobei k und a für die einzelnen Untergruppen charakteristische Konstanten darstellen (Abb. 2); es sinken also die molaren Schmelzentropien mit fallenden Schmelzpunkten ab.

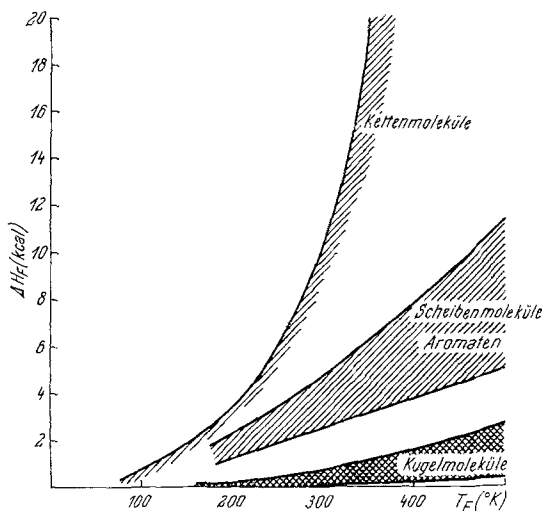


Abb. 1

Dieser Trend ist bei sämtlichen Raumtypen unverkennbar, wenn auch die Aromaten als Scheibenmolekeln (mit Ausnahme der Dihalogenzbenzole) eine stärkere Streuung aufweisen.

Auffallend genau ist aber die Linearität der molaren Schmelzwärme—Schmelzpunkts-Beziehung bei den kugelig gebauten Molekeln, und zwar im besonderen bei Kugelverbindungen mit eingebauten Ringsystemen. Hier ist nur die Anzahl der eingebauten Ringe maßgebend, bei dieser Unterteilung der Hauptgruppe „Kugel-Molekeln“ resultieren mit Erhöhung der Ringanzahl tieferliegende Schmelzwärme—Schmelzpunkt-Niveaus. Dabei ist besonders bemerkenswert und hinsichtlich der Schmelzentropiewerte geradezu auffällig, daß die Schmelzpunkt—(molare) Schmelzwärme-Relation mit auffallend linearer Genauigkeit nur *dann* gegeben ist, wenn diese kugelig gebauten Verbindungen polare Gruppen besitzen, die, ganz allgemein einzählig im Molekül vorhanden, ein Dipol-

¹ J. Pirsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 12 (1937).

² J. Pirsch, Angew. Chem. **51**, 73 (1938).

moment von ca. 1,5 Debye und darüber hinaus hervorrufen. So liegen für kugelig gebaute Verbindungen mit 3 eingebauten Ringen³ — wie etwa von den Raumtypen Bicyclo[2.2.2]octan und -[2.2.1]heptan (letztere vornehmlich durch Verbindungen vom Camphertypus vertreten) — die molaren Schmelzwärmen ΔH_F gemäß der Schmelzpunktslage auf einer Geraden entsprechend der obigen Formel mit den Werten $k = 8,1$ und $a = 260$. Als Beispiele sind anzuführen: Bicyclo[2.2.2]octanon, Norcampher, Campherchinon, Campher, 2,6-Dichlorbornan, 2,6-Di-

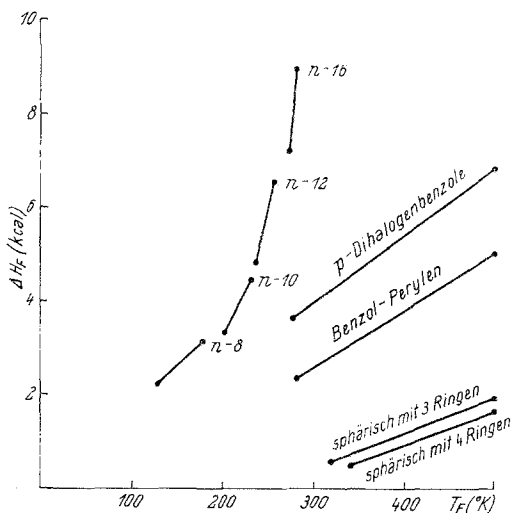


Abb. 2

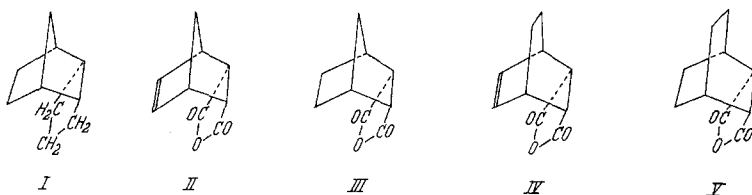
brombornan, Bornylamin, Isobornylbromid, Bornylchlorid, Bornylbromid, Camphenilol; bezeichnenderweise fallen wertmäßig die Heterocyclen von gleichem Raumbau und Ringzahl, wie das 1,4-*endo*-Azocyclohexan, *endo*-Methylen-dehydro-piperidazin und *endo*-Methylen-piperidazin⁴ auf das gleiche Schmelzwärme-Niveau. Hingegen liegen auffallenderweise die molaren Schmelzwärmen sämtlicher Kohlenwasserstoffe von kugeligem Raumbau, ganz gleich mit welcher Ringanzahl, um ca. 20 bis 60% über dem Niveau der festgelegten molaren Schmelzwärme—Schmelz-

³ In zusammenfassender Darstellung: *J. Pirsch*, Beitrag zur Frage der Gitterkräfte organischer Moleküle⁴. — Bei den sogenannten „Bicyclen“ wie Bicyclo[2.2.1]heptan und Bicyclo[2.2.2]octan liegen der Molekülstruktur nach eigentlich 3 Ringe vor. Dies tritt dann am deutlichsten in Erscheinung, wenn der Cyclohexanring durch den Einbau einer Äthylenbrücke in 1,4-Stellung in ein Ringsystem mit 3 gleichwertigen Cyclohexanringen in Wannenform übergeführt wird; erst Bicyclen mit Null-Brücke sind raumchemisch 2-Ring-Systeme. vgl. *J. Pirsch*, Mh. Chem. **86**, 226 (1955).

⁴ *J. Pirsch* und *J. Jörgl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1324 (1935).

punkts-Geraden. Dieser Befund wirkt vorerst um so befremdender, als bei den Kohlenwasserstoffen durch das Fehlen stark polarer Gruppen die mehr ausgeglichene bzw. symmetrische Ladungsverteilung nur eine schwache Feldwirkung erzeugt, mithin eher kleinere molare Schmelzwärmen zu erwarten wären. Eine plausible Begründung für diese Anomalie gab Pirsch⁵; sie soll in der folgenden Abhandlung⁶ durch weitere Unterlagen erhärtet werden.

Bei den Abkömmlingen von α -Dicyclopentadien (I) liegen, entsprechend der Ringanzahl (4), trotz einer etwas stärkeren Verzerrung* der kugeligen Molekülform, die molaren Schmelzwärmen in Koordinierung mit den Schmelzpunktslagen, durch $k = 7,7$ und $a = 282$ festgelegt, auf einem



noch tieferen Schmelzwärme—Schmelzpunkt-Niveau^{3, 7, 8}. Von besonderem Interesse ist nun, daß die molaren Schmelzwärmen der *endo*-Methylen- wie *endo*-Äthylen-Verbindungen der verschiedenen stark hydrierten Phthalsäureanhydride (II, III, IV, V) sehr genau auf jene Schmelzpunkts—molare Schmelzwärme-Gerade fallen⁹, die für kugelig geformte Molekeln mit 4 eingebauten Ringen charakteristisch ist und auf der eben auch die Werte der α -Dicyclopentadien-Verbindungen liegen. Im Molekelbau nach Größe und Form besteht die beste Übereinstimmung. In den vorliegenden Beispielen I bis V bewirkt der Austausch der mit Liganden versehenen Propylenbrücke $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ gegen die Säureanhydridgruppe $-\text{COOOC}-$ nur eine Verschiebung der Werte der molaren Schmelzwärmen und der Schmelzpunkte auf der für eine bestimmte

* Während die kugelige Raumerfüllung organischer Molekeln nur annähernd gegeben sein muß, jedoch die Anzahl der eingebauten Ringe zusätzlich maßgebend ist, um der Koordinierung zwischen molarer Schmelzwärme und Schmelzpunktslage zu entsprechen, ist die Höhe der Schmelzpunktslage überaus abhängig von der Molekülform und Molekülsymmetrie, wobei aber der sogenannte „Anschmiegeeffekt“ infolge Annäherung an die ideale Kugelform sogar den Symmetriegrad der Molekeln übertreffen kann⁶.

⁵ J. Pirsch, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 996.

⁶ J. Pirsch, Mh. Chem. **97**, 260 (1966).

⁷ J. Pirsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 67 (1935).

⁸ J. Pirsch, Mh. Chem. **85**, 162 (1954).

⁹ J. Pirsch, Mh. Chem. **86**, 216 (1955).

Raumtype (sphärisch mit 4 Ringen) charakteristischen molaren Schmelzwärme-Geraden.

Daß gerade Verbindungen mit kugeligem Molekülbau besonders genau der „Koordinierungsregel der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktslage“ entsprechen, ist neben anderen Ursachen durch den starren Molekülbau bedingt. Jedes Skelettatom ist im sphärisch gebauten Molekül ohne Möglichkeit einer Konformationsänderung fixiert. Angeregte Zustände, wie etwa durch Wärmezufuhr ausgelöste Drehungen und Schwingungen in Teilen des Moleküls, können in sphärisch gebauten Ringsystemen nicht in Erscheinung treten. Vor allem aber bilden für die auffallende Befolgung der „Koordinierungsregel“ die überaus geringen Schmelzentropiewerte, die bei organischen Kugelmolekeln meist unter den Entropiewerten der Edelgase oder der Alkalimetalle liegen, eine entscheidende Voraussetzung. Weiters weisen die auffallend kleinen molaren Schmelzwärmen, aber noch treffender die überaus geringen Schmelzentropiewerte geradezu zwingend darauf hin, daß zumindest knapp oberhalb des Schmelzpunktes in der flüssigen Phase der kybotaktische Zustand unverändert bleibt, d. h., daß knapp oberhalb des Schmelzpunktes fast dieselbe Lageanordnung der Molekeln wie im Kristallgitter knapp unterhalb des Gefrierpunktes vorliegt. Die Kybotaxie kann vorzüglich bei kugelig gebauten Molekeln bestimmend in Erscheinung treten. Die Kugelform ermöglicht ja geradezu in idealer Weise, daß die Lageanordnung sphärisch gebauter Molekeln im Gitterverband knapp unter dem Schmelzpunkt beim Schmelzprozeß praktisch keine Änderung erfahren kann. Als Kugeln sind die Moleküle (selbst ellipsoid verzerrte) auch im Gitterverband äußerst leicht verschiebbar: daher die schon lang bekannte ausgeprägte Plastizität, die häufig, wenn auch nicht immer, bereits bei Raumtemperatur zu beobachten ist. Daher ist auch die ausrichtende Kraft durch den Wärmeentzug entsprechend dem molaren Schmelzwärmewert zur Bildung eines Kristallgitters bei kugeligen Molekeln am kleinsten, weil ja die Kontaktmöglichkeit von der Raumform des Moleküls bestimmt wird, und diese bei der Kugel durch die kleinste Oberfläche am geringsten ist¹⁰. Es ist bei dem eigenartigen strukturellen Aufbau, den sphärisch gebaute polycyclische Molekeln aufweisen, verständlich, daß ein namhafter Anteil der eng begrenzten gegen das Innere des Moleküls gerichteten Kraftfelder noch innerhalb des Moleküls seine Wirksamkeit einbüßt; es kann sich mithin nur ein Teil der Kraftlinien nach außen, intermolekular, betätigen¹.

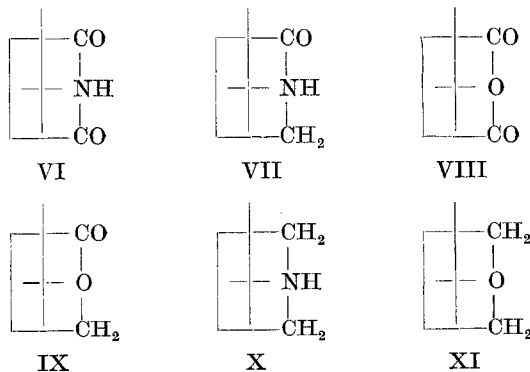
Die soeben angeführten Voraussetzungen sind der „Grund“, warum die Koordinierungsregel, also die gesetzmäßige Beziehung zwischen der Schmelzpunktslage und der molaren Schmelzwärme, mit so auffälliger

¹⁰ *J. Pirsch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1693 (1933).

Genauigkeit gerade bei den sphärisch gebauten Molekeln organischer Verbindungen vorzufinden ist. Solche Molekeln sind besonders geeignete und prädestinierte Modelle zur Beantwortung weiterer aktueller Fragen. Der vorhin angeführte „Grund“ ist zwar eine notwendige Vorbedingung, aber noch nicht ausreichend zur Erklärung für die Gesetzmäßigkeit. Wohl aber weist umgekehrt die aufgedeckte Gesetzmäßigkeit der Koordinierungsregel, wie diese bei α -Dicyclopentadien-Derivaten (I) und bei den vorhin aufgezählten Phthalsäureanhydriden II, III, IV, V gegeben ist, auf die wichtige Erkenntnis hin,

„daß eine Änderung der elektrischen Ladung und ihrer Verteilung im Molekül, die zweifellos beim Austausch von Liganden oder ganzer 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.“

Dies soll durch weitere Beispiele belegt werden. Besonders geeignet erschienen mir Umwandlungsprodukte des Camphers mit 3 Ringen, die schon seit langem bekannt sind, nämlich das Camphersäureimid (VI), das Lactam α -Camphidon (VII), das Camphersäureanhydrid (VIII), das Lacton α -Campholid (IX), das cyclische sek. Amin Camphidin (X) und das „innere“ Anhydrid des 1,2,2-Trimethyl-1,3-bishydroxymethylcyclopentans (XI), das ich kurz als „Campheräther“ bezeichnen möchte.



Tab. 1 zeigt, daß tatsächlich die Werte der molaren Schmelzwärme auf jene Schmelzpunkts—Schmelzwärme-Gerade fallen, die für sphärisch geformte Verbindungen mit 3 eingebauten Ringen charakteristisch ist. Es bleibt also trotz der hohen Dipolmomente, die bei Dicarbonsäureimiden, Lactamen, Lactonen und Dicarbonsäureanhydriden anzutreffen sind, die gesetzmäßige Beziehung der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktslage entsprechend der Koordinierungsregel bestehen.

Tabelle 1

	Molgew.	Schmp. T_F (°K)	Molar- depression, E_e	molare Schmelzwärme ΔH_F (kcal)	
				aus E_e ermittelt	nach ΔH_F $=k(T_F-a)$ berechnet
VI: Camphersäureimid	181,24	519	47,2	2,06	2,09
VII: α -Camphidon	167,25	506	42,7	2,00	1,99
VIII: Camphersäureanhydrid	182,22	494	49,0	1,80	1,89
IX: α -Campholid	168,24	484	44,3	1,77	1,81
X: Camphidin	153,27	460	41,1	1,57	1,61
XI: „Campheräther“	154,25	446	37,3	1,63	1,50

In Tab. 1 zeigt die ermittelte molare Schmelzwärme für „Campheräther“ einen um ca. 10% höheren Wert. Dies entspricht aber einer allgemeineren Regel, da bei allen bisher untersuchten cyclischen Äthern von sphärischem Raumbau¹¹ ebenfalls etwas erhöhte Schmelzwärme- werte anzutreffen waren. Die cyclischen Äther von sphärischem Raumbau nehmen eine Mittelstellung ein zwischen den kugelig gebauten Kohlenwasserstoffen und den Verbindungen mit stark polaren Gruppen von sphärischem Raumbau.

Gleichzeitig berühren die gerade vorhin aufgezeigten Wechselbeziehungen zwischen Polarität, molarer Schmelzwärme und Schmelzpunktlage ein weiteres reizvolles Problem, nämlich die Frage der Rotationsmöglichkeit im Kristallgitter, die bei kugelförmig gebauten Molekeln am stärksten in Erscheinung treten kann. Nach der bisher vertretenen Auffassung ist eine Molekülrotation im Gitter erst dann mit großer Wahrscheinlichkeit gegeben, wenn die Kugelmolekeln nicht durch zu starke im Molekül lokalisierte Kräfte im Gitter fixiert bleiben, wenn also die Molekeln im Gitterverband eine nach allen Raumrichtungen fast gleich entwickelte, dabei schwache Feldwirkung besitzen. Die vorhin angeführten Phthalsäureanhydride — sämtliche bisher in der Literatur untersuchten cyclisierten Dicarbonsäureanhydride sind durch beachtlich hohe Dipolmomente (4,2—5,3 Debye) ausgezeichnet — sowie die Verbindungen VI, VII, IX, X, XI, also Dicarbonsäureimid, Lactam, Lacton, Camphidin und der „Campheräther“, können wegen des Einbaus einer so stark polaren Gruppe nicht nach allen drei Raumrichtungen ungehindert rotieren, doch ist eine Rotation um die Achse, die von der polaren Stelle zum Molekülmittelpunkt zu legen ist, noch möglich. Diese Vorbedingung genügt, daß kein weiterer, zumindest kein feststellbarer Energieaufwand erforderlich ist, so daß Schmelzwärme- bzw. Entropiewerte überaus klein sind, ja sogar der Koordinierungsregel entsprechen.

¹¹ J. Pirsch, Mh. Chem. 88, 582 (1957).

Diese Meßbefunde wirken schon deshalb sehr instruktiv, weil bei kugelig gebauten Molekeln nicht nur bei einem einatomigen Liganden mit einem mäßig hohen Dipolmoment (Halogen oder Carbonyl-Sauerstoff) eine Molekülrotation um die Achse vom Molekülmittelpunkt zur polaren Gruppe gegeben ist, sondern auch 3gliedrige polare Gruppen, z. B. Dicarbonsäureanhydrid oder -imid, trotz ihrer fächerartigen Gruppenausdehnung die Rotation nicht verhindern können. Es dürfte das Dipol—Dipol-Kraftfeld nicht fächerförmig ausgebreitet sein, sondern durch Induktion mehr zusammenfließend.

Alle bisher untersuchten sphärisch gebauten Verbindungen mit 3 Ringen und mit einer stark polaren Gruppe liegen entsprechend der Schmelzwärme—Schmelzpunkt-Relation mit $k = 8,1$ und $a = 260$ auf der so festgelegten Geraden. Nur *eine* Verbindung, ein von *Wendt*¹² für die Kryoskopie ausgewähltes Lösungsmittel, *cis*-Hexahydro-*p*-aminobenzosäurelactam mit $E_e = 40,0$ ¹², zeigt mit 1,37 kcal einen etwas tieferen Wert der molaren Schmelzwärme als ihm nach der Koordinierungsregel entsprechen müßte (1,55 kcal). Dies ist der bisher einzige bekannte Fall, bei dem die molare Schmelzwärme etwas unter dem Koordinierungsniveau liegt. Nachträgliche Überprüfung meinerseits bestätigte den E_e -Wert.

Mit der Kybotaxie in Zusammenhang steht, daß kugelig gebaute Molekeln praktisch keine wesentliche Unterkühlungserscheinung der Schmelze zeigen und zur Bildung von Mischkristallen mit anderen sphärisch gebauten Molekeln befähigt sind. Dieser Umstand ist bei der Durchführung von Mikro-Molekulargewichtsbestimmungen durch Kryoskopie stets zu berücksichtigen.

Bestimmung der kryoskopischen Konstanten E_e

Entsprechend dem tiefliegenden molaren Schmelzwärme—Schmelzpunkts-Niveau sind die Verbindungen VI bis XI durch sehr hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen ausgezeichnet, die (mit Ausnahme vom „Campheräther“) etwas höher liegen als die kryoskopische Konstante von Campher mit $E_e = 40,0$. Wie alle anderen Verbindungen mit sphärischem Raumbau, die dem tiefliegenden Schmelzpunkts—Schmelzwärme-Niveau entsprechen, sind auch die vorliegenden Verbindungen durch auffällig geringe Unterkühlungserscheinungen gekennzeichnet, schon einige Zehntelgrade unter dem Schmelzpunkt setzt das Wiedererstarren in Form eines zartmaschigen Kristallnetzes ein, eine wesentliche Vorbedingung zur exakten Festlegung der kryoskopischen Konstanten. Die in Tab. 1 wie auch die nachfolgend angeführten Schmelzpunkte ohne Dezimalstellen entsprechen Durchschnittswerten. Die durch

¹² G. *Wendt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 425 (1942).

fraktionierte Sublimation besonders gereinigten Anteile wurden durch mehrere Schmelzpunktsbestimmungen auf Zehntel Grad Genauigkeit überprüft. Die Substanzen VI bis XI sind als Lösungsmittel das Ideal zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung für Substanzen mit den gleichen funktionellen Gruppen (Lactam, Lacton, Säureanhydrid etc.), der Anwendungsbereich für diese Lösungsmittel zur Kryoskopie erwies sich aber auch als überraschend breit, wie durch zahlreiche Beispiele belegt werden soll. Hinweise auf eine ausgeprägte chemische Indifferenz sind aus manchen alten Literaturangaben zu entnehmen; so bildet sich u. a. das Camphersäureimid aus Camphersäurediamid durch Kochen mit Natronlauge, im α -Camphidon ist der Lactamring ungemein beständig, selbst Erhitzen mit Barytwasser auf 180° unter Druck bewirkt keine Aufspaltung. Daß der „Campheräther“ chemisch indifferent ist, liegt auf der Hand.

In den nachstehenden Tabellen sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung E_e für die Verbindungen VI bis XI als Lösungsmittel wiedergegeben, wie diese nach der Formel $E_e = \frac{M \cdot L \cdot \Delta^\circ}{1000 \cdot S}$ zu ermitteln sind.

Camphersäureimid (VI), Schmp. 246° C

Einwaage	Lösungsmittel, mg	Δ ($^\circ$ C)	E_e
1,129 mg Azobenzol	13,606	20,6	45,2
0,841 mg Benzil	11,606	16,6	48,2
1,122 mg 2-Benzoyloxy-naphthalin	11,826	18,8	49,2
0,890 mg Triphenylcarbinol	10,020	16,1	47,2
0,755 mg Benzanilid	9,239	19,6	47,3
0,719 mg Anthracen	10,389	18,4	47,4
0,842 mg Diphenylamin	12,363	18,8	46,7
0,928 mg Luminal	12,387	15,2	47,1
0,902 mg Santonin	12,434	13,7	46,5
	Mittelwert:		47,2

 α -Camphidon (VII), Schmp. 233° C

0,847 mg Azobenzol	10,831	17,7	41,3
0,787 mg Azobenzol	11,818	15,7	43,0
0,833 mg Benzanilid	11,162	16,5	43,6
0,835 mg Benzil	10,861	16,0	43,8
0,702 mg Saccharin	9,206	17,9	43,0
0,750 mg Nicotinsäureamid	11,093	22,9	41,4
0,759 mg Phenacetin	11,220	16,2	42,9
0,837 mg Triphenylcarbinol	10,520	13,6	44,4
0,864 mg Santonin	11,557	13,1	43,2
0,849 mg Anthracen	11,553	17,0	41,2

Fortsetzung der Tabelle

Einwaage	Lösungs- mittel, mg	Δ (°C)	E_e
0,945 mg Stearinsäure	11,012	13,0	43,1
1,000 mg Triphenylcarbinol	11,837	13,9	42,8
0,786 mg Diphenylamin	13,084	15,0	42,3
0,815 mg Methyl- β -naphthyläther	12,830	16,8	41,8
Mittelwert:			42,7
Camphersäureanhydrid (VIII), Schmp. 221° C			
0,959 mg Azobenzol	11,800	21,2	47,5
0,653 mg Azobenzol	8,051	22,2	49,9
0,559 mg Methyl- β -naphthyläther	8,555	21,0	50,8
0,916 mg Saccharin	12,360	19,2	47,5
0,699 mg Anthracen	8,955	21,0	48,0
1,068 mg Benzil	11,603	21,2	48,4
0,661 mg Benzil	11,441	13,9	50,6
0,671 mg p-Bromnitrobenzol	10,064	16,4	49,7
0,870 mg Triphenylcarbinol	11,296	14,8	50,4
0,744 mg Cumarin	11,958	20,8	48,9
0,678 mg Santonin	12,493	11,1	50,4
0,798 mg Acetanilid	11,978	24,3	49,3
1,163 mg Luminal	14,187	17,0	48,2
0,765 mg Novatophan	10,672	13,1	47,7
0,707 mg Phenacetin	11,028	17,3	48,4
Mittelwert:			49,0
α -Campholid (IX), Schmp. 211° C			
0,766 mg Azobenzol	11,251	16,5	44,2
1,028 mg Phenacetin	13,614	18,6	44,1
1,023 mg Benzil	14,670	14,8	44,6
1,068 mg Saccharin	12,765	19,5	42,7
1,230 mg Amidopyrin	14,218	17,5	46,8
0,966 mg Santonin	12,271	14,2	44,4
0,847 mg Anthracen	11,638	17,5	42,9
1,227 mg Diphenylamin	15,710	21,0	45,5
0,895 mg Stearinsäure	11,415	11,8	42,8
1,040 mg Triphenylcarbinol	12,662	14,1	44,7
Mittelwert:			44,3
Camphidin (X), Schmp. 187° C			
0,890 mg Diphenylamin	11,228	19,2	41,0
0,975 mg Methyl- β -naphthyläther	12,717	19,9	41,1
0,814 mg Azobenzol	10,061	10,0	40,5
0,910 mg Anthracen	11,552	17,8	40,3
0,962 mg Triphenylcarbinol	12,159	12,6	41,5
0,883 mg Phenacetin	13,462	14,9	40,7
0,938 mg Amidopyrin	12,667	13,6	42,5
Mittelwert:			41,1

„Campheräther“ 1,7,7-Trimethyl-3-oxabicyclo[3.2.1]octan (XI), Schmp. 173°C

Einwaage	Lösungs- mittel, mg	Δ (°C)	E_e
0,826 mg Azobenzol	10,925	15,6	37,6
0,805 mg Methyl- β -naphthyläther	10,204	19,0	38,1
0,783 mg Benzil	10,141	13,9	37,8
0,730 mg Diphenylamin	10,427	15,6	37,7
0,877 mg Triphenylcarbinol	11,211	11,2	37,3
0,907 mg Acetanilid	13,130	18,4	36,0
0,698 mg Anthracen	8,392	17,4	37,3
0,665 mg Amidopyrin	7,821	13,8	37,5
0,814 mg Äthantetracarbonsäure- äthylester	8,523	11,2	37,3
0,611 mg Santonin	8,385	11,0	37,2
0,667 mg p-Bromnitrobenzol	8,729	14,2	37,5
0,646 mg Cumarin	8,306	19,2	36,1
0,824 mg Saccharin	11,618	13,7	35,4
0,889 mg Luminal	11,720	11,8	36,1
0,867 mg Stearinsäure	9,335	12,6	38,6
0,940 mg Euchinin	11,358	7,9	37,9
0,872 mg Novatophan	10,722	12,0	38,8
0,728 mg Piperonal	10,771	16,6	36,9
	Mittelwert:		37,3