

136. **Richard Meyer und Wilhelm Meyer:**
Einige Beobachtungen über das Schmelzen von Gemischen
organischer Verbindungen.

[Aus dem Chem. Laborat. d. Techn. Hochsch. zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. April 1919.)

Bekanntlich liegt der Schmelzpunkt von Mischungen im allgemeinen tiefer, als sich aus den Schmelzpunkten der Bestandteile und der Zusammensetzung der Mischung berechnen läßt, wofür die leicht flüssigen Metall-Legierungen ein allbekanntes Beispiel sind. Dem entspricht die Gefrierpunkts-Erniedrigung der Lösungen, welche ihrer Konzentration proportional ist (Gesetz von Raoult). Hiervon macht ja der organische Chemiker täglich Gebrauch, um die Reinheit der von ihm dargestellten Verbindungen zu kontrollieren.

Wie in unserer V. Abhandlung über pyogene Acetylen-Kondensationen¹⁾ erwähnt, sind wir bei den Tribromverbindungen des Mesitylens und Pseudocumols auf eine Abweichung von dieser Regel gestoßen: Das Tribrom-mesitylen schmolz bei 223°, Tribrom-pseudocumol bei 230°; der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei 225°. Das veranlaßte uns, diese Verhältnisse bei einer Anzahl weiterer Isomerer und sonst einander nahe stehender Körper zu prüfen. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle (S. 1250) niedergelegt.

Die Xyrole, Mesitylen und Pseudocumol waren über die Sulfamide gereinigt; die beiden Durole nach Ad. Claus und C. Foecking²⁾ dargestellt durch Einwirkung von Methyljodid und Aluminiumchlorid auf Mesitylen bzw. Pseudocumol. Die Herstellung der Gemische geschah durch Auflösen gleicher Mengen der Komponenten in Alkohol und schnelles Abdampfen zur Trockne. — Auffallend ist die Nähe des Schmelzpunktes bei mehreren Paaren der Isomeren.

Nach früheren Erfahrungen liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den ohne Depression schmelzenden Gemischen um Isomorphie der Bestandteile handelt. Schon vor längerer Zeit hat F. W. Küster das Verhalten solch isomorpher Mischungen beim Schmelzen eingehend untersucht³⁾. Seine ersten Beobachtungen machte er an

¹⁾ B. 51, 1571 [1918].

²⁾ B. 20, 3097 [1887].

³⁾ Ph. Ch. 5, 601 [1890]; 8, 577 [1891].

	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt der Mischung
Tribrom-mesitylen Tribrom-pseudocumol	223° 229—230°	224—225°
Tetrabrom- <i>o</i> -xylol Tetrabrom- <i>m</i> -xylol	258—260° 247—248°	251—253°
Tetrabrom- <i>m</i> -xylol Tetrabrom- <i>p</i> -xylol	247—248° 248—250°	248—250°
Tetrabrom- <i>o</i> -xylol Tetrabrom- <i>p</i> -xylol	258—260° 248—250°	252—255°
Tetrabrom- <i>o</i> -xylol Tetrabrom- <i>m</i> -xylol Tetrabrom- <i>p</i> -xylol	258—260° 247—248° 248—250°	250—253°
Dibrom-durol Dibrom <i>i</i> -durol	199—200° 202—204°	200—202°
Thiophthen-Pikrat Thionaphthen-Pikrat	134° 149°	140—141°
Thiophthen-Pikrat Naphthalin-Pikrat	134° 151°	134°
Thionsaphthen-Pikrat Naphthalin-Pikrat	149° 151°	149°
α -Methyl-naphthalin-Pikrat β -Methyl-naphthalin-Pikrat	141° 115°	124—125°
β Methyl-naphthalin-Pikrat Naphthalin-Pikrat	115° 151°	121—125°
Monobrom-oxy-hydrinden Monochlor oxy-hydrinden	180—131° 124—125°	127—128°

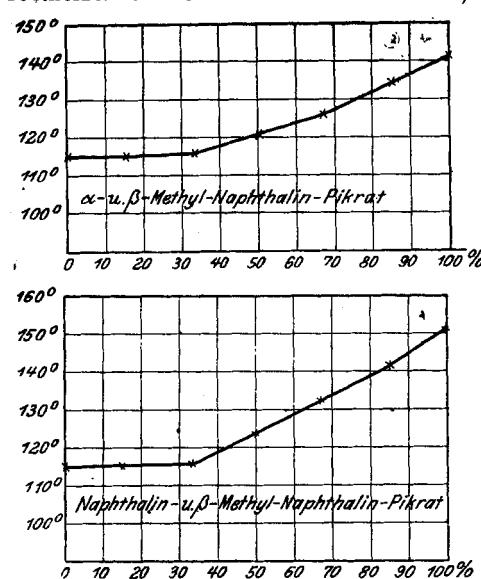
dem Paar Hexachlor- α -keto- γ -*R*-penten, $C_5 Cl_6 O$, und Pentachlor-mono-brom- α -keto- γ -*R*-penten, $C_5 Cl_5 Br O$, für welche der Isomorphismus krystallographisch festgestellt war. Er bestimmte die Erstarrungspunkte einer Reihe von Mischungen in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der letzteren. Es ergab sich annähernde Proportionalität, so daß die Diagramme nahezu geradlinig verliefen. — Eine weitere Anzahl solcher Paare verhielt sich ähnlich; dagegen ließ sich von einem Isomorphismus zwischen Acetanilid und *p*-Nitro-acetanilid, der nach krystallographischen Messungen vermutet wurde, nichts erkennen.

Wir haben die beiden Paare α - und β -Methyl-naphthalin-Pikrat¹⁾ und Naphthalin-Pikrat— β -Methyl-naphthalin-Pikrat in entsprechender Weise geprüft. Während aber Küster die Erstarrungspunkte im Beckmannschen Apparate ermittelte, haben wir uns zunächst mit der Bestimmung der Schmelzpunkte in der Capillare begnügt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Schmelzpunkt
β -Methyl-naphthalin-Pikrat	115°
0.015 g = 15 % α -Pikrat 0.085 g = 85 % β -Pikrat	115°
0.1 g = 33.3 % α -Pikrat 0.2 g = 66.7 % β -Pikrat	115—116° Erstarrungspunkt 115°
0.1 g = 50 % α -Pikrat 0.1 g = 50 % β -Pikrat	121—122° Erstarrungspunkt 121°
0.2 g = 66.7 % α -Pikrat 0.1 g = 33.3 % β -Pikrat	127—128° Erstarrungspunkt 127—128°
0.085 g = 85 % α -Pikrat 0.015 g = 15 % β -Pikrat	134—135°
α -Methyl-naphthalin-Pikrat	141°
β -Methyl-naphthalin-Pikrat	115°
0.015 g = 15 % Naphthalin-Pikrat 0.085 g = 85 % β -Pikrat	115—116°
0.1 g = 33.3 % Naphthalin-Pikrat 0.2 g = 66.7 % β -Pikrat	115—116°
0.1 g = 50 % Naphthalin-Pikrat 0.1 g = 50 % β -Pikrat	121—125°. Krystallbildung beim Erkalten bei 123°
0.2 g = 66.7 % Naphthalin-Pikrat 0.1 g = 33.3 % β -Pikrat	132—136°. Krystallbildung beim Erkalten bei 134°
0.085 g = 85 % Naphthalin-Pikrat 0.015 g = 15 % β -Pikrat	140—142°
Naphthalin-Pikrat	150—151°

¹⁾ Dargestellt aus Kahlbaumschem α - und β -Methyl-naphthalin.

Wie man sieht, erfolgt auch hier anscheinend keine Depression. Die graphische Darstellung, bei welcher die Prozente des höher schmelzenden Bestandteiles als Abszissen, die Schmelzpunkte als Ordinaten aufgetragen sind, zeigt bei beiden Paaren einen sehr übereinstimmenden, zugleich aber recht auffallenden Verlauf. Bis zu 33.3 % des höher schmelzenden Bestandteils steigt die Kurve nicht merklich an; dann aber erhebt sie sich plötzlich mit einem Knick und steigt von da bis zu 100 % des höher schmelzenden Körpers nahezu geradlinig an.



Wegen des Ausbleibens der Depression und des im Hauptteile geradlinigen Verlaufes der Kurven waren wir anfangs geneigt, die beiden Paare von Pikraten für isomorph zu halten. Da wir uns aber von der Bedeutung des Knicks keine Rechenschaft geben konnten, so hielten wir es für nötig, die Beobachtungen bis zu diesem Punkte nach einer Methode ähnlich der von Küster angewandten zu kontrollieren. Wir haben deshalb größere Mengen der Mischungen durch Zusammenschmelzen, ohne Anwendung eines Lösungsmittels hergestellt und von diesen mittels eines in $1/20^{\circ}$ geteilten Thermometers die Erstarrungspunkte bestimmt. Die Erhitzung geschah in einem weiten Reagensglase, das in einem Schwefelsäurebade stand.

Es wurde nun zuerst geschmolzen, dann unterkühlt und in der üblichen Weise beobachtet, wie beim Beginn des Erstarrens das Thermometer zuerst stieg, bis es ein Maximum erreichte, um dann wieder zu fallen. Dieses Maximum wurde als Erstarrungspunkt notiert.

β-Methyl-naphthalin- und Naphthalin-Pikrat.

1. 100 % β -Pikrat. Angewandt 20 g Substanz. Bei zwei Versuchsreihen mit dem reinen β -Pikrat zeigte sich, daß bei wiederholtem Schmelzen der Erstarrungspunkt jedesmal niedriger wurde, das deutete auf eine geringe Zersetzung, was der Substanz auch anzusehen war. Beim ersten Schmelzen bildete sie eine klare durchsichtige, granatrote Flüssigkeit. Nach öfterem Schmelzen wurde sie undurchsichtig und etwas schmutzig. Daher wurde

schließlich der erste, mit frischer Substanz erhaltenen Schmelzpunkt als richtig angesehen. Die in den folgenden Versuchsserien beobachteten Erstarrungspunkte lassen den Sachverhalt erkennen.

I.	115.00°	II.	115.40°	III.	115.445°
	114.90°		115.44°		
	114.80°		115.14°		
	114.50°		115.025°		

Der in III beobachtete Erstarrungspunkt 115.445° wurde als der richtige notiert. Die Vergleichung der ersten Beobachtungen in den Reihen I-III zeigt aber auch bei der frischen Substanz Unterschiede, welche größer sind, als erwünscht ist.

2. 17.0 g = 85 % β -Pikrat und 3.0 g = 15 % Naphthalin-Pikrat. Erstarrungspunkt 114.95°; 114.90°.

3. 17.0 g = 77.3 % β -Pikrat und 5 g = 22.7 % Naphthalin-Pikrat. Erstarrungspunkt 115.30°.

4. 14 g = 66.7 % β -Pikrat und 7 g = 33.3 % Naphthalin-Pikrat. Erstarrungspunkt 116.50; 116.20; Mittel 116.35°.

5. 12.73 g = 63.65 % β -Pikrat, 7.27 g = 36.35 % Naphthalin-Pikrat. Erstarrungspunkt 117.70; 117.80; Mittel 117.75°.

6. 15 g = 60 % β -Pikrat, 10 g = 40 % Naphthalin-Pikrat. Erstarrungspunkt 120.10; 119.95; Mittel 120.02°. Also:

		Erstarrungspunkt
100.00 % β -Pikrat	...	115.44°
85.00 > > 15.00 % Naphthalin-Pikrat	...	114.95°
77.3 > > 22.7 >	...	115.30°
66.7 > > 33.3 >	...	116.35°
63.65 > > 36.35 >	...	117.75°
60.00 > > 40.00 >	...	120.02°

α - und β -Methyl-naphthalin-Pikrat.

1. Für diese Reihe wurde der Erstarrungspunkt der reinen β -Verbindung nochmals bestimmt und gefunden: 115.85; 115.80; Mittel 115.825°.

2. 17 g = 85 % β -, 3 g = 15 % α -Pikrat. Erstarrungspunkt 112.40; 112.375; Mittel 112.39°.

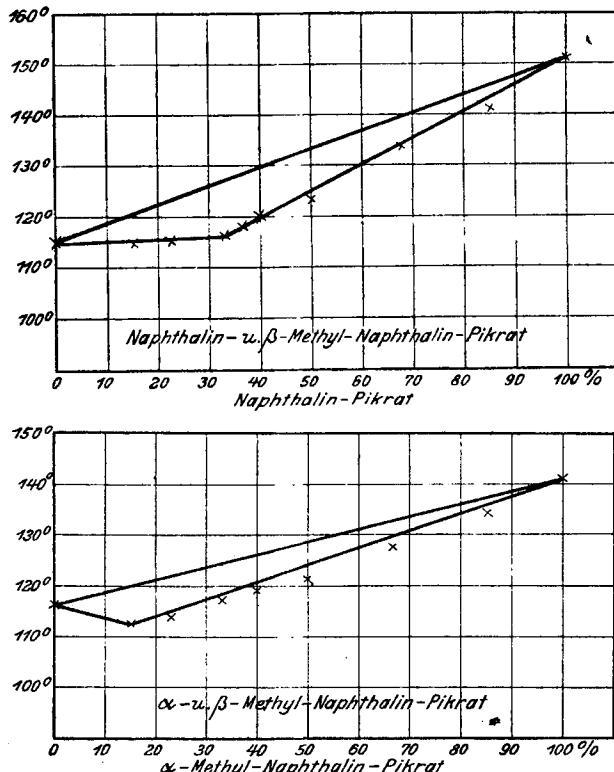
3. 17 g = 77.3 % β -, 5 g = 22.7 % α -Pikrat. Erstarrungspunkt 113.70; 113.85; Mittel 113.75°.

4. 12 g = 66.7 % β -, 6 g = 33.3 % α -Pikrat. Erstarrungspunkt 117.10°.

5. 12 g = 60 % β -, 8 g = 40 % α -Pikrat. Erstarrungspunkt 119.05; 118.95; Mittel 119.00°. Also:

100.0 % β -Pikrat	...	115.82°
85.0 > > 15.0 % α -Pikrat	...	112.39°
77.3 > > 22.7 >	...	113.75°
66.7 > > 33.3 >	...	117.10°
60.0 > > 40.0 >	...	119.00°

Die graphische Darstellung zeigt ein ähnliches, aber gegen das frühere doch etwas verändertes Bild. Der Unterschied tritt hier besonders bei dem Paar α - und β -Methyl-naphthalin-Pikrat hervor.



Hier läuft die Kurve zuerst ein wenig abwärts und steigt dann fast geradlinig aufwärts, bleibt aber immer unterhalb der geraden Verbindungslinie zwischen den Schmelzpunkten der beiden Komponenten. Danach liegt hier doch eine, freilich nur geringe Depression vor. Bei dem Paar Naphthalin- — β -Methyl-naphthalin-Pikrat haben wir einen ähnlichen Verlauf, aber mit dem Unterschiede, daß die Kurve bis zum Knickpunkte so gut wie horizontal verläuft. Eine Depression gegenüber dem reinen β -Methyl-naphthalin-Pikrat ist also nicht vorhanden, oder so gering, daß sie innerhalb der Beobachtungsfehler fällt.

Aus den beiden Versuchsreihen kann man schließen, daß die beiden Paare Mischkristalle bilden. Um dies aber sicherzustellen, müßte man ein vollständiges Schmelzdiagramm aufnehmen und feststellen, ob ein Eutektikum auftritt oder nicht.

Bei der Gelegenheit sei noch eine Bemerkung zu der oben angeführten Arbeit Küsters gestattet. S. 597 der zweiten Abhandlung bespricht er seine Beobachtungen über Diacetyl-monochlor-hydrochinon und Diacetyl-monobrom-hydrochinon und sagt: »Krystallographisch sind sie noch nicht untersucht, ihr Isomorphismus folgt aber unzweideutig aus der Lage der Schmelzpunkte ihrer Gemische«. Die Betrachtung des Diagramms auf Seite 583 scheint uns aber zu dem entgegengesetzten Schluß zu führen: es zeigt eine zwar kleine, aber deutliche Depression mit dem, dem Eutektikum entsprechenden Schnittpunkt. Allerdings zersetzen sich auch diese Gemische bei wiederholtem Schmelzen, so daß der Verfasser durch die Angaben des Thermometers nicht ganz befriedigt ist.

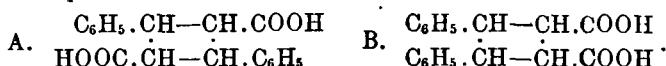
187. R. Stoermer und G. Foerster: Zur Kenntnis der Truxillsäuren und Truxone.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Mai 1919.)

Die in Heft 4 der diesjährigen »Berichte« erschienene Arbeit von H. Stobbe¹⁾ über »Lichtreaktionen der *allo*- und Iso-zimtsäure« nötigt uns zur Veröffentlichung unserer schon vor langerer Zeit begonnenen Arbeit über die Truxillsäuren und ihre Umwandlungsprodukte, so unfertig sie auch noch ist, um die gegenseitigen Arbeitsgebiete abzugrenzen und uns ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern. Auch wir haben die gleiche Beobachtung wie Stobbe gemacht, daß *allo*-Zimtsäure durch Sonnenlicht leicht in β -Truxillsäure übergeht, doch haben wir diese Reaktion nur als Mittel zum Zweck bequemer Darstellung der genannten Säure im Sommer benutzt und gedenken uns mit dem Mechanismus der Reaktion nicht weiter zu befassen.

Die durch Polymerisation von Zimtsäure entstehenden Truxillsäuren, von denen vier durch die Arbeiten Liebermanns bekannt geworden sind, gliedern sich in zwei große Gruppen, von denen die eine höchstwahrscheinlich der Formel A, die andere sicher der Formel B entspricht:



Zu der Gruppe A gehört die sogenannte α - und γ -Truxillsäure, zu B die β - und δ -Truxillsäure. Für die letztere ist die Konsti-

¹⁾ B. 52, 666 [1919].