

365. Josef Pirsch: Beziehungen zwischen Konstitution und Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung organischer Verbindungen (Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen).

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

(Eingegangen am 10. November 1932.)

Bisher waren Zusammenhänge zwischen Konstitution und Größe des Molekulargewichtes verschiedener Lösungsmittel einerseits und ihrer molaren Gefrierpunkts-Erniedrigungen andererseits in keiner gesetzmäßigen Folge festzustellen. Zwar hatte Raoult zuerst die Vermutung ausgesprochen, daß einfache Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht und der molaren Gefrierpunkts-Erniedrigung ein und desselben Stoffes vorhanden wären; doch hatte sich diese Annahme bei Ermittlung weiterer Befunde als nicht richtig erwiesen.

Wie vor kurzem berichtet wurde¹⁾, konnte ich Lösungsmittel zum Zwecke kryoskopischer Molekulargewichts-Bestimmungen ausfindig machen, die sich alle durch ungewöhnlich hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen auszeichnen und sämtlich der bicyclisch aufgebauten hydro-aromatischen Körpergruppe angehören. Die bisher durchgeführten Untersuchungen ergeben, daß bicyclische Verbindungen, deren 1,4-Ringatome mit ihren *cis*-Valenzen durch eine $>C(CH_3)_2$ -Brücke verbunden sind, so etwa vom Camphan-Typus (I), die bemerkenswerte Eigenschaft zeigen, daß die Mehrzahl der bisher untersuchten Stoffe molare Schmelzpunkts-Depressionen gibt, die mit großer Genauigkeit in linearer Beziehung zu den Molekulargewichten der betreffenden Verbindung stehen, wie aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist:

Lösungsmittel	Mol.-Gew.: M	Mol.-Depress.: E	E/M
Bornylamin	153.2	40.6	0.265
Bornylchlorid	172.6	45.4	0.263
Campher ²⁾	152.1	40.0	0.263
Pinen-dibromid ³⁾	296.0	80.9	0.273

Weniger gut, doch noch im selben Rahmen, fügt sich das Lösungsmittel Borneol ein, das bei seinem Molekulargewicht 154.1 und einer molaren Schmelzpunkts-Depression $E = 35.8$ die Verhältniszahl $E/M = 0.232$ gibt. Bei Borneol mag diese geringe, aber doch augenfällige Abweichung darauf zurückzuführen sein, daß durch das im Borneol enthaltene Hydroxyl als permanentes Dipol das Borneol-Molekül durch elektrostatische Kräfte im Ionen-Gitter fixiert wird, so daß im krystallisierten Borneol neben dem Molekül-Gitter in geringem Ausmaße sich die Bildung eines Ionen-Gitters vollzogen hat. Daß unter dieser Voraussetzung die Wärmemenge, die zum Schmelzen notwendig ist, also die Schmelzwärme, etwas größer sein muß, steht im Einklang mit der von mir gefundenen Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Borneol.

Ein weiteres Lösungsmittel zum Zwecke kryoskopischer Molekulargewichts-Bestimmungen stellt Bornylbromid dar, das eine etwas höhere molare Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 66.9$ aufweist, als aus der sonst beobachteten Regelmäßigkeit zu erwarten gewesen wäre ($E = 59.0$). Dar-

¹⁾ Pirsch, B. 65, 862, 1227 [1932].

²⁾ Rast, B. 55, 1053 [1922].

³⁾ Die richtigere Bezeichnung für Pinen-dibromid wäre: 2,6-Dibrom-camphan.

gestellt nach der Methode von Wallach⁴⁾ durch Einwirkung von trocknem Bromwasserstoff auf α -Pinen in Chloroform-Lösung, hat Bornylbromid den Schmp. 89°.

Im folgenden sind die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung für Bornylbromid wiedergegeben, wie dieselben aus der Formel $E = M \cdot L/S \cdot 1/1000$ zu errechnen sind:

0.895 mg Naphthalin	in 10.245 mg Lösungsm.	: $\Delta = 45.4^\circ$, $E = 66.55$
0.750 mg	, 8.662 mg ..	: $\Delta = 45.2^\circ$, $E = 66.85$
0.595 mg	, 16.401 mg ..	: $\Delta = 19.0^\circ$, $E = 67.07$
0.799 mg	, 17.100 mg ..	: $\Delta = 25.0^\circ$, $E = 68.52$
0.759 mg Methyl- β -naphthyl-äther	, 17.318 mg ..	: $\Delta = 18.7^\circ$, $E = 67.76$
0.516 mg	, 17.160 mg ..	: $\Delta = 13.0^\circ$, $E = 68.34$
0.743 mg	, 10.150 mg ..	: $\Delta = 31.5^\circ$, $E = 68.02$
0.966 mg	, 13.564 mg ..	: $\Delta = 30.0^\circ$, $E = 66.59$
0.711 mg Azobenzol	, 16.484 mg ..	: $\Delta = 16.0^\circ$, $E = 67.55$
0.731 mg	, 13.534 mg ..	: $\Delta = 20.2^\circ$, $E = 68.10$
0.928 mg Äthan-tetracarbonsäure-äthyl-ester	, 15.425 mg ..	: $\Delta = 12.3^\circ$, $E = 64.64$
1.121 mg	, 14.175 mg ..	: $\Delta = 16.3^\circ$, $E = 65.16$
1.139 mg Äthyl- β -naphthyl-äther	, 12.414 mg ..	: $\Delta = 35.0^\circ$, $E = 65.80$
0.900 mg Succinylbernsteinsäure-äthyl-ester	, 12.275 mg ..	: $\Delta = 18.8^\circ$, $E = 65.68$

Während alle bisher aufgezählten Verbindungen vom Camphen-Typus der Mehrzahl nach genau, im übrigen doch mit großer Annäherung gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Größe der Molekulargewichte und der korrespondierenden molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigen, fällt 3-Brom-campher (Schmp. 76°) ganz aus der Reihe der gewohnten Beobachtungen heraus. Seine molare Schmelzpunkts-Erniedrigung ist ungefähr 7-mal kleiner, als aus seinem Molekulargewicht als wahrscheinlicher Wert zu schließen gewesen wäre; sie beträgt im Mittel $E = 9.6$:

0.826 mg Naphthalin	in 10.912 mg Bromcampher:	$\Delta = 5.8^\circ$, $E = 9.81$
0.908 mg	, 15.189 mg ..	: $\Delta = 4.6^\circ$, $E = 9.85$
0.910 mg Methyl- β -naphthyl-äther	, 12.862 mg ..	: $\Delta = 4.2^\circ$, $E = 9.39$

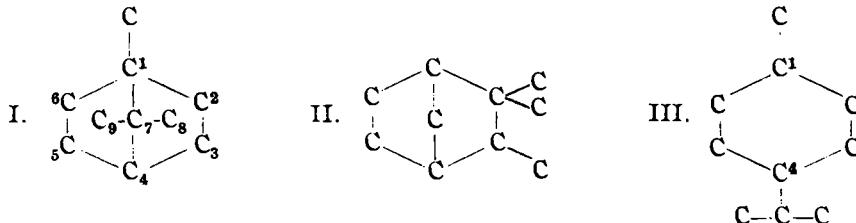
Es ist überraschend, daß lediglich durch den Ersatz von Wasserstoff durch ein Bromatom die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung eine solche Größenänderung zur Folge hat wie im Beispiel des Brom-campfers. Es scheint hierfür die Nachbarstellung der Carbonylgruppe zum Bromatom von entscheidendem Einfluß zu sein.

Inwieweit bei Verbindungen vom Camphen-Typus (II) gesetzmäßige Beziehungen zwischen Molekulargewicht und molarer Schmelzpunkts-Erniedrigung vorhanden sind, steht derzeit noch aus. Auch hier scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuwalten wie bei den Lösungsmitteln vom Camphen-Typus. Auf jeden Fall sind auch bicyclische Ringe von Camphen-Struktur durch hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen ausgezeichnet, wie ich bereits an den Beispielen Camphen und Camphen-dibromid nachweisen konnte.

Es drängt sich nunmehr die Frage auf, ob und in welchem Ausmaße die ungewöhnlich hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen bei den

⁴⁾ A. 239, 7.

bisher näher untersuchten Camphan-Abkömmlingen auf das Vorhandensein einer $>C(CH_3)_2$ -Brücke, möglicherweise auch auf das Vorliegen einer oder zweier quaternärer Kohlenstoffatome, zurückzuführen sind. Aus diesem Grunde zog ich Vertreter vom *p*-Menthantypus (III) in den Kreis der Untersuchungen, Verbindungen, die sich strukturell durch Aufspaltung der $>C(CH_3)_2$ -Brücke beim C₁-Atom vom bicyclischen Kohlenwasserstoff Camphan ableiten lassen.



Und zwar wurden bei den Brom-, sowie bei den Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukten von Dipenten die Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen ermittelt. Dabei wurden die höher schmelzende „*trans*-Form“ von Dipenten-bishydrochlorid⁵⁾ vom Schmp. 50°, ebenso die höher schmelzende „*trans*-Form“ von Dipenten-bishydrobromid vom Schmp. 64°, sowie das Dipenten-tetrabromid⁶⁾ vom Schmp. 125° zu Untersuchung verwendet.

Die folgende Tabelle gibt die Werte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung wieder, wie sie für die angeführten Lösungsmittel zu finden waren:

Lösungsmittel Dipenten-bishydrochlorid:

0.665 mg Naphthalin	in 8.103 mg Lösgsm.:	$\Delta = 5.7^\circ$, E = 8.89
0.913 mg Methyl- β -naphthyl-äther	„ 9.838 mg „ :	$\Delta = 5.5^\circ$, E = 9.37
1.094 mg Azobenzol	„ 15.851 mg „ :	$\Delta = 3.5^\circ$, E = 9.23
0.953 mg Äthyl- β -naphthyl-äther	„ 11.087 mg „ :	$\Delta = 4.3^\circ$, E = 8.61

Lösungsmittel Dipenten-bishydrobromid:

0.817 mg Naphthalin	in 11.003 mg Lösgsm.:	$\Delta = 7.3^\circ$, E = 12.70
0.719 mg Methyl- β -naphthyl-äther	„ 8.267 mg „ :	$\Delta = 7.0^\circ$, E = 12.72
0.890 mg Azobenzol	„ 13.813 mg „ :	$\Delta = 4.4^\circ$, E = 12.44
0.801 mg Äthyl- β -naphthyl-äther	„ 13.993 mg „ :	$\Delta = 4.5^\circ$, E = 13.53

Lösungsmittel Dipenten-tetrabromid:

0.834 mg Naphthalin	in 10.378 mg Lösgsm.:	$\Delta = 13.0^\circ$, E = 20.70
0.841 mg „	„ 9.735 mg „ :	$\Delta = 12.5^\circ$, E = 18.57
0.890 mg Methyl- β -naphthyl-äther	„ 9.344 mg „ :	$\Delta = 12.0^\circ$, E = 19.91

Bei Dipenten-tetrabromid tritt während des Schmelzens teilweise Zersetzung des Lösungsmittels ein.

Berechnet man die Verhältniszahlen aus der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung und dem Molekulargewicht der betreffenden Lösungsmittel, so erhält man auch hier untereinander übereinstimmende Werte:

⁵⁾ Baeyer, B. 26, 2863 [1893].

⁶⁾ Wallach, A. 227, 280, 239, 3.

Lösungsmittel	Mol.-Gew.: M	Mol.-Depress.: E	E/M
Dipenten-bishydrochlorid	209.0	9.0	0.0431
Dipenten-bishydrobromid	298.0	12.8	0.0429
Dipenten-tetrabromid	456.0	19.7	0.0432

Die konstanten Verhältniszahlen der bisher untersuchten Vertreter aus der *p*-Menthان-Reihe sind aber bedeutend kleiner, als dieselben bei den Verbindungen aus der Camphan-Gruppe zu erhalten waren. Es liegt daher der Schluß nahe, daß durch die Aufspaltung der $>C(CH_3)_2$ -Brücke des Camphan-Kohlenstoffgerüstes die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung um das Sechsfache ihres Wertes sinkt. Ob aber die Aufspaltung der $>C(CH_3)_2$ -Brücke und die damit bewirkte Spannungsänderung (siehe Campher⁷⁾) oder die Streckung des Moleküles nach einer Richtung bei der Aufspaltung für das auffällig starke Sinken der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung (6:1) verantwortlich zu machen ist, bleibt dabei noch ungeklärt.

Nach den hier beschriebenen Beobachtungs-Ergebnissen scheint die Ermittlung molarer Schmelzpunkts-Erniedrigungen ganz besonders bei den hydro-aromatischen Verbindungen als weiterer Beitrag für die Konstitutions-Aufklärung dieser Stoffe von Bedeutung zu sein. Diese Stoff-Konstanten, die leicht und mit überaus geringen Mengen nach der von mir⁸⁾ im Mai d. J. in den „Berichten“ veröffentlichten Methode zu erhalten sind, können zur weiteren Charakterisierung hydro-aromatischer Verbindungen von Nutzen sein.

Im Anschluß sei eine verbesserte Darstellung für Dipenten bekanntgegeben. Wenn man nämlich das Verfahren von Wallach⁹⁾ derart abändert, daß man durch Verwendung eines entsprechenden Fraktionieraufsatzen das während der Reaktion entstehende Wasser sofort entfernt, so kann eine fast theoretische Ausbeute an Dipenten erhalten werden.

366. Rudolf Tschesche: Zur Isomerie der Ketone im Ring B des Cholesterin-Ringsystems.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]
(Eingegangen am 14. November 1932.)

Von Windaus¹⁾ sind aus Cholesterin drei Ketone $C_{27}H_{46}O$ dargestellt worden, die ihre Ketogruppen in Stellung 6, 7 und 8 im alten Formelbild des Cholesterins (I) enthalten sollten. Nach der neuen, von Rosenheim und King²⁾ aufgestellten und von Wieland und Dane³⁾ abgeänderten Cholesterin-Formel (II) befindet sich in Stellung 8 keine CH_2 -Gruppe mehr, ein Cholestanon-(8) ist also unmöglich. Tatsächlich ist auch, wie Windaus⁴⁾ vor kurzem auseinandergesetzt hat, das als Cholestanon-(8) bezeichnete Keton als Cholestanon-(7) und das als Cholestanon-(7) bezeichnete Keton als Cholestanon-(6) zu formulieren. Es blieb ungewiß, welche Formel

⁷⁾ W. Hückel, A. 455, 123 [1927]. ⁸⁾ I. c. ⁹⁾ A. 230, 256.

¹⁾ B. 53, 488 [1920]. ²⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 51, 464 [1932].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 210, 268 [1932]. ⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. (im Druck).