

**69. Friedrich Klages, Eugen Mergenthaler\*) u. Heinz Haury\*\*):  
Über das anomale osmotische Verhalten von Kettenmolekülen, V. Mitteil.\*\*\*): Synthese und Kryoskopie weiterer Substanzen mit perlschnurartigem Molekülaufbau.**

(Mitbearbeitet von Anna Rehm.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München.]  
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 28. November 1944.)

Der in früheren Untersuchungen dieser Reihe an Oligosacchariden und -depsiden beobachtete osmotische Anomalie-Effekt („Perlschnur-Effekt“) konnte nunmehr auch an chlorierten Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden, während eine Reihe weiterer synthetisierter Kohlenwasserstoffe sich osmotisch normal verhält.

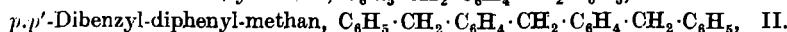
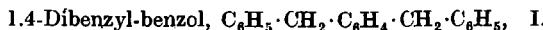
Die bisherigen Untersuchungen dieser Reihe haben zu folgendem Ergebnis geführt: Das von K. Hess<sup>1)</sup> beobachtete auffallende osmotische Verhalten einiger Cellulose-Derivate ist auf einen neuartigen osmotischen Anomalie-Effekt zurückzuführen, der auch von Polydepsiden, also niedermolekularen, synthetisch gewonnenen Modellsubstanzen, die nicht der Kohlenhydratreihe angehören, gegeben wird. Es sieht so aus, als ob für diesen Effekt weniger der chemische Charakter sondern in erster Linie die Molekülgestalt der untersuchten Stoffe verantwortlich sei, und zwar wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, daß Verbindungen mit perlschnurartig aufgebauten Molekülen, in denen mehrere (mindestens 3) größere, in der freien Drehbarkeit ihren Atome behinderte cyclische Molekülteile jeweils durch ein oder zwei Brückenantome miteinander verbunden sind, sich u.U. osmotisch so verhalten können, als ob die genannten Molekülbausteine selbständige Moleküle wären.

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchung schien es uns notwendig, außer den bisher ausschließlich untersuchten Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Atombrücken (Kohlenhydrate und Depsiden), auch reine Kohlenwasserstoffe und Verbindungen mit stickstoffhaltigen Brücken auf ihr osmotisches Verhalten zu prüfen, um mit Sicherheit die Möglichkeit auszuschließen, daß der Sauerstoff als Brückennatom für das Zustandekommen des Effekts erforderlich sei. Es wurden daher zunächst Verbindungen, in denen mehrere Benzolkerne durch Paraffinketten oder stickstoffhaltige Atombrücken miteinander verbunden sind, untersucht.

### 1.) Synthetische Versuche.

Es wurden die folgenden 10 Verbindungen synthetisch hergestellt:

1.) Die höheren, dem Diphenylmethan analog gebauten Kohlenwasserstoffe, also Verbindungen, in denen die Benzolkerne jeweils durch Methylenbrücken miteinander verbunden sind:



2.) Die höheren, dem Dibenzyl analog gebauten Kohlenwasserstoffe und die zu ihrer Synthese benötigten Ketone, also Verbindungen, in denen die

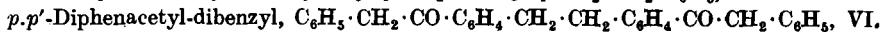
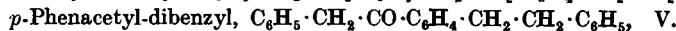
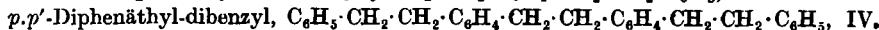
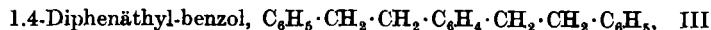
\*) Diplomarbeit, München 1942/43.

\*\*) Diplomarbeit, München 1944.

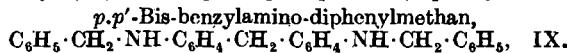
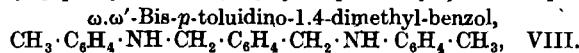
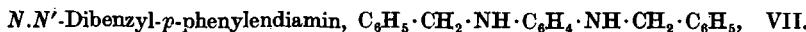
\*\*\*) III. zusammenfassende Mitteil.: Kolloid.Ztschr. 93, 19 [1940]; IV. Mitteil.: Chemie 58, 60 [1945], Neudruck geplant.

<sup>1)</sup> K. Hess u. E. Garthe, B. 64, 882 [1931]; K. Hess u. M. Ullmann, A. 498, 77 [1932].

Benzolkerne durch eine Äthylen- bzw.  $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ -Brücke miteinander verbunden sind:



3.) Die höheren, dem Benzylanilin analog gebauten Verbindungen, in denen die Benzolkerne durch  $-\text{CH}_2\cdot\text{NH}$ -Brücken miteinander verbunden sind. Doch wurde hier das Prinzip der polymerhomologen Reihe, insbesondere auch hinsichtlich der Reihenfolge der Brückennatome, nicht mehr streng gewahrt:



Die Verbindungen der ersten Gruppe sind bereits bekannt. Für I, das sich laut Literaturangaben<sup>2)</sup> nur schwer von der von der Darstellung her häufig noch anhaftenden  $\sigma$ -Verbindung befreien läßt, wurde eine Synthese ausgearbeitet, die diese Schwierigkeiten vermeidet; desgl. wurde für II<sup>3)</sup> die Darstellung verbessert.

Die angeführten 4 Verbindungen der Dibenzylreihe wurden u.W. erstmals dargestellt. Die zunächst synthetisierten Ketone V und VI entstehen bei der Einwirkung von 1 bzw. 2 Mol. Phenacylchlorid auf Dibenzyl nach Friedel-Crafts in großer Reinheit, da bei dieser Reaktion fast ausschließlich die  $p$ -Stellen des Dibenzyls besetzt werden. Die Ketone wurden anschließend nach der Methode von Kishner-Wolff zu den Kohlenwasserstoffen III und IV reduziert.

Zum Nachweis der erfolgten  $p$ -Substitution wurden die Ketone V und VI mit Chromtrioxyd abgebaut, wobei jeweils etwa die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge an Terephthalsäure erhalten werden konnte.

Lediglich als Nebenprodukt wurde bei der Synthese nach Friedel-Crafts in beiden Fällen eine geringe Menge eines zweiten krystallisierten Stoffs isoliert, der mit V bzw. VI isomer ist und wahrscheinlich eines der jeweils möglichen  $\sigma$ -Isomeren darstellt, wofür u. a. der niedrigere Schmelzpunkt spricht. Eine nähere Untersuchung erfolgte wegen der geringen Substanzmenge nicht.

Auch bei den Verbindungen mit stickstoffhaltiger Brücke war zunächst geplant, sowohl eine Reihe mit nur einem als auch eine Reihe mit 2 Brückennatomen herzustellen. Die der ersten Reihe angehörenden, dem Diphenylamin analog gebauten Verbindungen, wie z.B. das  $N,N'$ -Diphenyl- $p$ -phenylen diamin und das  $p,p'$ -Bis-phenylamino-diphenylamin, sind jedoch infolge der mehrfachen  $p$ -Phenylen diamin-Gruppierung derart leicht autoxydierbar (unter starker Verfärbung), daß sie für die geplante Untersuchung nicht in Betracht kommen.

Wir beschränkten uns daher auf die angeführten Glieder der Benzylanilinreihe, die sich, obwohl sie zuweilen ebenfalls einen oder mehrere, allerdings isolierte  $p$ -Phenylen diamin-Reste enthalten, als wesentlich beständiger erwiesen. Ihre Darstellung erfolgte durch Kondensation der entsprechenden aromatischen Aldehyde mit aromatischen Aminen zu Schiffsschen Basen, die anschließend mit Natrium und Alkohol nach dem Verfahren von O. Fischer<sup>4)</sup> reduziert wurden.

Die Verbindung VII ist bereits in einer Patentschrift<sup>5)</sup> beschrieben, konnte jedoch durch Anwendung des genannten Reduktionsverfahrens präparativ leichter zugänglich gemacht werden. In der Verbindung VIII sind zur Verhinderung der Ausbildung einer  $p$ -Phenylen diamin-Struktur gegenüber VII jeweils die Methylen- und Imino-Gruppen vertauscht. Ihre Synthese erfolgte in analoger Weise durch Kondensation von Terephthal-

<sup>2)</sup> Th. Zincke, B. 6, 120 [1873], neuere Darst. H. Meyer u. K. Bernhauer, Monatsh. Chem. 53/54, 721 [1929]. <sup>3)</sup> E. Connerade, Bull. Soc. chim. Belg. 44, 411 [1935].

<sup>4)</sup> A. 241, 330 [1887].

<sup>5)</sup> C. 1926 I, 3630.

aldehyd mit 2 Mol. *p*-Toluidin und Reduktion der entstandenen doppelten Schiffischen Base.

Die Verbindung IX ist in einer Patentschrift<sup>6)</sup> als Alterungsschutzmittel für Kautschuk ohne nähere Angaben über ihre Darstellung bereits kurz erwähnt; sie konnte durch Reduktion der bereits bekannten Dibenzal-Verbindung des *p*,*p*'-Diamino-diphenyl-methans ebenfalls leicht erhalten werden.

Für die Synthese der Verbindung X erwies sich nach mehreren vergeblichen Vorversuchen als gangbarster Weg die Reduktion der aus *N*-Benzyl-*p*-phenylen diamin und Terephthalaldehyd erhaltenen doppelten Schiffischen Base.

In allen 10 Verbindungen liegen gut krystallisierende, einheitliche chemische Individuen vor, deren Konstitution und Molekülgroße auf Grund der übersichtlich verlaufenden Synthesen und auch des ganzen äußeren Habitus der Verbindungen, z.B. der in den einzelnen Reihen normal ansteigenden Schmelz- und Siedepunkte, als gesichert angesehen werden kann. Sie schienen daher für die geplante Untersuchung geeignet zu sein.

## 2.) Kryoskopische Messungen<sup>7)</sup>.

Die Bestimmungen wurden in der in der zweiten Mitteilung<sup>8)</sup> beschriebenen Apparatur und in der dort angegebenen Weise mit Dioxan und Cyclohexan als Lösungsmittel ausgeführt. Durch Blindversuche und Testbestimmungen konnte auch hier wieder die Reproduzierbarkeit der Messungen mit einer Fehlergrenze von  $\pm 0.001$  bis höchstens  $0.002^{\circ}$  bestätigt werden.

Die Reinigung des Dioxans erfolgte ebenfalls nach den in der II. Mitteilung gemachten Angaben, wobei wiederum ein Schmelzpunkt über  $11.6^{\circ}$  erreicht wurde. Zur Reindarstellung des Cyclohexans wurde käufliches analysenreines und schwefelfreies Cyclohexan durch einständiges Schütteln mit Nitriersäure von den letzten Resten noch vorhandenen Benzols befreit und in der üblichen Weise durch Auswaschen mit Wasser und Destillation über Natrium gereinigt. Der Schmelzpunkt stieg bei dieser Behandlung in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>9)</sup> auf  $6.2^{\circ}$ .

Die Bestimmungen in Cyclohexan bereiteten zunächst insofern eine gewisse Schwierigkeit, als dieses Lösungsmittel nur wenig unterkühlt werden kann und dadurch beim üblichen Abkühlen ohne Rühren einerseits die Menge des ausgefrorenen Lösungsmittels schlecht zu reproduzieren ist, andererseits infolge des Auskristallisierens des Lösungsmittels an der Gefäßwand eine innige Durchmischung von flüssiger und fester Phase und damit die Einstellung eines scharfen Gefrierpunktstemperatur bei der eigentlichen Messung unmöglich gemacht wird. Hier halfen wir uns in der Weise, daß wir von vornherein auf jede Unterkühlung verzichteten und die Apparatur bei laufendem Rühren an Hand der mit der Stoppuhr bestimmten Abkühlungsgeschwindigkeit nach Erreichung des Gefrierpunkts noch so lange im Kühlbad beließen, wie zur Erzielung einer Unterkühlung von  $1^{\circ}$  erforderlich gewesen wäre. Auf diese Weise wurde jede Krystallabscheidung an den Wänden vermieden und es wurden bei annähernd gleichen Mengen ausgefrorenen Lösungsmittels streng reproduzierbare Werte erhalten.

Die Messungen selbst wurden wie früher in verschiedenen Konzentrationsgebieten zwischen 0.01 und 0.5 Gew.-% durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind nach Umrechnung der beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen auf die angegebenen mittleren Konzentrationsstufen, von denen die tatsächlichen Konzentrationen und Gefrierpunktserniedrigungen bis zu etwa  $\pm 10\%$  abweichen, in den Tafeln 1 und 2 wiedergegeben.

Jeder der angeführten Werte wurde durch mehrfache Bestimmung bestätigt. Diese Werte lassen, insbesondere bei den niedrigen Konzentrations-

<sup>6)</sup> C. 1934 II, 351.

<sup>7)</sup> Bearbeitet von H. Haury.

<sup>8)</sup> A. 541, 25 [1939].

<sup>9)</sup> L. Mascarelli, Gazz. chim. Ital. 37 II, 530 [1907].

stufen, bei denen die sonstigen Fehlerquellen des Verfahrens verschwinden, die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Erniedrigungen innerhalb der angegebenen Fehlergrenze sehr schön erkennen. Im übrigen sind sie insofern enttäuschend, als sie auch in der verdünntesten Lösung nicht den geringsten Anhaltspunkt für das Vorliegen des bei den Polydepsiden und Kohlenhydraten beobachteten Anomalie-Effekts zeigen. Im Falle des Kohlenwasserstoffs II beobachtet man in Dioxanlösung sogar eine eindeutige, reproduzierbare Mol.-Gew.-Erhöhung, die offenbar durch Assoziation verursacht wird.

Tafel 1. Messungen in Dioxan.

Verb.	Mol.-Gew. theoret.	Konzentration in Gew.-%					
		0.5%		0.25%		0.1%	
		$\Delta t \cdot 10^3$	Mol.- Gew. gef.	$\Delta t \cdot 10^3$	Mol.- Gew. gef.	$\Delta t \cdot 10^3$	Mol.- Gew. gef.
I	258	—	—	45	262	18	262
II	348	—	—	26	453	14	336
III	286	—	—	39	302	14–15	325
IV	391	59	399	32	368	13	362
V	300	—	—	39	302	15	314
VI	419	55	428	27	437	11–12	409
VII	288	—	—	40	295	16–17	285
IX	378	—	—	31	380	12–13	377
X	499	—	—	24–25	481	9–10	496
							5
							471

Tafel 2. Messungen in Cyclohexan.

Verb.	Mol.-Gew. theoret.	Konzentration in Gew.-%							
		0.25%		0.10%		0.05%		0.025%	
		$\Delta t \cdot 10^3$	Mol.- Gew. gef.	$\Delta t \cdot 10^3$	Mol.- Gew. gef.	$\Delta t \cdot 10^3$	Mol.- Gew. gef.	$\Delta t \cdot 10^3$	Mol.- Gew. gef.
I	258	185	273	72–73	279	—	—	—	—
II	348	142	355	—	—	26	388	13–14	374
III	286	164	308	70	289	34–35	293	—	—
IV	391	—	—	51–52	392	26	388	—	—
VII	288	—	—	71	284	34–35	293	—	—
VIII	316	—	—	—	—	—	—	16–17	306
IX	378	—	—	54	374	25–26	396	6–7	311

Dieser Befund spricht zunächst entschieden gegen die oben angeführte Arbeitshypothese, und es hat fast den Anschein, als ob doch eine Abhängigkeit des bei den Polydepsiden und Polysacchariden beobachteten Anomalie-Effekts von der chemischen Natur der Brückennatome oder vielleicht auch des gesamten Moleküls bestünde. Eine genaue Betrachtung der Verhältnisse zeigt aber, daß bei den hier vermessenen Verbindungen gegenüber den früher untersuchten außer der Veränderung der Brückennatome noch eine zweite wichtige Veränderung der Moleküle eingetreten ist, die zur Vereinfachung des Molekülbaus vorgenommen wurde: Durch das Weglassen der Seitenketten der Ringglieder wird das mittlere Bausteingewicht wesentlich und zwar etwa auf das Molekulargewicht des Lösungsmittels gesenkt. Damit besteht aber die

Möglichkeit, daß, ähnlich wie es früher bei der Verwendung von Bromoform als Lösungsmittel bereits beobachtet wurde<sup>10)</sup>, sich die einzelnen Molekülteile infolge dieses zu niedrigen Bausteingewichts nicht mehr wie selbständige Moleküle verhalten und der Anomalie-Effekt ausbleibt. In diesem Falle müßte er sofort wieder auftauchen, wenn man durch nachträgliche Substitution der Benzolkerne die einzelnen Ringglieder wesentlich schwerer als die Lösungsmittelmoleküle macht.

### 3.) Darstellung und kryoskopisches Verhalten von chlorierten Kohlenwasserstoffen<sup>7).</sup>

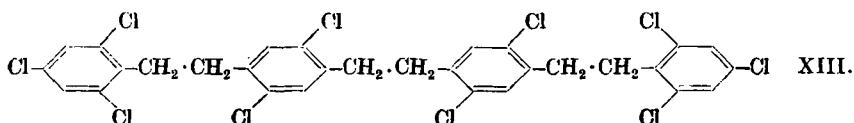
Als einfachste Substitutionsreaktion, bei der der chemische Verbindungscharakter weitgehend erhalten bleibt, wählten wir die Chlorierung der oben genannten Kohlenwasserstoffe, die zwecks möglichster Konzentration der Molekülmasse in den Ringgliedern ausschließlich in den Benzolkernen selbst erfolgen sollte. Wir gingen daher nur von den Kohlenwasserstoffen des Dibenzyltypus (und zwar Dibenzyl selbst, III und IV, deren Chlorierungsprodukte im folgenden als XI, XII und XIII bezeichnet sind) aus, da bei den Verbindungen der Diphenylmethan-Reihe eine Substitution der Methylen-Gruppen unter den Bedingungen der Kernchlorierung infolge der starken Aktivierung durch jeweils zwei benachbarte Benzolkerne möglich erschien.

Die im Versuchsteil näher beschriebene Chlorierung ergab bei keiner der drei Verbindungen ein einheitliches persubstituiertes Reaktionsprodukt, weil die Chlorverbindungen nach Erreichen einer bestimmten Chlorierungsstufe unlöslich ausfallen. Immerhin scheinen die Verbindungen XI—XIII verhältnismäßig einheitlich zu sein, wie u.a. aus ihrem ziemlich scharfen Schmelzpunkt hervorgeht. Da ferner eine Stellungsisomerie einzelner Chloratome, und innerhalb enger Grenzen ohne Zweifel auch ihre Zahl, für das hier gestellte Problem, bei dem es nur auf die Bestimmung der Gesamtmasse der Moleküle bzw. das mittlere Bausteingewicht ankommt, ohne Bedeutung ist, schienen uns diese Chlorierungsprodukte trotz der zweifellos vorhandenen Uneinheitlichkeit für die kryoskopischen Untersuchungen geeignet zu sein.

Bei der grundsätzlichen Bedeutung der erzielten Ergebnisse kam es auch hier auf eine möglichst eindeutige Festlegung der Molekülgröße dieser Chlor-Verbindungen an; diese scheint uns auf Grund der folgenden Kriterien weitgehend gesichert zu sein:

1.) Die Konstitution und damit auch die Molekülgröße der als Ausgangsprodukte verwandten Kohlenwasserstoffe ist auf Grund der beschriebenen Synthese und auch des vollkommen normalen osmotischen Verhaltens eindeutig bewiesen. Damit steht aber auch das Kohlenstoffgerüst der drei Chlorierungsprodukte fest, denn unter den angewandten milden Chlorierungsbedingungen, die noch dazu die Äthylenbrücken völlig unangegriffen lassen (vergl. auch Abschnitt 3), wurde bisher niemals ein Abbau von einfachen C-C-Bindungen beobachtet.

2.) Die wahre Molekülgröße berechnet sich bei dem bereits bekannten Kohlenstoffgerüst eindeutig aus dem Chlorgehalt der Verbindungen XI—XIII. Dieser beträgt im



Durchschnitt etwa 50%, d.h. die Chlorierung hat unter Eintritt von 2–3 Chloratomen pro Benzolkern ungefähr zu einer Verdoppelung des Molekulargewichts der jeweiligen Kohlenwasserstoffe geführt. Danach erscheint als wahrscheinlichste Konstitution die Besetzung der endständigen Benzolkerne mit je drei und die der mittleren Kerne mit je

<sup>10)</sup> II. Mitteil., A. 541, 36 [1939]; vergl. a. die folgende Abhandlung.

zwei Chloratomen, etwa der für die Verbindung XIII angegebenen Formel entsprechend, in der die aktivsten Stellen des Moleküls substituiert sind.

Der dieser Zusammensetzung entsprechende Chlorgehalt wird bei der Verbindung XI um 0.7 und bei der besonders schwer löslichen Verbindung XIII sogar um 1 Chloratom im Mittel unterschritten, während er bei XII um etwa ein halbes Chloratom höher liegt.

3.) Bei keiner der Verbindungen XI—XIII konnte, auch bei 5-stdg. Kochen mit methanolischer Kalilauge, das Auftreten von Chlor-Ionen nachgewiesen werden. Die Chloratome sind also, wie erwartet, unter Erhaltung der Äthylenbrücken ausschließlich aromatisch gebunden worden.

Die kryoskopischen Messungen stießen wegen der Schwerlöslichkeit der Chlor-Verbindungen auf erheblich größere Schwierigkeiten als bei den chlorfreien Muttersubstanzen und konnten nur in Dioxan als Lösungsmittel durchgeführt werden. Aber auch hier war die maximal mögliche Konzentration nur sehr gering, so daß der beobachtete Effekt in der Nähe der Fehlergrenze lag. Trotzdem waren die erhaltenen Werte bei immer wiederholten Messungen sowie gelegentlichen Prüfungen der Apparatur durch Blind- und Testbestimmungen stets reproduzierbar, so daß wir glauben, sie als sicher annehmen zu können.

Im einzelnen ergaben sich folgende Schwierigkeiten: Die Verbindung XIII ist so schwer löslich, daß sie nur in übersättigter Lösung bestimmt werden konnte. Zu deren Herstellung war es erforderlich, die im seitlichen Ansatzrohr der Apparatur in der Siedehitze hergestellte Lösung erst vorsichtig abzukühlen, ehe sie in das eigentliche Meßgefäß hingekippt wurde. Beim Abschrecken der heißen Lösung durch schnelles Eingießen in das mit dem kalten Lösungsmittel gefüllte Meßgefäß fiel die Verbindung sofort nahezu quantitativ aus, und es wurde fast überhaupt keine Erniedrigung beobachtet. Weiterhin zeigten die Verbindungen XII und XIII erst  $\frac{1}{2}$ —1 Std. nach Herstellung der Lösung eine auch bei mehrfachem Ausfrieren innerhalb  $\pm 0.001^\circ$  konstante Erstarrungstemperatur, während bei sehr schnellem Arbeiten der erste Gefrierpunkt gegenüber dem endgültigen Wert zu hoch liegt. Lediglich die nach einer längeren Wartezeit bestimmten Werte waren sowohl beim mehrfachen Ausfrieren des gleichen Ansatzes als auch beim Übergang zu einer zweiten Einwaage reproduzierbar.

Die unter Berücksichtigung bzw. nach Ausschaltung dieser Fehlermöglichkeiten erhaltenen Gefrierpunkterniedrigungen der Verbindungen XI—XIII

Tafel 3. Messungen der Chlorierungsprodukte in Dioxan.

		Konzentration in Gewichtsprozenten						
		0.5%	0.25%	0.125%	0.10%	0.075%	0.05%	0.025%
XI Mol.-Gew. = 365 <sup>11)</sup>	$\Delta t \cdot 10^3$	37	18—19	—	9—10	—	6—7	—
	M <sub>gef.</sub>	637	637	—	496	—	363	—
	M <sub>gef./M<sub>ber.</sub></sub>	1.75	1.75	—	1.35	—	1	—
XII Mol.-Gew. = 577 <sup>11)</sup>	$\Delta t \cdot 10^3$	—	—	11	11	14	12	6
	M <sub>gef.</sub>	—	—	540	428	252	196	196
	M <sub>gef./M<sub>ber.</sub></sub>	—	—	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
XIII Mol.-Gew. = 701 <sup>11)</sup>	$\Delta t \cdot 10^3$	—	—	14—15	12—13	11	13—14	6—7
	M <sub>gef.</sub>	—	—	406	377	321	175	181
	M <sub>gef./M<sub>ber.</sub></sub>	—	—	$\frac{3}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

sind mit den sich aus diesen Werten errechnenden scheinbaren Molekulargewichten nach Umrechnung auf die angegebenen mittleren Konzentrationsstufen in der Tafel 3 zusammengestellt. Jeder der eingetragenen Werte ist

<sup>11)</sup> Aus dem Chlorgehalt berechnet.

seinerseits der Mittelwert aus mehreren Einzelbestimmungen. Danach zeigen XII und XIII in gleicher Weise wie die Polydepside wesentlich zu hohe Gefrierpunktserniedrigungen.

Um die Möglichkeit auszuschalten, daß der in diesen Werten wieder zum Ausdruck kommende Anomalie-Effekt durch irreversible Substanzänderungen vorgetäuscht wird, wurde in allen Fällen, in denen sich die Lösung osmotisch anomal verhalten hatte, die Substanz nach der Messung wiedergewonnen. Sie erwies sich bei beiden Verbindungen als mit dem Ausgangsmaterial identisch. Auch reversible Substanzveränderungen, insbesondere Dissoziationsreaktionen, kommen als Ursache des Effekts kaum in Betracht, da bei dem unpolaren Charakter und der Farblosigkeit der aromatischen Halogen-Verbindungen weder eine elektrolytische noch eine Radikaldissociation der untersuchten Verbindungen möglich erscheint<sup>12)</sup>. Danach muß der beobachtete Anomalie-Effekt als wirklich vorhanden angesehen werden, und man kann die Ergebnisse dieser Messungen zu folgenden Punkten zusammenfassen:

1.) In Übereinstimmung mit dem kryoskopischen Verhalten der Polydepside tritt auch hier der erwartete Anomalie-Effekt auf, und zwar ebenso wie dort erst von den Verbindungen mit 3 Ringgliedern ab, während sich die zweigliedrige Verbindung XI noch normal verhält bzw. in konzentrierterer Lösung sogar eine erhebliche Assoziation zeigt. Infolgedessen sind z.B. die Gefrierpunktserniedrigungen von XI und auch die der nicht chlorierten Verbindungen III und IV (vergl. die Tafel 1) z.Tl. schon in 0.1 und besonders in 0.05-proz. Lösung kleiner als die der wesentlich höher molekularen Verbindungen XII und XIII. Damit hat sich die oben ausgesprochene Vermutung als richtig erwiesen und die früher angenommene Unabhängigkeit des osmotischen Anomalie-Effekts von der chemischen Natur der untersuchten Verbindungen eine neue Bestätigung erfahren.

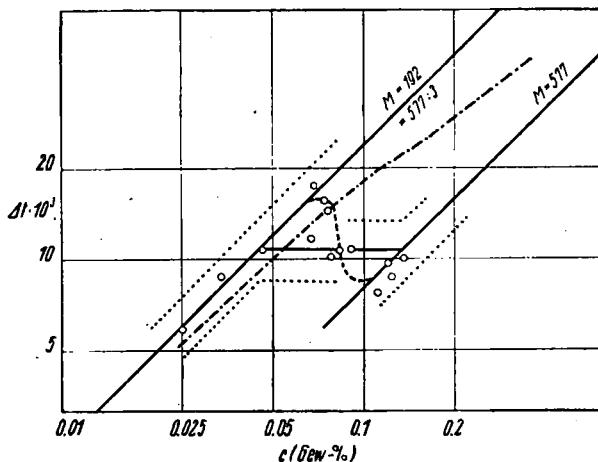
2.) Ebenfalls in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei den Polydepsiden erfolgt auch hier der Übergang zwischen dem bei höherer Konzentration beobachteten annähernd normalen Mol.-Gew. und dem in verdünnter Lösung beobachteten mittleren Bausteingewicht nicht nach den Gesetzen einer Dissoziationsreaktion, bei der sich das Übergangsgebiet über mehrere Zehnerpotenzen der Konzentration erstreckt, sondern bei in erster Näherung konstantem osmotischen Druck, der noch dazu in der Größenordnung mit dem bei den Polydepsiden beobachteten Übergangsdruck ( $\Delta t = 11-15$  gegenüber  $13-18 \cdot 10^{-3}$  Grad bei den Depsiden) übereinstimmt. Erst nach Erreichen des mittleren Bausteingewichts sinkt die Gefrierpunktserniedrigung bei weiterer Verdünnung wieder in normaler Weise proportional der Konzentration ab.

Um diese Verhältnisse besser zu veranschaulichen, sind in den Abbildungen 1 und 2 sämtliche für die Verbindungen XII und XIII beobachteten Einzelwerte gegen die Konzentration in beiderseits logarithmischem Maßstab aufgetragen.

Man erkennt aus den Abbildungen deutlich, daß in beiden Fällen sich die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen bis zu einer Konzentration von 0.06 bzw. 0.07% streng auf der für das mittlere Bausteingewicht errechneten Geraden anordnen, die auch in den verdünntesten Lösungen niemals nach oben im Sinne noch kleinerer Molekulargewichte überschritten wird. Oberhalb der genannten Grenzkonzentration bleiben die Erniedri-

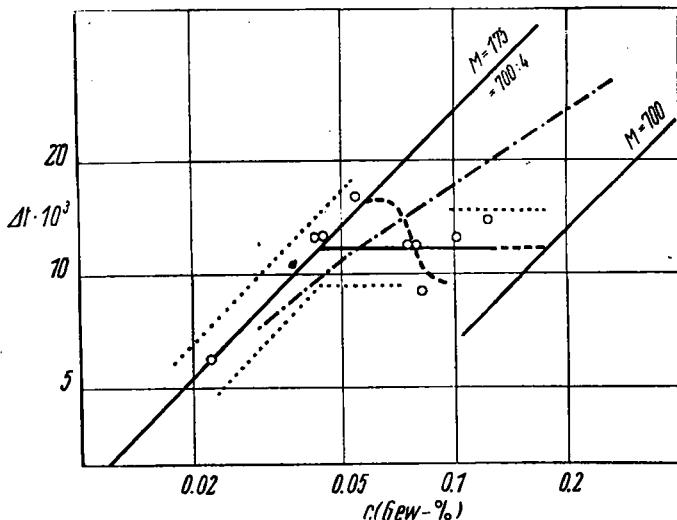
<sup>12)</sup> Vergl. a. II. Mitteil., A. 541, 38 [1939].

gungen dann, und zwar entgegen den durch die strich-punktierte Kurve wiedergegebenen, für eine Dissoziationsreaktion berechneten Übergangswerten, bei allen vermessenen Konzentrationsstufen annähernd konstant und streben, etwa entlang der ausgezogenen waage-



Abbild. 1. Gefrierpunktserniedrigung von Verb. XII in Dioxan.

rechten Geraden, den dem wirklichen Mol.-Gewicht entsprechenden Werten zu, die jedoch infolge der Schwerlöslichkeit der Verbindungen nur im Falle der Verbindung XII noch erreicht werden. Aber auch hier kann man nicht mehr mit Sicherheit erkennen, ob sie bei noch weiterer Konzentrationssteigerung nunmehr, wie bei den Polydepsiden, diesen Geraden folgen.



Abbild. 2. Gefrierpunktserniedrigung von Verb. XIII in Dioxan.

Die punktierten Linien entsprechen einer Fehlergrenze von  $\pm 0.002^\circ$ , die im wesentlichen eingehalten wird. Innerhalb dieser Grenze jedoch, und zwar besonders bei der Verbindung XII, scheinen sich die Gefrierpunktserniedrigungen im Sinne von „Übersätti-

gungsscheinungen<sup>13)</sup> auch über die Schnittpunkte mit der waagerechten Übergangsgeraden hinaus noch in gewissem Umfang auf den dem Baustein- bzw. Mol.-Gewicht entsprechenden Geraden anzutreffen, so daß man mit steigender Konzentration sogar fallende Gefrierpunktserniedrigungen beobachtet. Dieser Übergangstypus ist durch die den Übersättigungsvorgängen analoge, stark gestrichelte Kurve angedeutet, doch können infolge der Nähe der Fehlgrenze hierüber noch keine näheren Angaben gemacht werden.

3.) Schließlich muß der ganze Verlauf dieser Untersuchung als eine erneute wichtige Bestätigung der Hypothese aufgefaßt werden, daß für das Zustandekommen des Anomalie-Effekts das mittlere Bausteingewicht der gelösten Moleküle größer sein muß als das Mol.-Gewicht des Lösungsmittels. Nur ist es nunmehr im Gegensatz zu früher erstmals möglich, auch durch Veränderung der Substanz, nicht nur des Lösungsmittels (vergl. a. die folgende Abhandlung), den Effekt hervorzurufen.

Die an sich wünschenswerte Bestätigung dieser Ergebnisse an Hand eines etwas breiteren Versuchsmaterials, vor allem aber durch Synthese neuer, etwas leichter löslicher und hinsichtlich ihrer Konstitution einheitlicherer Verbindungen mußte infolge der Zeitverhältnisse unterbleiben. Sie soll, zusammen mit dem weiteren Aushau dieses Gebietes, später nachgeholt werden.

### Beschreibung der Versuche.

**1.4-Dibenzyl-benzol (I)<sup>14)</sup>:** Um die Bildung von 1.2-Dibenzyl-benzol als Nebenprodukt auszuschließen, wurde I durch Reduktion des aus Terephthalylchlorid und Benzol nach Friedel-Crafts leicht erhältlichen Terephthalophenons<sup>15)</sup> nach Kishner-Wolff gewonnen. 10 g Terephthalophenon wurden mit 150 g Hydrazinhydrat 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das Reaktionsprodukt vom überschüss. Reagens abfiltriert und mehrmals aus Dioxan umkristallisiert (Auswaschen mit Dioxan-Äther). Ausb. an Rohprod. 12 g; Schmp. des reinen Hydrazons 190—195° unter Gelbfärbung.

Die Umsetzung zum Kohlenwasserstoff I erfolgte durch etwa 2-stdg. Erhitzen des mit 0.5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd verriebenen Hydrazons (5.2 g) im Ölbad auf 180°, bis die anfangs starke Reaktion abgeklungen war. Es wurde in Äther aufgenommen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 85—86°; Ausb. an Rohprod. 4.3 g.

Die Reduktion des Phthalophenons nach Clemmensen gelang nicht.

**p,p'-Dibenzyl-diphenylmethan (II)<sup>16)</sup>:** 10 g p,p'-Dibenzoyl-diphenylmethan<sup>17)</sup> wurden wie oben beschrieben in das Dihydrazon übergeführt und dieses, da es nicht gelang, es zur Krystallisation zu bringen, gleich weiter nach Kishner-Wolff mit 0.2 g Kaliumhydroxyd bei 150° im Ölbad umgesetzt. Die wie oben durchgeführte Aufarbeitung ergab nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol 2 g des reinen Kohlenwasserstoffs II vom Schmp. 91—91.5°.

**o-Phenacetyl-dibenzyl, p-Phenacetyl-dibenzyl (V) und 1.4-Diphenäthylbenzol (III)<sup>18)</sup>:** In die Lösung von 9.7 g Phenacetylchlorid (1 Mol.) und 18 g Dibenzyl (1.5 Mol.) in 30 ccm Schwefelkohlenstoff trägt man 9 g Aluminiumchlorid ein und kocht die Mischung auf dem Wasserbad unter Rückfluß, bis keine Chlorwasserstoffdämpfe mehr entweichen (2—3 Stdn.). Nach der üblichen Aufarbeitung durch Zersetzen mit Eis und Salzsäure wird mit Äther aufgenommen und das Reaktionsprodukt i.Vak. fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des unveränderten Dibenzyls (138°/12 Torr) geht bei 270—278°/14 Torr das Keton V bereits in ziemlich reiner Form über. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 110°; Ausb. 40% d. Theorie.

$C_{22}H_{20}O$  (300.4) Ber. C 88.00 H 6.72 Gef. C 87.52 H 6.61.

Aus den Mutterlaugen krystallisiert in geringer Ausbeute eine zweite einheitliche Verbindung gleicher Zusammensetzung, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol bei 86—87° schmilzt und vermutlich das o-Phenacetyl-dibenzyl darstellt.

$C_{22}H_{20}O$  (300.4) Ber. C 88.00 H 6.72 Gef. C 87.97 H 6.36.

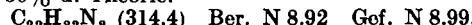
<sup>13)</sup> II. Mitteil., A. 541, 30 u. 45; vergl. a. K. Hess u. M. Ulmann, A. 504, 81 [1933], B. 68, 134 [1935] u.a. <sup>14)</sup> Bearbeitet von A. Rehm.

<sup>15)</sup> F. Münnchmeyer, B. 19, 1847 [1886].

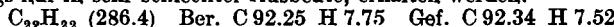
<sup>16)</sup> Bearbeitet von E. Mergenthaler.

<sup>17)</sup> G. Wittig u. M. Leo, B. 61, 858 [1928].

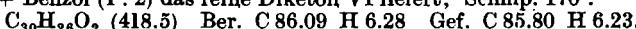
Zur Reduktion nach Kishner-Wolff wird das Keton V durch 8-stdg. Kochen mit Hydrazinhydrat wie oben in das Hydrazon übergeführt, das jedoch infolge der nicht quantitativen Umsetzung erst nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 92° schmilzt; Ausb. 50% d. Theorie.



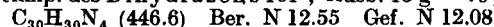
Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs III aus 10 g dieses Hydrazons und 0.5 g Kaliumhydroxyd erforderte bis zur Beendigung der Reaktion 3-stdg. Erhitzen auf 200°; es wurde wie oben aufgearbeitet. Schmp. nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol 94—96°. Das gleiche Produkt konnte auch durch Reduktion des Ketons V nach Clemmensen, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, erhalten werden.



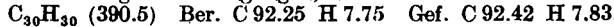
*p,p'*-Diphenacetyl-dibenzyl (VI) und *p,p'*-Diphenäthyl-dibenzyl (IV)<sup>16</sup>: Eine Lösung von 68 g Phenacetylchlorid (2 Mol.) und 40 g Dibenzyl (1 Mol.) in 200 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit 68 g Aluminiumchlorid wie oben nach Friedel-Crafts umgesetzt und aufgearbeitet. Das Reaktionsprodukt ergibt bei der Fraktionierung durch Hochvak.-Destillation neben etwas Dibenzyl und Keton V als Hauptprodukt etwa 50 g einer bei 310—320°/ < 1 Torr übergehenden Fraktion, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol + Benzol (1 : 2) das reine Diketon VI liefert; Schmp. 170°.



Da VI infolge seines hohen Schmelzpunkts bei der üblichen Verkochung mit Hydrazinhydrat nur schlecht durchreagiert, geschieht seine Überführung in das Dihydrazon am besten in Butanolösung. 20 g des Diketons wurden in möglichst wenig siedendem *n*-Butanol gelöst und wie üblich mit der 10-fachen Menge Hydrazinhydrat unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abgießen des überschüss. Hydrazinhydrats wird aus Butanol umkristallisiert. Schmp. des Dihydrazons 161°; Ausb. 15 g = 70% d. Theorie.



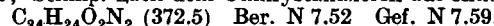
Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs IV geschieht in gleicher Weise wie für III angegeben. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Butanol 135.5°; Ausb. 50% d. Theorie. Versuche zur Reduktion von VI nach Clemmensen führten, auch bei weitgehender Abänderung der Bedingungen, nicht zum Ziel.



Oxydativer Abbau von V und VI<sup>16</sup>): Je 1 g von V und VI wurden mit einer Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 80 ccm 80-proz. Schwefelsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung durch Extraktion mit Äther ergab in beiden Fällen eine bis 300° noch nicht schmelzende Carbonsäure, die über den Dimethylester als Terephthalssäure identifiziert werden konnte; Ausb. 250 mg = 43% d.Th. bei dem Keton V und 470 mg = 55% d.Th. bei dem Keton VI. Die als Oxydationsprodukt der endständigen Benzolkerne erwartete Benzoesäure konnte nicht gefaßt werden, da sie, wie Blindversuche zeigten, unter den Versuchsbedingungen vollständig zerstört wird.

*N,N'*-Dibenzyl-*p*-phenylenediamin (VII)<sup>7</sup>: In die siedende Lösung von 29 g Dibenzal-*p*-phenylenediamin in 600 ccm absol. Alkohol werden nach und nach 60 g Natrium eingetragen, das Gemisch bis zum Verbrauch des gesamten Natriums auf dem Wasserbad belassen (2—3 Stdn.) und das Reaktionsprodukt durch Eingießen in die 5-fache Menge Wasser ausgefällt, wobei es innerhalb einiger Stunden in eine leicht filtrierbare Form übergeht. Rohausb. 17 g; Schmp. nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol 102°.

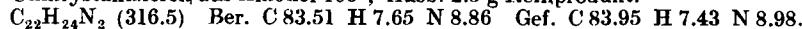
Die freie Base wird mit Essigsäureanhydrid, das die Verbindung bereits ohne äußere Wärmezufuhr unter Erwärmung auflöst, in das Diacetyl-Derivat übergeführt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt und erstarrt nach einiger Zeit beim Reiben mit einem Glasstab; Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 125°.



*ω,ω'*-Bis-*p*-toluidino-1,4-dimethyl-benzol (VIII)<sup>7</sup>: Bei der Vereinigung der auf 100° erwärmten amyalkohol. Lösungen von 2.8 g Terephthalaldehyd und 4.3 g *p*-Toluidin fällt die doppelte Schiffssche Base sofort aus. Der Ansatz wird zur Beendigung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbad belassen und das Reaktionsprodukt aus Amylalkohol umkristallisiert. Ausb. 5 g; Schmp. 185°.

Die Reduktion mußte wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Amylalkohol durchgeführt werden. In die siedende Lösung von 5 g der Schiffsschen Base in 80 ccm Amylalkohol wurden im Verlauf einer halben Stde. 8 g Natrium eingetragen und dann noch etwa 3 Stdn. zur Beendigung der Reaktion unter Rückfluß gekocht. Aus der noch heißen Lösung wurde zunächst mit Wasser das Natriumalkoholat bzw. -hydroxyd entfernt, dann mit Salzsäure die Base extrahiert und diese schließlich durch erneute Zugabe von Alkali in Freiheit gesetzt. Sie krystallisierte nach dem Aufnehmen mit Äther und Eindampfen

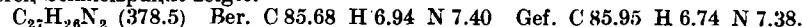
der mit Natriumsulfat getrockneten äther. Lösung in farblosen Blättchen. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 106°; Ausb. 2.5 g Reinprodukt.



Die wie oben erhaltene Diacetyl-Verbindung schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 191°.



*p,p'-Bis-benzylamino-diphenylmethan (IX)*<sup>18)</sup>: 6 g Bis-benzylamino-diphenylmethan<sup>18)</sup> wurden nach der für VII angegebenen Vorschrift mit 13 g Natrium und 130 ccm absol. Alkohol reduziert und aufgearbeitet. Die Ausbeute an reinem, jedoch immer noch blaßgelblichem Produkt betrug nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol mit etwas Tierkohle 3 g vom Schmp. 113°. Durch sehr verlustreiches Umkristallisieren mit viel Tierkohle konnte auch ein farbloses Produkt erhalten werden, das jedoch keinen höheren Schmelzpunkt zeigte.

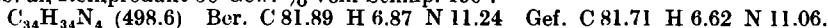


Schmp. der wie oben erhaltenen Diacetyl-Verbindung 85°.

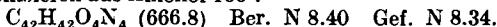


*ω,ω'-Bis-[p-benzylamino-phenylamino]-1,4-dimethyl-benzol (X)*<sup>17)</sup>: Wegen der leichten Autoxydierbarkeit des freien Benzyl-p-phenylen-diamins wurde zur Darstellung der im theoret. Teil erwähnten doppelten Schiffsschen Base vom salzauren Salz ausgegangen, aus dem erst im Augenblick der Reaktion die Base in Freiheit gesetzt wurde. Die möglichst konzentrierte alkohol. Lösung von 7.2 g salzaurem Benzyl-p-phenylen-diamin<sup>19)</sup> und 1.8 g Terephthalaldehyd wurden heiß vereinigt (starke Rotfärbung) und unter Umrühren 4 g festes Kaliumhydroxid hinzugegeben. Hierbei fiel die Schiffssche Base als dicker gelber Krystallbrei aus, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war und nur aus großen Mengen siedenden Amyalkohols umkristallisiert werden konnte. Die Verbindung zeigte bis 300° keinen Schmelzpunkt; Ausb. 6 g.

Die Reduktion erforderte infolge der Schwerlöslichkeit der Schiffsschen Base etwa die 70-fache Menge siedender Amyalkohols und die 7-fache Menge Natrium, erfolgte im übrigen jedoch nach der bei der Darstellung von VIII angegebenen Vorschrift. Bei der Aufarbeitung fiel die Base X bereits beim Versetzen mit Wasser krystallisiert aus; sie konnte durch weiteres Umkristallisieren aus Dioxan im Extraktionsapparat gereinigt werden; Ausb. an Reinprodukt 50 Gew.-% vom Schmp. 190°.

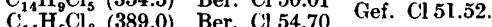
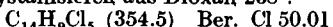


Zur Darstellung der Tetraacetyl-Verbindung mußte die Verbindung X wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit Essigsäureanhydrid kurz zum Sieden erhitzt werden; Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 166°.



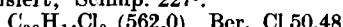
Die Kernchlorierung der Kohlenwasserstoffe Dibenzyl, III und IV<sup>17)</sup>: 5 g Dibenzyl (bzw. 2 g 1,4-Diphenäthyl-benzol bzw. 1 g *p,p'*-Diphenäthyl-dibenzyl) wurden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 0.5 g Eisenspäne hinzugefügt und im Dunkeln unter Außenkühlung mit Wasser so lange Chlor eingeleitet, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet war, wozu jeweils 16 (bzw. 30, bzw. 50) Stdn. erforderlich waren. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt des Chlorierungsprodukts von Dibenzyl (XI) betrug nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan 238°.



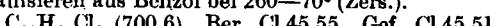
Hieraus errechnet sich ein durchschnittliches Mol.-Gew. von 365, entsprechend einem Durchschnittsgehalt von 5.3 Chloratomen.

Das Chlorierungsprodukt des Diphenäthylbenzols (XII) wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert; Schmp. 227°.



Hieraus errechnet sich ein durchschnittliches Mol.-Gew. von 577, entsprechend einem Durchschnittsgehalt von 8.45 Chloratomen.

Das Chlorierungsprodukt von Diphenäthyldibenzyl (XIII) schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 260—70° (Zers.).



Hieraus errechnet sich ein durchschnittliches Mol.-Gew. von 701, entsprechend einem Durchschnittsgehalt von 9 Chloratomen.

<sup>18)</sup> K. Schnitzspahn, Journ. prakt. Chem. [2] 65, 317, Anm. [1902].

<sup>19)</sup> R. Meldola, Journ. chem. Soc. London 55, 591 [1889].