

70. Friedrich Klages und Klement Möhler^{*)}: Über das anomale osmotische Verhalten von Kettenmolekülen, VI. Mitteil.^{)}: Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung von Polydepsiden.**

(Vorläufige Mitteilung).

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

Das bisher nur kryoskopisch nachgewiesene anomale osmotische Verhalten von Stoffen mit perlschnurartigem Molekülbau wird durch direkte Bestimmung der Dampfdruckerniedrigung bestätigt. Ferner wurden erste Anhaltspunkte für das zur Auslösung des Effekts erforderliche Verhältnis vom Molekulargewicht des Lösungsmittels zum mittleren Bausteinge wicht geworden.

Der im Verlauf dieser Untersuchungsreihe aufgefundenen osmotischen Anomalie-Effekt¹⁾ wurde bisher ausschließlich mit Hilfe der kryoskopischen Methode nachgewiesen. Bei der gerade diesem Verfahren anhaftenden Neigung zum Auftreten grundsätzlicher methodischer Fehler — es sei nur an die, in unserem Fall allerdings experimentell weitgehend ausgeschlossene²⁾ Möglichkeit der Abscheidung von Mischphasen erinnert — ist es daher wünschenswert, die bisherigen Ergebnisse durch Hinzuziehung auch anderer osmotischer Methoden zu bestätigen.

Hierzu scheint uns die vor kurzem zu einem brauchbaren Verfahren entwickelte Dampfdruckerniedrigungsmethode³⁾ am besten geeignet, da sie ohne jede Kopplung mit anderen physikalischen Vorgängen die Dampfdruckerniedrigung direkt wiedergibt, so daß die genannten Komplikationsmöglichkeiten fortfallen. Ferner gestattet sie bei einer wesentlich verbreiterten Lösungsmittelauswahl die Verfolgung der Temperaturabhängigkeit des beobachteten Effekts. Wir haben daher diese neue Methode zur weiteren Erforschung unseres Arbeitsgebiets eingesetzt.

Leider mußte die Untersuchung infolge der Zeitverhältnisse⁴⁾ vorzeitig abgebrochen werden, und es besteht auch keine Aussicht, sie in absehbarer Zeit fortzusetzen. Wir veröffentlichen daher an dieser Stelle nur die vorläufig erzielten Versuchsergebnisse und behalten uns endgültige Schlüsse bis zur Herbeischaffung weiteren Versuchsmaterials vor.

Das erste Ziel der Untersuchung bestand in der Bestätigung des Anomalie-Effekts durch die Dampfdruckerniedrigungsmethode. Zu diesem Zweck wurden von dem am leichtesten löslichen Polydepsid, der α -Trimethyl- β . γ -tetraacetyl-trigallussäure⁵⁾ (im folgenden kurz „Trigallussäure“ genannt) mit 3 Ringgliedern im Molekül und dem Mol.-Gew. 684 eine eingehende Untersuchung des osmotischen Verhaltens in Aceton als Lösungsmittel vorgenommen.

Die Messungen selbst führten wir in der in der IV. Mitteil. beschriebenen Weise durch, indem wir von jedem Ansatz nach Abschmelzen der Apparatur durch Abänderung der Konzentration und Bestimmungstemperatur zahlreiche Einzelbestimmungen machten, die

^{*)} Teil d. Dissertat. München 1947.

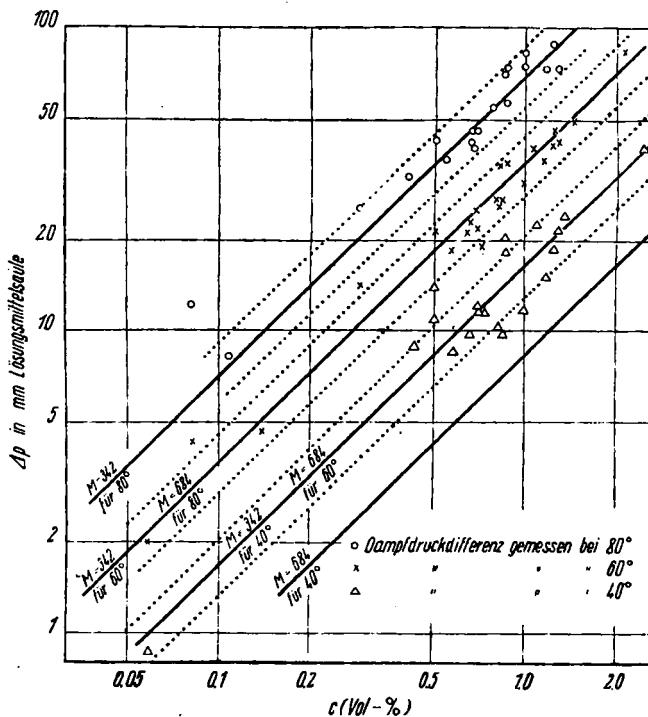
^{**) II. Mitteil.: A 541, 17 [1939]; III. Mitteil.: Kolloid Ztschr. 93, 19 [1940]; IV. Mitteil.: Chemie 58, 60 [1945], Neudruck geplant; V. Mitteil. s. vorstehende Abhandlung.}

¹⁾ Kurze Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse vergl. die vorstehende Abhandlung. ²⁾ II. Mitteil. (s. Fußn. **), S. 41. ³⁾ Vergl. IV. Mitteil., s. Fußn. **).

⁴⁾ Einberufung des einen von uns und Zerstörung der Apparatur durch einen Fliegerangriff. ⁵⁾ II. Mitteil. (s. Fußn. **), S. 20.

außerdem in den meisten Fällen durch doppelte oder dreifache Vermessung bestätigt wurden. Die Berechnung der Molekulargewichte aus der Dampfdruckerniedrigung erfolgte mit Hilfe der ebenfalls bereits in der IV. Mitteil. abgeleiteten und für die einzelnen Lösungsmittel und Versuchs-Temperaturen berechneten Dampfdruckerniedrigungskonstanten. Die Fehlergrenze lag bei den hier untersuchten Polydepsiden allgemein etwas höher als bei den früher vermessenen einfachen Testsubstanzen und betrug im Durchschnitt etwa $\pm 20\%$. Sie ging bei niederen Konzentrationen, bzw. Dampfdruckerniedrigungen $< 1 \text{ mm}$, wieder in die Ablesegenauigkeit von ± 0.1 — 0.2 mm Lösungsmittelsäule über.

Im Falle der Trigallussäure wurden mit Hilfe von 12 Ansätzen im ganzen 70 Einzelmessungen in dem breiten Konzentrationsintervall von 0.06 bis 2 Vol.-% bei den Versuchstemperaturen 40, 60 und 80° ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Werte sind in der Abbild. 1 in beiderseits logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von der Konzentration wiedergegeben. Sie ordnen sich in nahezu 90% der Fälle innerhalb der angegebenen Fehlergrenze von $\pm 20\%$ (gestrichelte Linien) auf den für das halbe Mol.-Gew. berechneten (ausgezogenen) Geraden an, während die den wirklichen Mol.-Gewichten entsprechenden Dampfdruckerniedrigungen nur etwa halb so groß sein sollten und damit jeweils



Abbild. 1. Osmotisches Verhalten von Trigallussäure in Aceton.

etwa auf der nächst niederen Geraden liegen müssten⁶⁾. Durch Regeneration der Trigallussäure aus den vermessenen Lösungen konnten auch hier wieder

⁶⁾ Die Dampfdruckerniedrigungskonstante des Acetons erhöht sich pro 20° Temperatursteigerung zufällig ziemlich genau um den Faktor 2 (vergl. IV. Mitteil.), so daß der gleiche Absolutwert der Dampfdruckerniedrigung bei einer um 20° höheren Meßtemperatur bereits dem doppelten Mol.-Gew. entspricht.

irreversible Substanzveränderungen als Ursache des Effekts ausgeschlossen werden. Ebenso kommen reversible Dissoziationsreaktionen aus den schon mehrfach erörterten Gründen nicht in Betracht.

Damit ist auch für das neue Verfahren das Auftreten weit außerhalb der Fehlergrenze⁷⁾ liegender, wesentlich zu hoher osmotischer Effekte nachgewiesen, die einer scheinbaren Dissoziation des Moleküls in mehrere, in diesem Fall 2, Bruchstücke entsprechen, und es kann nunmehr als gesichert gelten, daß hier ein echter osmotischer Effekt vorliegt, der nicht nur durch eine in der Natur des kryoskopischen Verfahrens liegende Komplikation vorgetäuscht wird. Die beobachtete Verdopplung der dem wirklichen Mol.-Gew. entsprechenden Dampfdruckniedrigungen ist dem kryoskopischen Verhalten der gleichen Verbindung in Dioxan⁸⁾ in dem gleichen Konzentrationsgebiet analog. Ob die bei noch kleineren Konzentrationen zu erwartende, dem mittleren Bau steingewicht entsprechende Verdreifachung der berechneten Dampfdruck-

Tafel 1. Dampfdruckerniedrigungen von Trigallussäure und Tridigalloyl-phloroglucin in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen.

Verbindung und Lösungsmittel	60°		40°		20°	
	c ¹⁾ Δp ⁺⁺⁾	M _{gef.} M _{gef./M_{ber.}}	c ¹⁾ Δp ⁺⁺⁾	M _{gef.} M _{gef./M_{ber.}}	c ¹⁾ Δp ⁺⁺⁾	M _{gef.} M _{gef./M_{ber.}}
Trigallussäure Mol.-Gew. = 684 in Chloroform	0.998 9.27	645 1	1.025 4.13	705 1	1.070 1.6	750 1
	0.430 3.9	661 1	0.436 1.8	688 1	0.463 0.8	680 1
	— —	— —	0.444 1.4	900 1.3	0.444 0.85	623 1
Trigallussäure Mol.-Gew. = 684 in Tetrahydrofuran	0.364 10.5	314 1/2	0.378 3.7	422 2/3	— —	— —
	0.239 6.4	338 1/2	— —	— —	— —	— —
	0.311 3.55	425 2/3	0.322 1.07	550 4/5	— —	— —
Tri-digalloyl-phloro- glucin Mol.-Gew. = 1416 in Chloroform	1.95 9.0	1300 1	1.945 4.5	1230 1	2.025 2.45	970 2/3
	0.354 2.0	1605 1	— —	— —	— —	— —

1) Konzentration in g/100 ccm.

++) Dampfdruckerniedrigung in mm Lösungsmittelsäule.

⁷⁾ Der Absolutwert der Dampfdruckerniedrigung lag bis zu 45 mm Lösungsmittelsäule über dem für das richtige Mol.-Gew. berechneten Wert.

⁸⁾ II. Mitteil. (s. Fußn. **)), S. 28.

erniedrigung tatsächlich eintritt, konnte bei der relativ großen Fehlertoleranz nicht sicher entschieden werden. Möglicherweise sind die bei der Konzentration von 0.08% bei 60 und 80° gefundenen zu hohen Werte in diesem Sinn zu deuten.

Nach dieser grundsätzlichen Bestätigung der früheren Versuchsergebnisse auch mit Hilfe des neuen Verfahrens wurde eine Reihe weiterer, im einzelnen allerdings weniger zahlreich durchgeführter Messungen von Trigallussäure und Tri-[α -trimethyl- β -diacetyl-digalloyl]-phloroglucin⁹⁾ (im folgenden kurz „Tri-digalloyl-phloroglucin“ genannt) in verschiedenen anderen Lösungsmitteln angeschlossen, deren Ergebnisse in der Tafel 1 zusammengestellt sind.

Bei der infolge der angeführten Zeitumstände nur sehr geringen Zahl von Messungen haben diese Werte naturgemäß lediglich einen ersten orientierenden Wert, insbesondere für Tetrahydrofuran und Methanol als Lösungsmittel. Immerhin lassen sie bereits erkennen, daß sich Trigallussäure in Tetrahydrofuran und anscheinend auch in Methanol ähnlich anomal wie in Aceton und Dioxan verhält, während in Chloroform, ähnlich wie kryoskopisch in Bromoform¹⁰⁾, stets das richtige Mol.-Gew. gefunden wird, was auch hier als Bestätigung für die wirkliche Molekülgröße der verwendeten Stoffe aufgefaßt werden kann. Damit hat die Zahl der auf den Anomalie-Effekt hin untersuchten Lösungsmittel eine erhebliche Steigerung erfahren, und man kann nunmehr die Abhängigkeit des Auftretens des Effekts vom Mol.-Gew. des Lösungsmittels systematisch untersuchen. In der folgenden Zusammenstellung sind die bisher untersuchten Lösungsmittel nach ihrem Mol.-Gew. geordnet und die Fälle, in denen in ihnen bisher stets das normale Mol.-Gew. beobachtet wurde und in denen wenigstens unter gewissen Konzentrationsbedingungen der Anomalie-Effekt auftritt, entsprechend gekennzeichnet.

Bromoform	Mol.-Gew. =	253	—
Campher	” ” =	152	—
Chloroform	” ” =	119	—
Dioxan	” ” =	88	+
Tetrahydrofuran	” ” =	72	+
Eisessig	” ” =	60	+
Aceton	” ” =	58	+
Methanol	” ” =	32	+
Wasser	” ” =	18	+

— = normales Mol.-Gew.; + = Anomalie-Effekt.

Damit findet die schon öfters ausgesprochene Vermutung, daß das Auftreten des Anomalie-Effekts nur dann zu erwarten ist, wenn das mittlere Bausteingewicht der Perl schnurmoleküle wesentlich größer ist als das Mol.-Gew. des Lösungsmittels, auch bei Berücksichtigung einer größeren Lösungsmittelauswahl eine weitere Bestätigung. Diese Übersicht gestattet ferner erstmals eine genaue Abschätzung des für das Zustandekommen des Effekts notwendigen Gewichtsverhältnisses vom Mol.-Gew. des Lösungsmittels zum mittleren Bausteingewicht, als dessen obere Grenze etwa der Wert $1/2$ anzusehen ist.

⁹⁾ II. Mitteil. (s. Fußn. **)), S. 23; die Verbindung hat 7 Ringglieder im Molekül.

¹⁰⁾ II. Mitteil. (s. Fußn. **)), S. 36.

Abgesehen von diesem unverkennbaren Einfluß der Molekülgröße des Lösungsmittels scheint für das Zustandekommen des Effekts in geringerem Ausmaß auch seine chemische Natur von Bedeutung zu sein. So zeigt z.B. die Trigallussäure in dem assoziierenden Lösungsmittel Eisessig¹¹⁾ und anscheinend auch in Methanol $\frac{2}{3}$ des wirklichen Mol.-Gewichts gegenüber dem Wert $\frac{1}{3}$ in den nicht assoziierenden Lösungsmitteln Dioxan, Aceton und Tetrahydrofuran. Umgekehrt verhält sich das Tri-digalloyl-phloroglucin gerade in den letztgenannten Lösungsmitteln in Konzentrationen oberhalb 0.1% normal (vergl. a. unten) und zeigt in Eisessig einen sehr ausgeprägten Effekt. Rückschlüsse auf die hier vorliegenden Gesetzmäßigkeiten sind bei dem augenblicklichen Stand der Untersuchung jedoch noch nicht möglich.

Als letzte Aufgabe war schließlich die Verfolgung der Temperaturabhängigkeit des Anomalie-Effekts in Aussicht genommen. Doch kamen infolge des vorzeitigen Abbruchs der Untersuchung gerade diese Versuche nicht über das Anfangsstadium hinaus. Nach den Ausführungen in der II. Mitteil.¹²⁾ ist nämlich eine Temperaturabhängigkeit des Effekts gerade in dem Konzentrationsgebiet zu erwarten, in dem der Übergang des scheinbaren Mol.-Gewichts zwischen zwei eindeutig definierten, über ein mehr oder weniger breites Konzentrationsintervall beständigen Stufen bei annähernd konstantem osmotischen Druck erfolgt. Denn der hier beobachtete Übergangsdruck und damit auch das Konzentrationsgebiet, in dem der Übergang stattfindet, muß, wenn das Auftreten des Anomalie-Effekts mit einer Wärmetönung verbunden ist, mit der Temperatur eine meßbare Verschiebung erleiden.

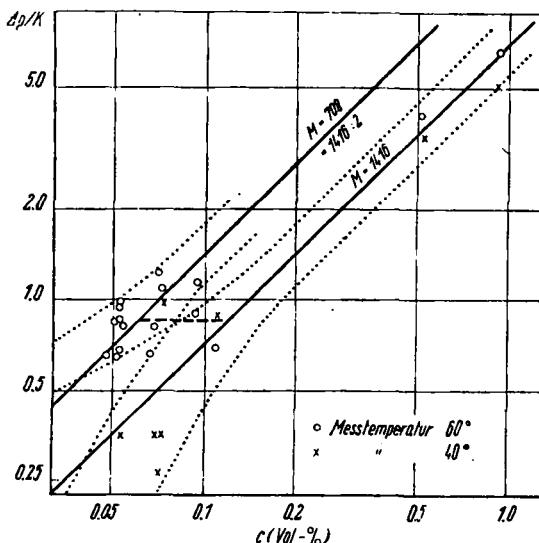
Der einzige Fall jedoch, bei dem bisher mit Hilfe der Dampfdruckerniedrigungs-Methode überhaupt eine Änderung des scheinbaren Mol.-Gewichts in Abhängigkeit von der Konzentration beobachtet wurde, in dem also offenbar ein derartiger Übergang zwischen zwei scheinbaren Mol.-Gew.-Stufen erfolgt, liegt bei den sehr verdünnten Lösungen des Tri-digalloyl-phloroglucins in Aceton vor und kann infolgedessen nur mit einem relativ großen Unsicherheitsfaktor vermessen und ausgewertet werden. Die erhaltenen Werte sind in der Abbild. 2 in der üblichen Weise in beiderseits logarithmischem Maßstab wiedergegeben, wobei, um die Messungen bei 40 und 60° besser miteinander vergleichen zu können, statt der Dampfdruckerniedrigung selbst jeweils der temperaturunabhängige Quotient aus der Dampfdruckerniedrigung und der Dampfdruckerniedrigungskonstanten ($\Delta p/K$) eingetragen wurde. Die punktierten Linien entsprechen wiederum einer Fehlergrenze von $\pm 20\%$, bzw. im niedrigen Konzentrationsgebiet von ± 0.15 mm Lösungsmittelsäule bei 40° und von ± 0.3 mm Lösungsmittelsäule bei 60°.

Danach liegen die Werte für beide Temperaturen in dem Konzentrationsbereich oberhalb 0.1% mit befriedigender Übereinstimmung auf der für das wirkliche Mol.-Gew. berechneten Geraden, während unterhalb dieser Grenze sich die beobachteten Kurven für beide Temperaturen trennen und nur noch die 40°-Werte (mit einer Ausnahme) dem wirklichen Mol.-Gew. entsprechen. Die bei 60° beobachteten Werte ordnen sich dagegen bis zu einer Konzentration von 0.075% innerhalb der Fehlergrenzen auf der für das halbe Mol.-Gew. berechneten Geraden an und zeigen zwischen 0.075 und 0.1%, etwa entlang der stark gestrichelten Geraden, den Übergang zum wirklichen Mol.-

¹¹⁾ II. Mitteil. (s. Fußn. **)), S. 31.

¹²⁾ s. Fußn. **), S. 48.

Gewicht. Er erfolgt auch hier entgegen den normalen Dissoziationsgesetzen bei annähernd konstantem osmotischen Druck, doch ist seine exakte Vermes-



Abbild. 2. Osmotisches Verhalten von Tri-digalloyl-phloroglucin in Aceton.

sung wegen der Überschneidung der Fehlergrenzen an Hand dieses Beispiels kaum möglich.

Dagegen sprechen die Versuchsergebnisse mit großer Wahrscheinlichkeit für die gesuchte Temperaturabhängigkeit des Anomalie-Effekts, und die Tatsache, daß der Zustand der scheinbaren Dissoziation bei höherer Temperatur begünstigt wird, deutet auf einen energiereicheren Zustand der sich anomal verhaltenden Lösung hin. Weitere Schlüsse in dieser Richtung sollen jedoch erst nach der geplanten eingehenderen Untersuchung dieses eigenartigen Effekts gezogen werden, wozu u.E. in erster Linie die Auffindung eines im mittleren Konzentrationsbereich liegenden, mit geringer Fehlergrenze exakt vermeßbaren Übergangsgebiets erforderlich ist.

Beschreibung der Versuche.

Reinigung und Bestimmung der Konstanten des Tetrahydrofuran: Das im Verlauf dieser Untersuchung erstmals als Lösungsmittel für Dampfdruckerniedrigungsmessungen verwandte Tetrahydrofuran¹³⁾ wurde zunächst durch fraktionierte Destillation vorgereinigt und nur der zwischen 62 und 65° übergehende Anteil verwertet. Er enthielt außer Wasser auch organische, verharzende Verunreinigungen, von denen er durch 24-stündig. Schütteln mit Natriumhydroxyd (starke Braunfärbung) und anschließendes 24-stündig. Kochen über metallischem Natrium weitgehend befreit werden konnte. Der Siedepunkt des reinen Produkts nach anschließender nochmaliger Feinfraktionierung unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluß betrug 62—63°/720 Torr.

Da die für die Berechnung der Dampfdruckerniedrigungs-Konstante erforderlichen Dampfdruck- und Dichtewerte für die verschiedenen Temperaturen noch nicht bekannt

¹³⁾ Für die Überlassung des Tetrahydrofuran sind wir der I.G.-Farbenindustrie zu großem Dank verpflichtet.

sind, wurden beide Konstanten für eine Reihe von Temperaturen experimentell ermittelt. Für die Temperaturabhängigkeit der Dichte errechnete sich aus den folgenden, mit Hilfe eines Pyknometers erhaltenen Einzelwerten:

$t =$	20.0°	25.0°	30.3°	31.9°	36.2°	40.0°	42.6°	49.0°	53.4°
$d =$	0.889	0.884	0.878	0.877	0.872	0.868	0.865	0.857	0.852

die mittlere Gleichung:

$$Dt = 0.889 - 0.001 (t-20) - 0.0000031 (t-20)^2.$$

Ähnlich wurde für die Dampfdruckkurve aus den folgenden Einzelwerten

$t =$	10.0°	15.0°	20.0°	25.0°	30.0°	35.0°	40.0°	62—63°
$P_{mmHg} =$	86.5	109.7	138.3	172.0	213.1	262	318.2	720

die mittlere Gleichung:

$$\log p = - \frac{1661.1}{T} + 7.80918 \text{ errechnet.}$$

Aus ihr ergibt sich für die Verdampfungswärme der Wert 7.596 kcal/Mol.

Mit Hilfe dieser Beziehungen wurden schließlich für die uns interessierenden Meßtemperaturen die in der Tafel 2 angegebenen Dichte- und Dampfdruckwerte sowie die sich daraus ergebenden Dampfdruckniedrigungs-Konstanten errechnet.

Tafel 2. Einige physikalische Konstanten des Tetrahydrofuran.

	20°	40°	60°	80°
Dichte (luftfrei)	0.889	0.868	0.844	0.818
Dampfdruck in mm Hg ..	138	318	662	1269
Dampfdruckniedrigungs-Konstante ¹⁾	171.1	414	911	1857
+) Bezuglich der Definition vergl. die IV. Mitteil. (s. Fußn. **)).				

71. Theodor Wagner-Jauregg, Hermann Vonderbank u. Herbert Witzel: Über die Umsetzung von Chloral mit Phenylrhodanid.

[Aus dem Laboratorium der Deutschen Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung m. b. H. und der Chem. Abteilung I des Chemotherapeutischen Forschungsinstituts

„Georg-Speyer-Haus“, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. April 1948.)

Durch Kondensation von Phenylrhodanid mit Chloral in konz. Schwefelsäure wurde $\beta.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -bis-[thiocarbamido-*S*-phenyl]-äthan („Thiocarbamido-DDT“) erhalten. In gleicher Weise kondensieren sich auch *m*- und *p*-Nitro-phenyl-rhodanid mit Chloral. „Thiocarbamido-DDT“ ist gegen Wanzen dem „DDT“ deutlich überlegen, gegen Kornkäfer erreicht es dessen Wirkung nicht ganz.

Organische Rhodanide spielen seit einer Reihe von Jahren in der Ungezieferbekämpfung eine Rolle¹⁾. Auch das neuere amerikanische Insekticid „Thanit“ gehört in diese Gruppe; es wird als „Isobornylthiocyanacetat“ bezeichnet²⁾. Ferner sei hier das „Lethan 384“ (*n*-Butylcarbitolthiocyanat) erwähnt.

In den modernen Kontaktinsekticiden DDT, HCN, „Gammexan“ und „Oktachlor“ (Chlordane, Velsicol)³⁾ sind Halogenatome als „kontaktophore“ Substituenten für die Wirkung von wesentlicher Bedeutung. Trotzdem es naheliegend ist, Verbindungen zu erproben, die an Stelle eines oder mehrerer Chloratome den Rhodanrest enthalten, sind derartige Stoffe u.W. in der Literatur bisher nicht beschrieben. Den Grund hierfür bilden wohl gewisse Schwierigkeiten, welche die Synthese dieser Stoffe bietet. Über eigene Bemühungen in dieser Richtung soll im folgenden berichtet werden.

Es wurde zunächst versucht, eines der aliphatisch gebundenen Chloratome im $\beta.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan („DDT“) durch Rhodan zu

¹⁾ Vergl. dazu die Referate von H.P. Kaufmann, Angew. Chem. 54, 168, 195 [1941].

²⁾ Amer. Patente 2188495 (ausgegeben am 30.1.1940) u. 2217611 der Hercules-Powder Co.

³⁾ M 410 von R. Riemschneider, Pharmazie 3, 115 [1948].