

Organische Verbindungen mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für die Laboratoriumspraxis.

Von
J. Pirsch.

Aus dem Forschungslaboratorium der Heilmittelwerke Ges. m. b. H. in Wien.
(Eingelangt am 16. Nov. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dez. 1953.)

Oxidverbindungen aus der Dicyclopentadienreihe, chemisch fast indifferent, durch hohe Molardepressionen ausgezeichnet, erweisen sich als wertvolle Lösungsmittel für die Mikromolekulargewichtsbestimmung.

Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) zur Kryoskopie mit der Molardepression $E_e = 52,5$.

Im Verlauf eingehender raumchemischer Untersuchungen¹ konnte der Nachweis erbracht werden, daß die Form organischer Moleküle für die Größe der molaren Schmelzwärme von entscheidendem Einfluß² ist. Verbindungen mit fast sphärischem Bau sind durch kleine molare Schmelzwärmen gekennzeichnet. Besonders kleine Werte der molaren Schmelzwärme zeigen unter Berücksichtigung der Schmelzpunktslage die kugelig gebauten Moleküle von den Typen Bicyclo-(2,1,2)-heptan und Bicyclo-(2,2,2)-octan. Infolge des eigenartigen Molekülbaues haben Verbindungen der Dicyclopentadienreihe nach den bisherigen Befunden noch niedrigere *Schmelzentropieen*, diese sind die kleinsten, bis bisher überhaupt bei organischen Verbindungen zu finden waren.

Gemäß der *van 't Hoff*schen Beziehung $E_e = \frac{R \cdot T^2 \cdot M}{1000 \Delta H_e}$ (E_e = Molardepression, ΔH_e molare Schmelzenthalpie, M = Molargewicht des Lösungsmittels) sind daher bei Lösungsmitteln vom Verbindungstypus des Dicyclopentadiens besonders hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen zu erwarten. Doch sind Abkömmlinge des α -Dicyclopentadiens,

¹ J. Pirsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1839 (1932); **66**, 349, 815 (1933); **67**, 1115, 1303 (1934); **68**, 67 (1935). — J. Pirsch und J. Jörgl, ibid. **68**, 1324 (1935).

² J. Pirsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 12 (1937).

mit Ausnahme der Hydrierungsprodukte Dihydro- α -dicyclopentadien und Tetrahydro- α -dicyclopentadien, mit erwünschten Liganden, etwa mit einer Ketogruppe präparativ nicht besonders bequem zugänglich³.

Unter Hinweis auf die voranstehende Abhandlung⁴ sind nunmehr Epoxydverbindungen aus α -Dicyclopentadien bzw. Dihydro- α -dicyclopentadien im billigen Verfahren mittels Peressigsäure in Eisessig mit sehr hohen Ausbeuten bequem darzustellen. Dabei zeigen diese Oxidoverbindungen eine auffallende Reaktionsträgheit, wie diese bereits aus der ausschließlichen Bildungstendenz zu Epoxyden trotz acetylierender Bedingungen zu vermuten ist. Chemisch fast indifferent, durch hohe Molardepressionen gekennzeichnet, stellen Oxidoverbindungen der Dicyclopentadienreihe wertvolle Lösungsmittel zur kryoskopischen Mikromolekulargewichtsbestimmung dar. In ihrem Lösungsvermögen und hinsichtlich ihres Anwendungsbereiches sind die Epoxyde mit den Ketonen vergleichbar. Auch bei den tiefer schmelzenden Epoxyden (Schmp. unter 110°) ist das Lösungsvermögen sehr groß, wenn auch die Lösungsgeschwindigkeit etwas vermindert ist.

In den Tabellen sind die Werte der molaren Schmelzpunktserniedrigung E_e für die nachstehenden Oxidoverbindungen wiedergegeben, wie sie aus der Formel $E_e = \frac{M \cdot L \cdot \Delta}{S \cdot 1000}$ zu errechnen sind.

Dihydro- α -dicyclopentadien-oxyd (IV), Schmp. 100°.

	In mg Lösungs- mittel	Δ	E_e
0,486 mg Azobenzol	7,016	22,0°	57,9
0,654 „ „	9,963	20,5°	56,9
0,613 „ Vanillin	15,683	14,5°	56,4
0,476 „ „	6,699	26,2°	56,1
0,466 „ Benzoesäure- β -naphthol	6,168	17,5°	57,5
0,351 „ „	6,134	13,1°	56,8
0,490 „ Phenanthren	8,070	19,6°	57,5
0,682 „ Guajacolkarbonat	7,693	18,2°	56,3
0,599 „ Phenylsalicylat	7,101	22,8°	57,9
0,695 „ p-Bromnitrobenzol	8,726	22,4°	56,8
0,651 „ Trional	8,664	17,1°	55,2
0,502 „ Triphenylcarbinol	9,974	11,3°	58,4
0,752 „ Methyl- β -Naphthyläther	7,900	34,2°	56,8
0,744 „ Diphenylamin	9,360	27,7°	58,9
0,690 „ Äthantetracarbonsäureäthylester ...	8,517	13,8°	54,2

Mittelwert: 56,9

³ H. Wieland und F. Bergel, Ann. Chem. 446, 20 (1926).

⁴ J. Pirsch, Mh. Chem. 85, 154 (1954).

α -Dicyclopentadiendioxyd (I), Schmp. 189°.

	In mg Lösungs- mittel	Δ	E_e
0,861 mg Santonin	9,941	18,8°	53,4
1,729 „ Benzoessäure- β -naphthol	17,271	21,6°	53,5
0,813 „ Azobenzol	8,957	26,0°	52,2
0,859 „ Triphenylcarbinol	18,165	10,0°	55,0
0,969 „ Novatophan	10,970	18,4°	54,8
1,100 „ Cholesterin	12,294	12,2°	52,7
0,695 „ Amidopyrin	8,685	18,3°	52,9
0,790 „ Äthantetracarbonsäureäthylester ...	8,260	15,8°	52,6
0,738 „ Guajacolcarbonat	9,304	15,5°	53,6
0,518 „ Piperonal	8,218	22,3°	53,1

Mittelwert: 53,4

Bei diesem Lösungsmittel mit dem relativ hohen Schmp. ist die Schmelze meist gelb gefärbt, mit Amidopyrin sogar rötlichbraun, dennoch stimmen die Molardepressionen untereinander recht gut überein.

 α -Dicyclopentadienmonoxyd (II), Schmp. 80,5°,
2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonandien-7,8-epoxyd-(3,4).

	In mg Lösungs- mittel	Δ	E_e
0,792 mg Azobenzol*	11,969	24,6°	67,7
0,723 „ p-Bromnitrobenzol	8,703	27,6°	67,1
0,566 „ Benzoessäure- β -naphthol	8,816	17,0°	65,7
0,557 „ Piperonal	10,270	24,2°	67,0
0,652 „ Phenanthren*	8,533	29,3°	68,3
0,605 „ Phenylsalicylat	9,934	19,1°	67,2
0,516 „ Diphenylamin*	8,659	24,3°	69,0
0,747 „ Guajacolcarbonat	8,625	20,5°	66,4
0,729 „ Amidopyrin	10,620	19,5°	65,7
0,620 „ Äthantetracarbonsäureäthylester ...	8,086	15,8°	65,6
0,615 „ Vanillin	9,617	27,8°	66,1

Mittelwert: 66,9

Nach meinen bisherigen Erfahrungen halte ich das tricyclische Keton Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) als das wertvollste Lösungsmittel, da dieses durch seine sehr angenehme Schmelzpunktslage von 101° zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung von hitzeempfindlichen Stoffen besonders geeignet ist. Die molare Schmelzpunktserniedrigung beträgt nach Überprüfung $E_e = 52,5$ im Mittel und nicht $E_e = 56,8$, ist

* Äußerst feines Kristallnetz.

Hydriertes α -Dicyclopentadienmonoxyd, Schmp. 119°,
2,5-Methylen-bicyclo-(0,3,4)-nonen-3,4-epoxyd.

	In mg Lösungs- mittel	Δ	E_e
0,645 mg Azobenzol	9,538	18,2°	49,0
0,577 „ Phenanthren	12,863	12,3°	48,9
0,846 „ Santonin	10,890	15,0°	47,6
0,806 „ p-Bromnitrobenzol	9,149	21,6°	49,5
0,629 „ Benzoesäure- β -naphthol	8,566	14,6°	49,5
0,620 „ Äthantetracarbonsäureäthylester ...	11,800	8,2°	49,7
0,770 „ Vanillin	8,573	28,1°	47,6
0,798 „ Phenylsalicylat	12,240	15,3°	50,3
0,745 „ Cholesterin	9,375	9,9°	48,2
0,747 „ Trional	8,733	17,0°	48,2
0,582 „ Amidopyrin	8,256	14,9°	48,9

Mittelwert: 48,9

also um 7 $\frac{1}{2}$ % niedriger als bisher gefunden⁵. Das Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) zeigt ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen und stellt als Keton ein wertvolles Zwischenglied in der Lösungsmittelreihe zwischen den Extremen Wassertypus-Kohlenwasserstoff dar. Von Nachteil war bisher seine zeitraubende Darstellung: nach K. Alder und G. Stein⁶ wird

Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3), dargestellt nach der
Vorschrift von K. Alder und G. Stein.

	In mg Lösungs- mittel	Δ	E_e
0,624 mg Azobenzol	8,032	22,6°	53,0
0,657 „ Phenanthren	8,830	22,6°	54,1
0,968 „ Benzoesäure- β -naphthol	14,885	13,8°	52,7
0,680 „ Amidopyrin	8,505	17,9°	51,8
0,621 „ p-Bromnitrobenzol	8,735	18,3°	52,0
0,685 „ Phenylsalicylat	8,036	21,2°	53,3
0,620 „ Guajacolcarbonat	9,034	13,0°	52,0
0,496 „ Vanillin	9,000	13,8°	51,9
0,656 „ Novatophan	9,222	14,5°	53,7
0,677 „ Piperonal	9,161	25,1°	51,0
0,663 „ p-Aminobenzoesäureäthylester	7,681	27,0°	51,7
0,665 „ Santonin	9,139	15,3°	51,8
0,759 „ Triphenylcarbinol	8,489	18,3°	53,3

Mittelwert: 52,5

⁵ J. Pirsch, Angew. Chem. 51, 73 (1933).

⁶ Ann. Chem. 504, 210 (1933).

Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3), dargestellt nach den Angaben von J. Pirsch.

	In mg Lösungs- mittel	Δ	E_g
0,755 mg Azobenzol	8,491	25,3°	51,8
0,457 „ Phenanthren	6,334	21,2°	52,4
0,707 „ Benzoessäure- β -naphthol	7,637	19,5°	52,3
0,602 „ Amidopyrin	8,693	15,9°	53,1
0,539 „ p-Bromnitrobenzol	8,281	16,6°	51,5
0,665 „ Phenylsalicylat	7,907	21,2°	54,0
0,604 „ Guajacolcarbonat	7,665	15,0°	52,2
0,649 „ Vanillin	9,161	24,3°	52,2
0,539 „ Novatophan	8,664	12,6°	53,3
0,531 „ Piperonal	7,744	23,5°	51,5
0,593 „ p-Aminobenzoessäureäthylester	8,715	22,1°	53,6
0,713 „ Santonin	8,337	18,1°	52,1
0,573 „ Triphenylcarbinol	10,075	11,6°	53,1

Mittelwert: 52,5

Dihydro- α -dicyclopentadien mittels Selendioxyd in Acetanhydrid in Dihydro- α -dicyclopentadien-ol-3-acetat übergeführt, dasselbe zum entsprechenden Alkohol verseift, weiter mit Chromtrioxyd zum Keton oxydiert und schließlich dieses katalytisch zum Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) hydriert. Nunmehr kann dasselbe Keton⁴ aus dem Epoxyd, das aus Dihydro- α -dicyclopentadien mittels Peressigsäure in Eisessig quantitativ erhalten wird, durch Isomerisierung mittels Magnesiumbromid in einer Ausbeute von 90%, also in nur zweistufigem Arbeitsgang, gewonnen werden. Auffallend dabei ist die selektive Isomerisierung zum Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3). Es wurde durch den Schmelz- und Mischschmelzpunkt seines Semicarbazons mit dem „Alder“-Präparat identisch befunden. Der auf 52,5 korrigierte Wert der molaren Schmelzpunktserniedrigung für das Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) wurde, wie in den beiden vorstehenden Tabellen ersichtlich, sowohl beim Keton nach der Darstellungsvorschrift von K. Alder und G. Stein, wie beim Keton durch Isomerisierung der Oxidoverbindung ermittelt:

Die Durchführung der Mikromolekulargewichtsbestimmung wie andere zweckdienliche Hinweise sind von mir eingehend beschrieben⁶. Ergänzend sei noch bemerkt, daß in einigen Fällen je nach der Natur des gelösten Stoffes das Kristallisat so feingittrig sein kann, daß es nur bei entsprechender Belichtung gut zu beobachten ist. Besonders günstige Beobachtungsbedingungen sind dann gegeben, wenn in ungefähr 20 cm Abstand vom Objekt genau in Augenhöhe abwärts eine matte schwarze Papierfläche 20 × 20 cm sich befindet. Der Lichtkegel soll gerade noch das Objekt schräg von oben her treffen, das schwarze Papier nicht belichten, ansonsten den übrigen, sehr

hellen Hintergrund bescheinen. Durch abwechselndes Beobachten im Hell- und Dunkelfeld ist dann auch ein sehr feines Kristallnetz gut auszunehmen.

Die Lösungsmittel zur Kryoskopie werden zweckmäßig unter doppeltem Verschuß am besten im Wägeraum aufbewahrt, sie sind vor organischen Dämpfen zu schützen. Besonders reine Lösungsmittel sind durch Sublimation im Vak. zu erhalten, dennoch können dabei trotz peinlicher Sauberkeit und Vorsicht weit auseinanderliegende Partien des Sublimats bis zu 1° Schmelzpunktsunterschiede aufweisen. Daher ist es geboten, das Sublimat in 2-g-Mengen in kleinen Vorratsfläschchen (5 g) mit Glasstöpselverschuß in einem schwach überhitzten Sandbad (ungefähr 20° über dem Schmelzpunkt) bei schwacher Bewegung niederzuschmelzen. So durchmischt, zeigen dann alle Bezirke des festen Solvens den gleichen Schmelzpunkt.

Für die mikrochemischen Arbeiten standen mir die Hilfsmittel im I. Chemischen Institut der Universität Wien zur Verfügung, wofür ich dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert*, ergebenst danke.