

Der Hauptteil ging unter 0.001 mm bei 200—250° Bad-Temperatur über und erstarrte zu einer amorphen, glasartigen Masse.

Platindoppelsalz: Sandiges Krystallpulver, Zers.-Pkt. über 330°.

3.788 mg Sbst.: 2.368 mg CO<sub>2</sub>, 1.067 mg H<sub>2</sub>O. — 3.457 mg Sbst.: 1.204 mg Pt.  
C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, 2 HCl, PtCl<sub>4</sub>. Ber. C 17.1, H 2.7, Pt 34.8.

Gef. „ 17.05, „ 3.15, „ 34.83.

Monobenzoat: Eine kleine Probe von freiem Piperidyl-imidazol wurde mit überschüssigem Benzoessäure-anhydrid etwa 20 Min. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und mit verd. Salzsäure ausgezogen. Die Salzsäure-Lösung wurde mit aktiver Kohle gereinigt und mit Soda alkalisch gemacht. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus Äthanol-Aceton umkrystallisiert. Prismen vom Schmp. 192°.

3.848 mg Sbst.: 9.947 mg CO<sub>2</sub>, 2.240 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>, CO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 70.6, H 6.6. Gef. C 70.50, H 6.51.

Hrn. Prof. H. Kondo sind wir für die freundliche Anleitung zu Dank verpflichtet.

## 214. H. Lettré, H. Barnbeck und W. Lege: Zur Isomorphie organischer Verbindungen.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 21. April 1936.)

### A) Über die isomorphe Vertretbarkeit von Chloratom, Hydroxyl- und Methyl-Gruppe.

Im Jahre 1931 hat H. G. Grimm<sup>1)</sup> das bis dahin vorliegende Material über die Isomorphie organischer Verbindungen unter dem Gesichtspunkt des Hydrid-Verschiebungs-Satzes geordnet. Besonders häufig vermögen sich danach die in der 7. Gruppe des periodischen Systems zusammengefaßten Atome und Pseudoatome isomorph zu vertreten. Im Rahmen einer Untersuchung über die Isomorphie optisch aktiver Substanzen interessierte uns die gegenseitige Vertretbarkeit von Chloratom, Hydroxyl- und Methyl-Gruppe. Als Kriterium für diese Fähigkeit wurde die Möglichkeit zur Bildung von Mischkrystallen aus dem Schmelzfluß angesehen. Nach dem von Grimm angegebenen Material trat Mischkrystall-Bildung auf bei der Vertretung von: OH und CH<sub>3</sub> in einem von 2 untersuchten Fällen, OH und Cl in 4 von 7 untersuchten Fällen, Cl und CH<sub>3</sub> in 3 von 6 untersuchten Fällen.

Wir untersuchten die Zustandsdiagramme folgender Systeme mit dem Ergebnis:

<i>o</i> -Oxy-benzoessäure	+ <i>o</i> -Methyl-benzoessäure	: Eutektikum.
<i>m</i> -Oxy-benzoessäure	+ <i>m</i> -Methyl-benzoessäure	: Eutektikum.
<i>p</i> -Oxy-benzoessäure	+ <i>p</i> -Methyl-benzoessäure	: Eutektikum.
<i>o</i> -Oxy-benzoessäure	+ <i>o</i> -Chlor-benzoessäure	: Eutektikum.
<i>m</i> -Oxy-benzoessäure	+ <i>m</i> -Chlor-benzoessäure	: Eutektikum.
<i>p</i> -Oxy-benzoessäure	+ <i>p</i> -Chlor-benzoessäure	: Eutektikum.
<i>o</i> -Chlor-benzoessäure	+ <i>o</i> -Methyl-benzoessäure	: Mischkrystalle.
<i>m</i> -Chlor-benzoessäure	+ <i>m</i> -Methyl-benzoessäure	: Mischkrystalle.
<i>p</i> -Chlor-benzoessäure	+ <i>p</i> -Methyl-benzoessäure	: Mischkrystalle.

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 169 [1931].

In diesen Systemen konnte also die isomorphe Vertretbarkeit von Chloratom und Methylgruppe nachgewiesen werden, während diese Fähigkeit der Hydroxylgruppe dem Chloratom oder der Methylgruppe gegenüber nicht festgestellt werden konnte. Wir haben noch 2 Substanzen mit nicht-phenolischem Hydroxyl zur Untersuchung herangezogen:

*racem.* Mandelsäure + *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure : Eutektikum.  
Cholesterin + Cholesterylchlorid : Eutektikum.

Isomorphe Vertretbarkeit besteht danach zwischen: OH und CH<sub>3</sub> in einem von 5 untersuchten Fällen, OH und Cl in 4 von 12 untersuchten Fällen, Cl und CH<sub>3</sub> in 6 von 9 untersuchten Fällen.

Die Angabe dieser Zahlen hat vorläufig natürlich nur einen bedingten Wert und kann erst durch Vermehrung der Zahl der untersuchten Fälle und Heranziehung anderer Kriterien allgemeinere Bedeutung erlangen.

### B) Zur Isomorphie analog gebauter Ring- mit Ketten-Verbindungen.

Ciamician<sup>2)</sup> hat eine Reihe von Untersuchungen der Frage gewidmet, ob 2 Stoffe, von denen man sich den einen aus dem anderen durch Ringschluß hervorgegangen denken kann (also etwa Carbazol und Diphenylamin), isomorph sind. Er fand, daß bei Stoffen mit diesem strukturellen Unterschied keine Mischkrystall-Bildung auftritt. Im Hinblick auf die ähnlichen strukturellen Verhältnisse bei den Bestrahlungsprodukten des Ergosterins schien uns eine weitere Untersuchung der Frage lohnend. Ciamician hat als Beispiel für solche Stoffpaare Phenanthren und Stilben herangezogen, und zwar das Stilben vom Schmp. 124<sup>0</sup> für seine Versuche benutzt. Dieses Stilben ist nun seit den Versuchen Ciamicians (1894) als das *trans*-Derivat erkannt worden, so daß bei diesem Vergleich die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Substanzen nicht mehr sehr ausgesprochen erscheint, und die mangelnde Isomorphie vielleicht auf diesen Grund zurückgeführt werden könnte. Um die Möglichkeit der *cis-trans*-Isomerie auszuschließen, haben wir das 9.10-Diphenyl-phenanthren verwendet und sein Zustandsdiagramm gegen Tetraphenyl-äthylen aufgenommen. Für eine Isomorphie der Substanzen besteht kein Anhaltspunkt. Wir untersuchten weiter das System Phenanthren und Dibenzyl, sowie das System Benzal-fluoren und Triphenyl-äthylen. In keinem Fall trat Mischkrystall-Bildung auf, so daß die Befunde von Ciamician eine neue Bestätigung erfahren.

### Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme der Zustandsdiagramme erfolgte einmal nach der von Rheinboldt<sup>3)</sup> angegebenen Methode. Wir kombinierten damit die mikroskopische Verfolgung des Schmelzvorgangs unter Verwendung eines von der Firma Reichert (Wien) bezogenen Heitzisches (Temperaturbestimmung mittels Thermo-elements). Die nach den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse zeigten gut übereinstimmende und reproduzierbare Werte. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte mehrerer, nach beiden Methoden gewonnener Resultate. Die Mischungen wurden hergestellt durch Zusammen-

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **18**, 1 [1894]; **18**, 55 [1895].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 242 [1925].

schmelzen der abgewogenen Komponenten und Pulverisierung der erstarrten Schmelzen.

Die substituierten Benzoesäuren, Mandelsäure, Phenyl-chlor-essigsäure und Phenanthren waren Handelspräparate, die bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert wurden. Das Cholesterin wurde nach der Vorschrift von Schönheimer<sup>4)</sup> über das Dibromid gereinigt. Cholesterylchlorid dargestellt nach Diels und Abderhalden<sup>5)</sup>; Stilben nach Hell<sup>6)</sup>; Dibenzyl nach Clemmensen<sup>7)</sup>; Triphenyl-äthylen nach Hell und Wiegand<sup>8)</sup>; Benzal-fluoren nach Ullmann<sup>9)</sup>; Tetraphenyl-äthylen nach Ziegler<sup>10)</sup>; 9.10-Diphenyl-phenanthren nach Biltz<sup>11)</sup>.

*o*-Methyl-, *o*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in % *o*-Methyl-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0.
Auftau-Pkt. ....	104	92	92	91	92	92	91	92	94	94	157.
Schmp. ....	105	101	95	97	112	124	135	143	149	154	157.

*m*-Methyl-, *m*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in % *m*-Methyl-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	95	90	80	74	70	60	50	40	30	20	10	0.
Auftau-Pkt. ....	110	103	103	103	103	103	103	103	103	103	104	104	200.
Schmp. ....	111	108	107	132	144	150	162	172	179	185	191	196	201.

*p*-Methyl-, *p*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in % *p*-Methyl-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0.
Auftau-Pkt. ....	177	155	155	155	156	155	155	155	155	155	214.
Schmp. ....	179	176	171	160	169	183	192	199	204	209	214.

*o*-Chlor-, *o*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in % *o*-Chlor-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	85	75	66	59	50	40	30,5	20	11	0.
Auftau-Pkt. ....	139	117	117	117	117	117	117	117	117	117	157.
Schmp. ....	139	133	128	123	119	128	138	145	150	154	157.

*m*-Chlor-, *m*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in % *m*-Chlor-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0.
Auftau-Pkt. ....	152	140	139	139	139	139	139	139	139	140	200.
Schmp. ....	153	150	145	152	164	173	181	188	193	198	201.

*p*-Chlor-, *p*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in % *p*-Chlor-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0.
Auftau-Pkt. ....	239	189	190	190	191	190	189	190	190	190	214.
Schmp. ....	241	236	229	221	213	205	197	197	204	210	214.

*o*-Chlor-, *o*-Methyl-benzoesäure. Zusammensetzung in % *o*-Chlor-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	89	80,5	69,2	65.	Hier schließt sich ein Umwandlungs-					
Auftau-Pkt. ....	139	129	124	116	114.	gebiet an, das wir nicht näher unter-					
Schmp. ....	139	137	134	130	128.	sucht haben.					

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **192**, 87 [1930].

<sup>5)</sup> B. **37**, 453 [1904].

<sup>7)</sup> B. **47**, 683 [1914].

<sup>9)</sup> B. **38**, 4108 [1905].

<sup>10)</sup> B. **21**, 780 [1888].

<sup>6)</sup> B. **37**, 3102 [1904].

<sup>8)</sup> B. **37**, 1431 [1904].

<sup>11)</sup> B. **38**, 205 [1905].

*m*-Chlor-, *m*-Methyl-benzoesäure. Zusammensetzung in % *m*-Chlor-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	79.4	69	59.5	50	40	30	20	10	0.
Auftau-Pkt. ....	152	134	122	114	112	110	110	109	109	109	110.
Schmp. ....	153	148	144	138	131	124	115	112	111	111	111.

Mischkristall-Typ III.

*p*-Chlor-, *p*-Methyl-benzoesäure. Zusammensetzung in % *p*-Chlor-benzoesäure.

Zusammensetzung	100	88.7	80	69	60	50	40	30.2	20	9.8	0.
Auftau-Pkt. ....	239	223	212	202	194	190	185	182	180	178	177.
Schmp. ....	241	238	233	225	220	212	202	193	187	183	179.

Mischkristall-Typ I.

*racem.* Mandelsäure, *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure. Zusammensetzung in % Mandelsäure.

Zusammensetzung	100	89.8	80.2	70	60	50	40	30	20	10	0.
Auftau-Pkt. ....	117	59	60	59	60	60	60	59	59	59	78.
Schmp. ....	117	113	111	106	103	95	84	72	68	74	78.

## Cholesterin, Cholesterylchlorid. Zusammensetzung in % Cholesterin.

Zusammensetzung	100	88.5	79	69.3	59	50	40	30.5	20.5	10	0.
Auftau-Pkt. ....	146	89	88	88	88	88	88	88	88	88	95.
Schmp. ....	147	144	139	135	129	121	114	104	91	93	96.

## Stilben, Phenanthren. Zusammensetzung in % Stilben.

Zusammensetzung	100	95.4	89.8	80.5	68.3	61.5	49	40	29.6	20.5	11.7	0.
Auftau-Pkt. ....	124	75	75	74.5	74	73.5	74	74	74	74	74	99.
Schmp. ....	125	123	121	117	112	107	97	87	77.5	86	92	99.5

## Phenanthren, Dibenzyl. Zusammensetzung in % Phenanthren.

Zusammensetzung	100	90	78.4	70.5	60.2	49.6	40.6	25	20.2	10.2	0.
Auftau-Pkt. ....	99	38	38	38	38	38	38	38	38	38	52.
Schmp. ....	99.5	94	86	80	74	64	55	43	45	50	52.5.

## Triphenyl-äthylen, Benzal-fluoren. Zusammensetzung in % Triphenyl-äthylen.

Zusammensetzung	100	90	78.3	68	60.3	48	39.3	31	20	10.3	0.
Auftau-Pkt. ....	69	50	39	39	39.5	39	39	39.5	40	40	75.
Schmp. ....	70	66	60	54	51	46	54	60	67	72	76.

## Tetraphenyl-äthylen, 9.10-Diphenyl-phenanthren. Zusammensetzung in % Tetraphenyl-äthylen.

Zusammensetzung	100	89.6	79.7	69.8	59.7	49.5	39.6	29.7	20	9.9	0.
Auftau-Pkt. ....	224	194	194	194	194	194	195	195	195	195	235.
Schmp. ....	225	221	216	209	200	200	213	222	228	234	237.

Die Zusammensetzung ist in Gewichtsprozenten angegeben.