

für Fettsäuren und andere Substanzen Orientierungseffekte an Grenzschichten festgestellt und auf die Möglichkeit einer erzwungenen Krystallisation hingewiesen dergestalt, daß man für die Desaggregation einen Einbau der entsprechenden Gruppen in die Lösungsmittelkrystalle annehmen darf, wobei dann u. U. eine Zerstörung der kolloiden Molekülaggregate an den durch Assoziation mit van der Waalsschen Kräften aneinanderhaftenden Stellen erfolgt.

Der Aggregationseffekt wäre demnach auf die van der Waalsschen-, insbesondere Dispersions-Kräfte zurückzuführen, der Desaggregationseffekt auf die elektrostatischen und Dipolkräfte der Ionen.

Für Förderung dieser Untersuchungen sei dem Reichskuratorium für Technik in der Landwirtschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft aufrichtig gedankt.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werke Ludwigshafen und AGFA, danken wir für die großzügige Bereitstellung des Platten- und Untersuchungsmaterials.

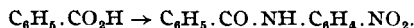
196. Hanns Lettré und Hermann Barnbeck: Zur Isomorphie organischer Verbindungen (IV. Mittel.¹⁾).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Mai 1938.)

In unseren bisherigen Untersuchungen über die Mischkrystallbildung organischer Verbindungen haben wir in erster Linie den Einfluß der Art des Substituenten auf die isomorphe Vertretbarkeit untersucht und weiterhin unsere Aufmerksamkeit auf den Einfluß der Struktur-Isomerie (z. B. in den Kombinationen stellungsisomerer Benzoesäuren) und der räumlichen Anordnung²⁾ gerichtet. Wir haben uns weiter die Frage vorgelegt, welche Rolle die Größe des Moleküls für die Fähigkeit zur Mischkrystallbildung spielt, ob also die bei den Benzoesäuren erhobenen Befunde über die Abhängigkeit von Substitution und Struktur sich in gleicher Weise bei anderen Stoffklassen und vor allem bei Stoffen von größerem Molekulargewicht wiederfinden, da man vielleicht annehmen kann, daß mit wachsender Molekülgröße der Einfluß eines Substituenten auf das gesamte Molekül immer kleiner wird, so daß als Grenzfall eine Art Massen-Isomorphie auftreten könnte.

Einen Schritt in dieser Richtung haben wir getan, indem wir an Stelle der Benzoesäure und der *o*-, *m*- und *p*-Methyl-, Chlor- und Brombenzoesäuren die analogen Kondensationsprodukte mit *p*-Nitroanilin untersuchten:

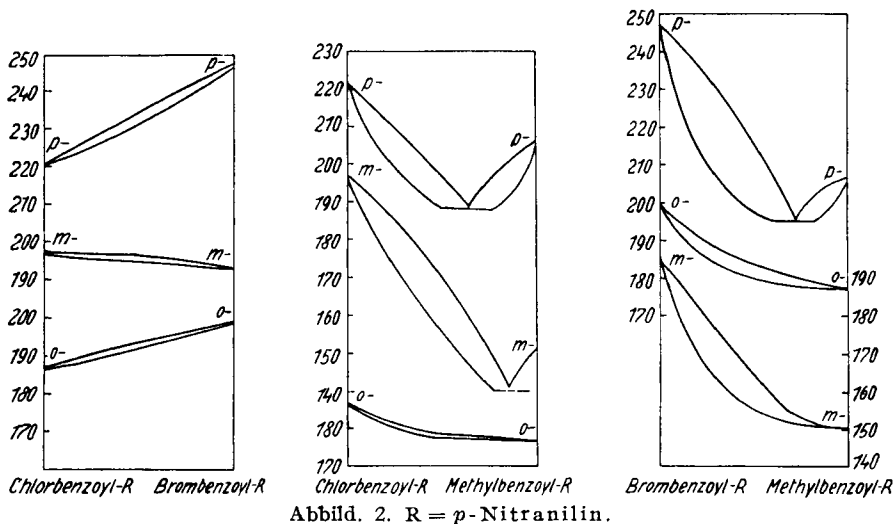
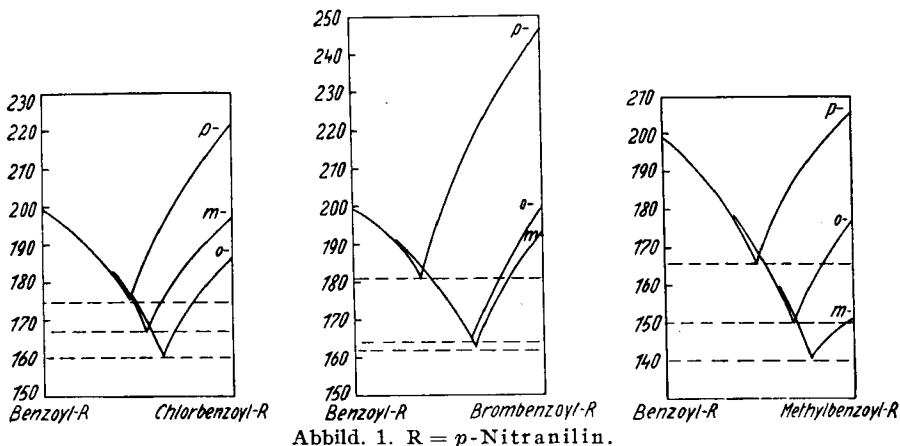


Wir substituierten also in der Benzoesäure und ihren Derivaten die Gruppierung —COOH durch —CO.NH.C₆H₄.NO₂. Dieser Ersatz der OH-Gruppe vom Gewicht 17 durch die —NH.C₆H₄.NO₂-Gruppe vom Gewicht 137 bedeutet im Durchschnitt annähernd eine Verdoppelung des Molekulargewichtes und der Länge der Benzoesäure-Moleküle. In Tafel 1 sind unsere früheren Befunde an den Benzoesäuren schematisch dargestellt. Die Untersuchung der 10 substituierten Benzoyl-*p*-nitraniline untereinander ergab ein ganz gleichartiges

¹⁾ III. Mittel.: B. 71, 416 [1938].

²⁾ B. 69, 1594 [1936]; Angew. Chem. 50, 581 [1937].

Bild. Das Wasserstoffatom erweist sich auch bei diesen Stoffen nicht als isomorph vertretbar mit Chlor, Brom und Methyl (s. Abbild. 1). Die Mischkrystallbildung der in gleicher Stellung mit Chlor, Brom und Methyl substituierten Benzoylderivate entspricht der der Benzoesäuren selbst (s. Abbild. 2).



Struktur-Isomere sind auch hier nicht zur Mischkrystallbildung befähigt. Die hier mitgeteilten Versuche gestatten keine Extrapolierung auf beliebig große Moleküle, sondern stellen nur einen Beitrag zu der oben gestellten Frage nach dem Einfluß der Molekülgröße auf die Fähigkeit organischer Verbindungen zur Mischkrystallbildung dar. Über Versuche mit Substanzen noch größeren Mol.-Gewichts werden wir später berichten. Die kristallographische Untersuchung der hier benutzten Substanzen wird von anderer Seite mitgeteilt.

Frl. Hildegard Rachfahl danken wir für ihre Hilfe bei der Durchführung der Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Roche-Fonds) sind wir für finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung der *p*-Nitranilin-Derivate wurde *p*-Nitranilin in Pyridin gelöst und unter anfänglicher Kühlung mit 1.2 Mol. des entsprechenden Säurechlorids umgesetzt. Die mit Wasser ausgefällten Reaktionsprodukte wurden bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Aceton umkrystallisiert.

1. Benzoyl-*p*-nitranilin³⁾. Schmp. 199°. $C_{15}H_{10}O_3N_2$. Mol.-Gew. 242.
2. *o*-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 187°.
 $C_{13}H_9O_3N_2Cl$ (276.5). Ber. N 10.12. Gef. N 9.83.
3. *m*-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 197°.
 $C_{13}H_9O_3N_2Cl$ (276.5). Ber. N 10.12. Gef. N 10.41.
4. *p*-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 221°.
 $C_{13}H_9O_3N_2Cl$ (276.5). Ber. N 10.12. Gef. N 10.02.
5. *o*-Brombenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 199°.
 $C_{13}H_9O_3N_2Br$ (320.9). Ber. N 8.73. Gef. N 8.53.
6. *m*-Brombenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 194°.
 $C_{13}H_9O_3N_2Br$ (320.9). Ber. N 8.73. Gef. N 8.87.
7. *p*-Brombenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 247°.
 $C_{13}H_9O_3N_2Br$ (320.9). Ber. N 8.73. Gef. N 8.58.
8. *o*-Methylbenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 177.5°.
 $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256). Ber. N 10.93. Gef. N 11.19.
9. *m*-Methylbenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 151°.
 $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256). Ber. N 10.93. Gef. N 11.02.
10. *p*-Methylbenzoyl-*p*-nitranilin. Schmp. 206.5°.
 $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (256). Ber. N 10.93. Gef. N 10.97.

Die Aufnahme der Schmelzpunktsdiagramme erfolgte in der früher angegebenen Weise.

o-Chlor-, *m*-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin. Zusammensetzung in Gew.-%
o-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin.

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zusammensetzung.... | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| Auftau-Punkt | — | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | — |
| Schmp. | 187 | 182 | 176 | 169 | 161 | 156 | 170 | 180 | 187 | 192 | 197 |

o-Chlor-, *p*-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin. Zusammensetzung in Gew.-%
o-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin.

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zusammensetzung.... | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| Auftau-Punkt | — | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 | 164 | — |
| Schmp. | 187 | 182 | 176 | 169 | 171 | 184 | 194 | 202 | 209 | 215 | 221 |

o-Chlor-, *m*-Brombenzoyl-*p*-nitranilin. Zusammensetzung in Gew.-%
o-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin.

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zusammensetzung.... | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| Auftau-Punkt | — | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | — |
| Schmp. | 187 | 182 | 176 | 169 | 162 | 154 | 161 | 174 | 182 | 188 | 194 |

m-Chlor-, *p*-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin. Zusammensetzung in Gew.-%
m-Chlorbenzoyl-*p*-nitranilin.

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zusammensetzung.... | 100 | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 | 0 |
| Auftau-Punkt | — | 168 | 168 | 168 | 168 | 168 | 168 | 168 | 168 | 168 | — |
| Schmp. | 197 | 192 | 185 | 177 | 171 | 185 | 194 | 202 | 210 | 216 | 221 |

³⁾ B. 42, 3483 [1909].

