

232. Konstanty Hrynakowski und Józef Jeske: Das Verhalten einiger organischer Verbindungen in Zweistoffsystemen auf Grund ihrer dielektrischen Eigenschaften.

[Aus d. Institut für pharmazeut. Chemie d. Universität Poznań, Polen.]
(Eingegangen am 21. April 1938.)

Der Mechanismus der zwischenmolekularen Bindung wird von G. Briegleb in einer Reihe von Arbeiten behandelt. Er bemüht sich, an Hand umfangreichen experimentellen und theoretischen Materials den Verbindungstyp in den verschiedenen Fällen von Molekülverbindungs-Bildung zu ermitteln. Es handelt sich dabei um 3 Typen von Kräften, deren Summe man als „van der Waalssche Kräfte“ bezeichnet, und zwar: Dipoleffekt, Induktionseffekt und Dispersionseffekt.

Da die van der Waalsschen Kräfte elektrischer Natur sind, war anzunehmen, daß dielektrische Messungen sich sowohl zur Feststellung von Molekülverbindungs-Bildung als auch zur Ermittlung des Bindungstypus eignen. P. Laurent und A. Chrétien¹⁾ verwandten dielektrische Messungen zur Feststellung der Bildung von Molekülverbindungen, sie untersuchten den Gang der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen der betreffenden Substanzen; Knicke im Verlauf der DK sollen, nach den genannten Autoren, auf Verbindungsbildung hinweisen. O. Rhys Stowell und W. Jackson²⁾ unternahmen ähnliche Untersuchungen.

Zwecks Prüfung der Methode untersuchten wir mit ihr 15 Zweistoffsysteme in den Grenzen von 0—100% beider Bestandteile. Die Messung der DK wurde mit Hilfe der Resonanzmethode ausgeführt. Außerdem untersuchten wir einige Systeme nach dem von Chrétien und Laurent angegebenen Verfahren; wir lösten beide Substanzen in verschiedenen Konzentrationen in einem unpolaren Lösungsmittel; Knicke oder Unstetigkeiten im Verlauf der Kurven sollten auf Molekülverbindungen bei den betreffenden Konzentrationen hinweisen.

Bei der Auswahl der Stoffe ließen wir uns von folgenden Kriterien leiten: wir untersuchten Systeme unpolarer Substanzen, z. B. Benzol, Dioxan und Azobenzol (Gruppe I); dann Systeme unpolarer mit polaren Substanzen, wie *o*-Nitrophenol, Nitrobenzol, Trinitrophenol (Gruppe II). Zu dieser Gruppe rechneten wir auch das Zweistoffsystem Benzol-Campher. Die Gruppe III bildeten polare Stoffe: Phenol untersuchten wir im Zweistoffsystem mit Campher, Resorcin, *p*-Toluidin, Benzophenon und β -Naphthylamin, ferner das Zweistoffsystem *p*-Anisidin-Resorcin. Gruppe IV waren pseudobinäre Systeme, d. h. zwei Substanzen wurden in wechselnden Mengen in einem unpolaren Lösungsmittel gelöst.

Reinigung der Substanzen.

Vor Beginn der Messungen reinigten wir die Substanzen und trockneten sie sorgfältig, da Spuren von Wasser in Folge dessen hoher DK die Messungen beeinflussen. Krystalline Stoffe wurden durch fraktionierte Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Alkohol und Ligroin) gereinigt. Einige Substanzen unterzogen wir einer fraktionierten Destillation.

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **195**, 792 [1932]; **199**, 639 [1934]; P. Laurent, Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 582 [1932]. ²⁾

²⁾ Proceed. Roy. Soc. London **145**, 539—551 [1934].

Benzol befreien wir durch intensives Auswaschen mit H_2SO_4 von Thiophen und durch 4-maliges Ausfrieren von homologen Kohlenwasserstoffen. Dann trockneten wir es über Calciumchlorid und destillierten über Natrium. Sdp. 79.5—80.0°.

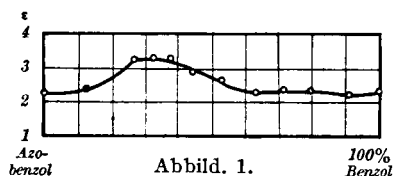
Dioxan stand längere Zeit über K_2CO_3 , dann über Natrium und wurde anschließend 3-mal über Natrium destilliert. Die bei 100—100.5° siedenden Fraktionen wurden benutzt.

Resorcin und Azobenzol wurden aus Alkohol umkrystallisiert, Benzophenon dagegen aus einer Mischung von Alkohol und Äther. Nitrophenol, Trinitrophenol, *p*-Anisidin, Toluidin und β -Naphthylamin wurden einige Male aus Alkohol umkrystallisiert.

Campher wurde in 65-proz. H_2SO_4 gelöst und von unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert. Dann wurde mit etwa 5 Vol.-% Benzol versetzt, das die im Campher enthaltenen Verunreinigungen auflöst, und dekantiert. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit größeren Benzolmengen wurde der Campher aus der schwefelsauren Lösung entfernt und mehrere Male aus Benzol umkrystallisiert.

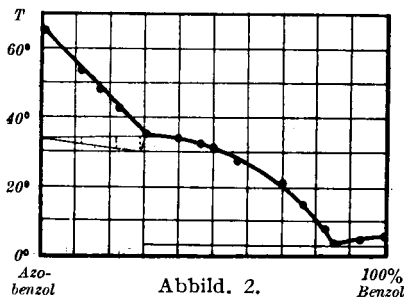
Gruppe I.

Die zur ersten Gruppe gehörenden unpolaren Substanzen dürften nur geringe zwischenmolekulare Kraftwirkungen entfalten und daher keine



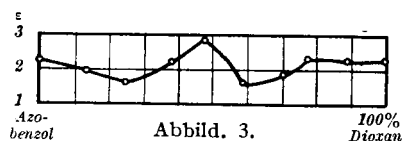
Abbild. 1.

Verbindungen bilden. Unsere Untersuchungen ergaben jedoch, daß zwischen ihnen bedeutende Affinitätskräfte bestehen, die zur Bildung definierter Molekülverbindungen führen können.



Abbild. 2.

Die thermische Analyse des Systems Azobenzol-Benzol ergab ein bei 62.0 Gew.-% Azobenzol und 38.0 Gew.-% Benzol auftretendes Maximum (Abbild. 1 u. 2). Die beiden Substanzen bilden eine unkongruent schmelzende Verbindung im Mol.-Verhältnis 1:1.



Abbild. 3.

Im System Azobenzol-Dioxan tritt bei einem Mol.-Verhältnis Azobenzol : Dioxan = 1:2 ein Maximum auf. Die Verbindungsbildung in diesen Systemen unpolarer Stoffe ist insofern interessant, als man oft der Ansicht ist, daß nur Dipolsubstanzen besonders große Affinitätskräfte aufweisen. G. Briegleb³⁾ ist der Ansicht, daß Londonsche Kräfte nicht ausreichen, um Verbindungsbildung zu verursachen.

Da jedoch weder Benzol noch Dioxan oder Azobenzol Momente oder polare Gruppen besitzen, müßten hauptsächlich Londonsche Kräfte die Bindung verursachen. Nach

³⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **23**, 105 [1933].

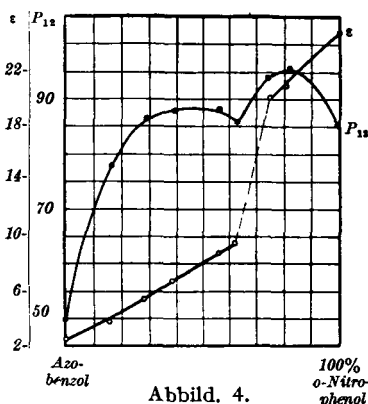
London ist die Energie Σ der wechselseitigen Einwirkung zweier Moleküle durch die Formel

$$\Sigma = \frac{3}{2r^6} \cdot \frac{h \cdot \nu_1 \cdot h \nu_2}{h \cdot \nu_1 - h \cdot \nu_2} \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2$$

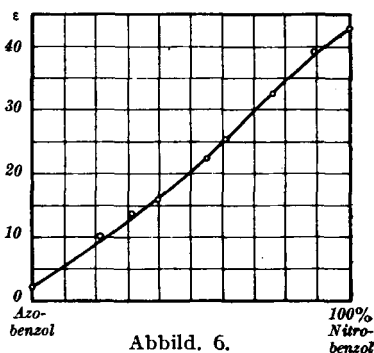
gegeben, worin ν die Hauptfrequenz, die in der Dispersionsformel auftritt, und α die Polarisierbarkeit bedeutet. Der London-Effekt ist also den Polarisierbarkeiten proportional. Azobenzol und Benzol besitzen infolge ihrer konjugierten Doppelbindungen hohe Polarisierbarkeiten, wodurch sich die großen Wechselkräfte zwischen den Molekülen erklären lassen.

Gruppe II.

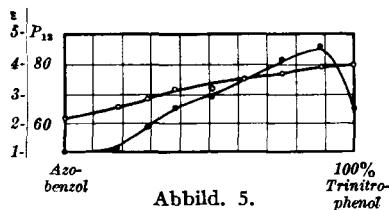
In diese Gruppe gehören Systeme von polaren und unpolaren Substanzen. Wo wir es für nötig fanden, berechneten wir nach der bekannten Debyeschen Formel die Molekularpolarisation.



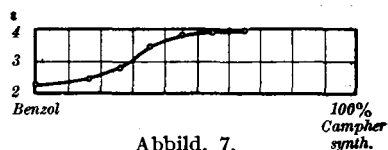
Abbild. 4.



Abbild. 6.



Abbild. 5.



Abbild. 7.

Im System Azobenzol-*o*-Nitrophenol tritt bei der Konzentration von 62.0 Gew.-% Nitrophenol und 38.0-Gew.-% Azobenzol (Mol.-Verh. 2:1) ein Knick auf. Die Polarisations-Kurve weist an derselben Stelle ein charakteristisches Minimum auf.

Dieses System wurde von R. Kremann und W. Zechner⁴⁾ mit Hilfe der thermischen Analyse und von P. Laurent⁵⁾ mittels der dielektrischen Methode untersucht. Im Einklang mit dem allgemeinen Verhalten des Azobenzols gegenüber Phenolen stellte Kremann das Auftreten einer gewöhnlichen eutektischen Mischung fest, während Laurent eine Verbindung annahm, was auch mit unseren Untersuchungen übereinstimmt. Die dielektrische Methode weist also auf eine Verbindung hin, thermo-analytisch jedoch

⁴⁾ Monatsh. Chem. 45, 305 [1924].

⁵⁾ C. 1934 II, 3357.

liegt eine gewöhnliche eutektische Mischung vor. Hieraus folgern wir, daß das elektrische Feld des Kondensators die Moleküle wahrscheinlich polarisiert — die dadurch induzierten Momente ziehen sich an⁶⁾. Diese Folgerung ist uns um so wahrscheinlicher, als das Azobenzol sich nach Untersuchungen von Kremann gegenüber Phenolen völlig passiv verhält.

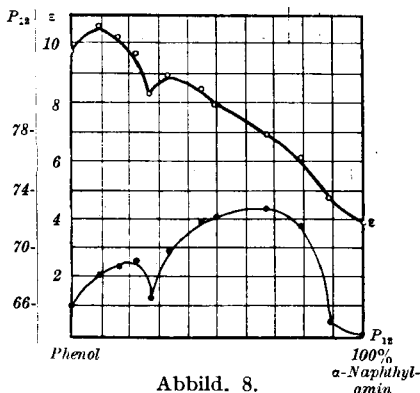
Das System Azobenzol—Trinitrophenol halten wir für ein typisches Beispiel von Dipol-Assoziation, die Polarisations-Kurve weist ein charakteristisches Maximum auf.

Im System Azobenzol—Nitrobenzol bildet die Kurve der DK. eine Gerade, die Komponenten in diesem System scheinen sich also nicht zu beeinflussen.

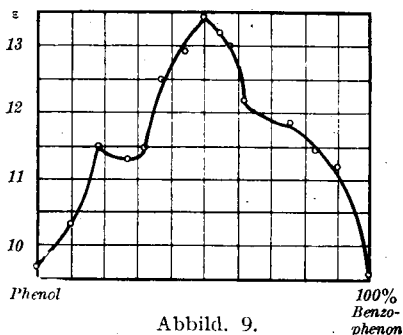
Im System Benzol—synthet. Campher wurden die Messungen nur in dem Konzentrationsbereich durchgeführt, in welchem die Komponenten mischbar sind. Die Kurve wies keinerlei charakteristische Knickpunkte auf.

Gruppe III.

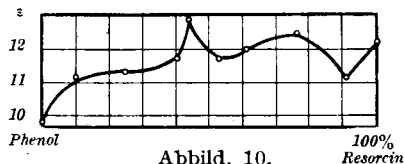
Zur dritten Gruppe gehören Systeme von Dipolsubstanzen. Die zwischenmolekularen Kräfte sind groß und führen zu Schwarmbildung, Orientierung,



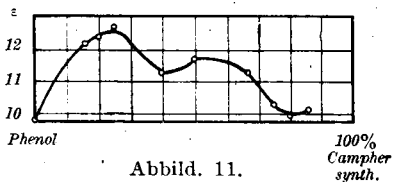
Abbild. 8.



Abbild. 9.



Abbild. 10.



Abbild. 11.

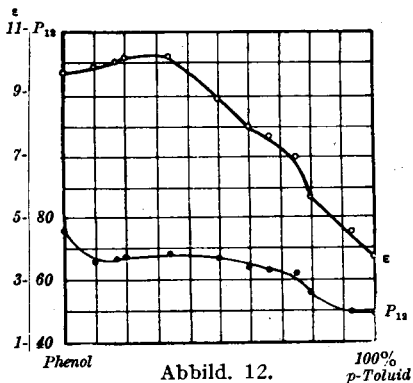
Assoziation und Molekülverbindungen. In diesen Systemen überlagern sich oft Assoziationskräfte als Wechselwirkungskräfte, die zwischen Molekülen verschiedener Art bestehen. In konzentrierteren Lösungen kompliziert sich die Diskussion insofern, als bei der Assoziation entstandene Komplexe sich überlagern und so das Moment verkleinern. Nach K. Wolf und W. Herold⁷⁾ beruht die Verkleinerung des Moments auf der Bildung von Quadrupolen. Der darauf folgende Anstieg, den man oft an den Kurven wahrnimmt, wird

⁶⁾ B. Piekara, Acta phys. polon. 6, 2 [1937].

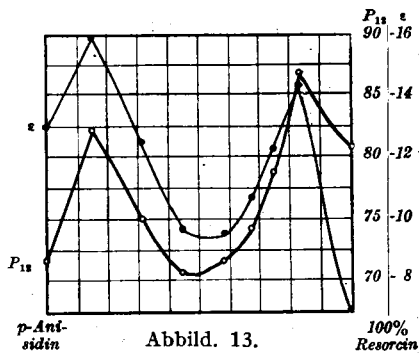
⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. 27, 58 [1934].

hervorgerufen durch Bildung von Dreierkomplexen, die ein größeres Moment haben als $\mu\sqrt{3}$. Mit wachsender Konzentration werden die Komplexe symmetrischer, und daher muß man ein immer kleineres mittleres Moment erwarten⁸⁾.

Ein sehr wichtiger Faktor, der den Verlauf der Kurven beeinflusst, ist die Temperatur. Mit wachsender Temperatur verringert sich die Orientierungspolarisation. Dadurch erfolgt Desassoziatio, derzufolge die Maxima und



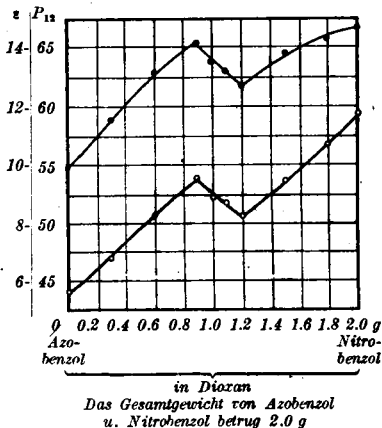
Abbild. 12.



Abbild. 13.

Minima flacher werden. Oft sind die Wechselwirkungen verschiedenster Art so groß, daß es schwer ist, das durch Übereinanderlagerung aller dieser Effekte entstandene Kurvenbild zu deuten.

Am schwierigsten ist die Entscheidung der Frage, ob ein Maximum oder Minimum im Kurvenverlauf nur auf Assoziation zurückzuführen ist, oder ob es seine Entstehung einer Verbindungsbildung verdankt. Unseres Erachtens kann man dies dadurch entscheiden, daß man prüft, ob das Maximum bzw. Minimum ganzzahligen Molekularverhältnissen beider Substanzen entspricht. O. Rhys Stowell und W. Jackson²⁾ wiesen darauf hin, daß die Knicke, Maxima oder Minima, sich nicht immer mit der Zusammensetzung der Verbindungen decken, die mittels anderer Methoden festgestellt worden war. N. Sidgwick⁹⁾ erklärt den Bindungsmechanismus der Phenole mit Aminen, indem er einen Übergang des einsamen Elektronenpaars vom Stickstoff zum Phenol-Sauerstoff annimmt. Es ist zweifelhaft, ob dieser Bindungstyp die DK beeinflusst.



Abbild. 14.

Im System Phenol- β -Naphthylamin tritt ein Knick bei einer Konzentration von 73.0 Gew.-% Phenol und 27.0 Gew.-% β -Naphthylamin auf; dies entspricht keinem ganzzahligen Mol.-Verhältnis.

⁸⁾ C. Hennings, Ztschr. physik. Chem. 28, 269 [1935].

⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. 34, 445 [1928].

Im System Phenol–Benzophenon liegt ein Maximum bei 2 Mol. Phenol und 1 Mol. Benzophenon (50 Gew.-% beider Substanzen). Dieses System wurde thermisch von Kremann und Zechner untersucht¹⁰⁾; dabei wurde eine Verbindung 1:1 gefunden. Die dielektrischen Messungen liefern also ein, abweichendes Ergebnis.

Das Zweistoffsystem Phenol–Resorcin weist einen unregelmäßigen Gang der DK auf, ähnlich wie das System Phenol–synthet. Campher, das nur begrenzt mischbar ist.

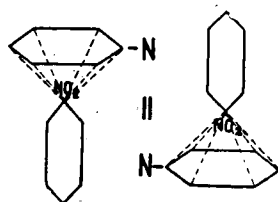
Das Maximum im System Phenol–*p*-Toluidin entspricht nicht ganzzahligen Mol.-Verhältnissen. Kremann stellte abweichend davon thermoanalytisch ein Verbindung im Mol.-Verhältnis 1:1 fest¹¹⁾.

Das System *p*-Anisidin–Resorcin weist bei 52 Gew.-% *p*-Anisidin ein Minimum auf, was einem Mol.-Verhältnis von 1:1 entsprechen könnte. Die 2 Maxima im Verlauf der Kurve entsprechen dagegen nicht ganzzahligen Verhältnissen.

Gruppe IV.

Diese Gruppe stellt ternäre Systeme dar, oder eigentlich pseudobinäre Systeme. Hier spielt das Lösungsmittel eine maßgebende Rolle. In den Systemen besteht die Möglichkeit zwischenmolekularer Kraftwirkungen zwischen Lösungsmittel und einem der gelösten Stoffe.

In den Systemen mit Dioxan beobachtet man ein Maximum bei einer Konzentration von 2 Mol. Dioxan und 1 Mol. Azobenzol. Die DK-Kurve des Systems Azobenzol–Nitrobenzol in Dioxan setzt sich aus drei Ästen zusammen. Das Maximum entspricht einer Konzentration von 2 Mol. Dioxan und 1 Mol. Azobenzol, das Minimum dagegen 2 Mol. Nitrobenzol und 1 Mol. Azobenzol. Das Minimum läßt sich durch Verbindungsbildung zwischen Nitrobenzol und Azobenzol erklären. Molekülverbindungen zwischen Nitroderivaten und Kohlenwasserstoffen sind ausführlich untersucht worden¹²⁾ ¹³⁾ ¹⁴⁾. Man schreibt die Bindung Wechselkräften zwischen der Nitrogruppe und dem Kohlenwasserstoffkern zu. Zu ähnlichen Ergebnissen



Abbild. 15.

kommt auch Briegleb auf Grund von Dipolmoment-Bestimmungen. Im Falle einer Induktionsbindung kann man nach Briegleb¹⁵⁾ das Moment der Verbindung kleiner annehmen als das beider Komponenten. Diese Annahme wurde für das System Nitrobenzol–Azobenzol bestätigt. 2 Nitrogruppen induzieren 2 Benzolringe der Azokomponente, so daß man der entstehenden Verbindung nebenstehende Formel zuschreiben kann.

Im System Azobenzol–Trinitrobenzol in Dioxan treten 2 Maxima und 2 Minima auf, aber nur ein Minimum entspricht einem ganzzahligen Mol.-Verhältnis, und zwar 2 Mol. Dioxan und 1 Mol. Azobenzol. Das System

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **39**, 807 [1918].

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **27**, 91 [1906].

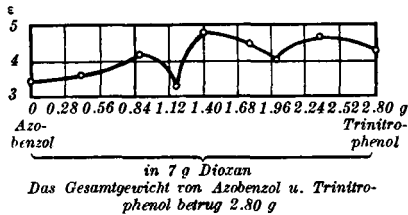
¹²⁾ G. Bruni, Chem.-Ztg. **30**, 508 [1906].

¹³⁾ R. Kuhn u. H. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 1123 [1928].

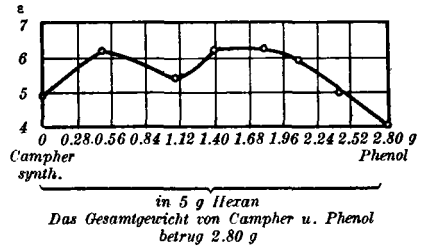
¹⁴⁾ E. Hertel, Ztschr. physik. Chem. (B) **7**, 188 [1930].

¹⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **25**, 251 [1934].

synthet. Campher und Phenol in Hexan als Lösungsmittel weist unregelmäßigen Verlauf der DK-Kurven auf, die Knicke entsprechen keinen ganzzahligen Verhältnissen.



Abbild. 16.



Abbild. 17.

Zusammenfassung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, das Verhalten organischer Stoffe in binären und pseudo-binären Systemen im elektrostatischen Felde an Hand von Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) zu untersuchen. In der Literatur befindet sich bereits experimentelles Material, das auf einen Zusammenhang zwischen Molekülverbindungs-Bildung und Änderungen der DK hinweist.

Wir untersuchten daher eine Reihe von binären Systemen, deren thermische Analyse das Auftreten von Molekülverbindungen bewies. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß eine deutliche Abhängigkeit zwischen DK und Polarisation einerseits, Molekülverbindungs-Bildung andererseits nicht besteht. Zwar wurden in einigen Fällen (z. B. Azobenzol-Benzol) charakteristische Änderungen im Verlauf der Kurve der DK festgestellt, die hinsichtlich ihrer Konzentration mit dem Auftreten einer Molekülverbindung übereinstimmen, man kann jedoch diese Übereinstimmung nicht verallgemeinern. In den Untersuchungen wurde außerdem ein Einfluß des elektrischen Feldes des Kondensators festgestellt, wobei Polarisation der Moleküle stattfindet.

233. Yasuhiko Asahina und Tutomu Momose: Zur Kenntnis der Chinole, I. Mittel.: Über das Hyposantonyl-chinol und das Tetralin-chinol.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 28. Mai 1938.)

Aus den Ergebnissen der an isolierter Regenwurm-Muskulatur ausgeführten Versuche kam Trendelenburg¹⁾ zu dem Schluß, daß die therapeutische Brauchbarkeit des Santonins nicht auf einer wurmtötenden Wirkung, sondern auf einer starken Erregung der Wurm-Muskulatur beruht. Diese spezifische Santonin-Wirkung soll nach Trendelenburg mit dem Lactoncharakter desselben stehen und fallen. Dementgegen haben Cains und Mhaskar²⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die wurmtreibende Wirkung des Santonins nicht auf die Lacton- sondern auf die Ketogruppe zurückzuführen ist. Wie Falck, Schroeder, Coppola und Lo Monaco erwähnt haben³⁾, und wie auch wir uns überzeugen konnten, bleiben die in Bunge-scher Lösung aufbewahrten Ascariden in Gegenwart von fein verteiltem Santonin längere Zeit lebend. Dagegen befindet sich im Harn des santonin-vergifteten Hundes neben unwirksamem α -Oxy-santonin⁴⁾ ein amorphes

¹⁾ Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **79**, 190 [1916].
²⁾ Indian Journ. med. Res. **11**, 371 [1923].
³⁾ Zitiert bei 1).
⁴⁾ B. **70**, 812 [1937].