

in Xylol sich beim Kochen beträchtlich aufhellt. (Deutung s. theor. Teil.) Man erhält daraus kleinere, hellere Krystalle, die bei 357—358° schmelzen (unkorr., evak. Röhrchen) Ch. Marschalk findet 369—370° (korr.?). Konz. Schwefelsäure löst langsam grün, Maleinsäureanhydrid in Xylol entfärbt sofort.

4.987 mg Sbst.: 17.215 mg CO₂, 2.560 mg H₂O.

C₂₆H₁₈ (330.14). Ber. C 94.50, H 5.50. Gef. C 94.15, H 5.75.

Hexacen VII.

Dihydrohexacen wird in einem Porzellan-Schiffchen mit reichlich Kupferpulver überschichtet und im Vak. im CO₂-Strom bei 300—320° sublimiert. Zuerst zeigt sich ein schwacher, gelber Anflug von Dihydrohexacen, sodann in tiefgrünen Krystallen das Hexacen, daß in größeren derben Krystallen fast schwarz mit stahlblauem Oberflächenreflex erscheint. Zur Reinigung kann es nochmals sublimiert werden. Bei hoher Temperatur zersetzt es sich ohne zu schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst langsam grün. In organischen Lösungsmitteln ist Hexacen sehr schwer löslich. Die grünen Lösungen sind äußerst empfindlich gegen Licht und Luft, auch Maleinsäureanhydrid entfärbt sofort.

3.975 mg Sbst.: 13.805 mg CO₂, 1.830 mg H₂O.

C₂₆H₁₆ (328.13). Ber. C 95.08, H 4.92. Gef. C 94.72, H 5.15.

304. Theodor Schoon: Zur Stabilität polymorpher Formen normaler langkettiger Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate,

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 14. Juli 1939.)

Bei den *n*-Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten treten Polymorphieerscheinungen in hohem Maße auf¹⁾. Vor einiger Zeit schlug der Verfasser²⁾ auf Grund einer größeren Zahl von Strukturuntersuchungen in dieser Stoffklasse, die mit Elektronenbeugung durchgeführt wurden, eine Systematik vor, nach der mögliche Krystallformen für Substanzen mit gestreckten langen Ketten als Bausteine durch einfache Translation der Kettenachse aus einer rhombischen Grundform abgeleitet werden konnten. Die so berechneten Strukturen wurden zum Teil auch gefunden. Da Angaben über die Stabilität der einzelnen Formen nicht gemacht werden konnten, wurde die Tatsache, daß keine der wirklich auftretenden Modifikationen im System der möglichen Formen fehlte, als Bestätigung der Gedankengänge aufgefaßt. Eine in der letzten Zeit von Germer und Storks³⁾ gefundene neue Form der Stearin-

¹⁾ S. z. B. C. Weygand: Ztschr. ges. Naturwiss., Naturphilos., Gesch. Naturwiss. Med. **1**, 322 [1935/36]; Dupré La Tour, Le polymorphisme des acides gras [Paris, Hermann et Cie, 1936]; De Boer, Nature **119**, 50, 635 [1927]; S. H. Piper u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London **127**, 2194 [1925]; **129**, 2310 [1926]; Proceed. Roy. Soc. [London] A, **126**, 214 [1930]; Biochem. Journ. **25**, 2072 [1931]; E. Ott u. Mitarbb., Journ. phys. Chem. **257** [1933]; Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4396, 4404 [1933]; Journ. chem. Physics **2**, 231 [1934]; P. A. Thiessen u. J. Stauff, Ztschr. physik. Chem. (A) **176**, 397 [1936]; P. A. Thiessen u. Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. (B) **36**, 216 [1937].

²⁾ Th. Schoon, Ztschr. physik. Chem. **39**, 385 [1938].

³⁾ L. H. Germer u. K. H. Storks, Journ. chem. Physics **6**, 280 [1938].

säure ist in der Tat nun ebenfalls in dem berechneten System angegeben. Andererseits standen einige früher geäußerte Vorstellungen in einem gewissen Gegensatz zu den Feststellungen Müllers⁴⁾ über die Struktur der Paraffine nahe am Schmelzpunkt. Eine Nachprüfung der Umwandlungserscheinungen für das Paraffin $C_{30}H_{62}$, die jetzt durchgeführt wurde, bestätigt jedoch diese Befunde Müllers und vervollständigt außerdem den Gesamtüberblick über die Polymorphieerscheinungen in der vorliegenden Substanzklasse weitgehend.

1) Die Systematik.

Ganz kurz soll an dieser Stelle noch einmal die Grundlage der Systematik und das Schema der möglichen Gitterformen skizziert werden. Aus der Tatsache, daß bei allen bisher untersuchten Strukturen langkettiger aliphatischer Kohlenstoffverbindungen die Beziehung a. b. $\sin \beta = 37 \text{ \AA}^2$ ziemlich genau gilt, folgt, daß die Entfernung der Kettenachsen im Krystall nahezu bei allen möglichen Formen die gleiche bleibt. Eine Änderung der Krystallstruktur kann dann entweder durch Verschiebung der Ketten bei festgehaltener Kettenachse eintreten oder durch Rotation um diese Achse. Rotation soll zunächst ausgeschlossen werden. Aus einer bekannten Form müssen dann weitere Formen durch Translation der Ketten längs der Achsen hervorgehen. Die freie Energie eines solchen Systems muß für alle Krystallformen, in denen das Kettensystem stabil oder metastabil existenzfähig ist, ein Minimum aufweisen. Wenn der Abstand von einer bestimmten Atomgruppe in einer beliebig gewählten Kette zu seinem Nachbarn in den angrenzenden Ketten einen Minimalwert einhält, wird sich auch die freie Energie in einem Minimum befinden. Dieses bedeutet, daß aus einer bekannten Form eine weitere mögliche Form durch Verschiebung der Ketten innerhalb der Achsen um ein oder mehrere Kettengliedentfernungen hervorgehen kann. Der Abstand der Kettenglieder ist für die n -Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate identisch mit dem Abstand zweier CH_2 -Gruppen: $CH_2-CH_2 = 1.27 \text{ \AA}$. Betrachten wir zunächst die n -Paraffine. Die einfachste Struktur, welche bei diesen auftritt, ist rhombisch. Die Lage der Kettenachsen ist dabei festgelegt durch die ungefähren Gitterdimensionen $a_0 = 5.0 \text{ \AA}$; $b_0 = 7.5 \text{ \AA}$. Verschiebt man in diesem rhombischen Elementarkörper die Ketten in den Ebenen senkrecht zur Achse a_0 um ganze Vielfache des CH_2-CH_2 -Abstandes, erhält man monokline Elementarzellen, deren Dimensionen aus denen der rhombischen Zelle durch die Transformationsgleichungen hervorgehen (s. Abbild. 1).

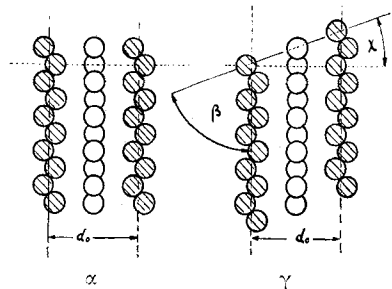
$$a_j = \frac{a_0}{\sin \beta_j}; \quad b_j = b_0; \quad \text{tg} (90^\circ - \beta_j) = \frac{n \cdot 1.27}{a_0}.$$

Wählt man die Ebenen senkrecht zur b_0 -Achse als Gleitebenen, entstehen gleichfalls monokline Formen mit

$$a_j = \frac{b_0}{\sin \beta_j}; \quad b_j = a_0; \quad \text{tg} (90^\circ - \beta_j) = \frac{n \cdot 1.27}{b_0}.$$

⁴⁾ A. Müller, *Proceed. Roy. Soc. [London]* **138**, 524 [1932].

n gibt dabei die Anzahl der Kettenglieder an, um die verschoben wird; der Wert 1.27 hat noch gewisse Fehlergrenzen, z. B. nimmt Müller für den $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -Abstand 1.28 Å an. Da die rhombische Grundzelle raumzentriert ist, können nur gerade Werte von n die Bedingung erfüllen, daß nach der Translation alle Kettenbausteine wieder auf Plätze fallen, die auch vor der Verschiebung besetzt waren — eine zusätzliche Drehung um 180° soll dabei zugelassen sein. Es ist jedoch möglich, daß eine Zusatzbedingung (u. U. die Einfügung einer Endgruppe) diese Lagen mit ungeradem n , welche für unbelastete Ketten als unwahrscheinlich bezeichnet werden können, da sie einen höheren Absolutwert der freien Energie haben müssen, stabilisiert. In den folgenden Tafeln sollen deshalb gerade und ungerade Werte von n zugelassen sein.



Abbild. 1. Entstehen einer monoklinen Modifikation aus einer rhombischen Form durch Translation der Ketten in Richtung der Achsen. α : Grundform.

γ : Monokline Form, $n = 2$

$$a_n = \frac{d_0}{\sin \beta} = \frac{d_0}{\cos \gamma}; \quad \text{tg}(90^\circ - \beta) = \frac{n \cdot 1.27}{d_0}$$

Tafel 1.

	a	b	β
α	4.97	7.47	90°
β_1	5.14	7.47	$75^\circ 15'$
γ_1	5.58	7.47	$62^\circ 58'$
δ_1	6.26	7.47	$52^\circ 30'$
ε_1	7.11	7.47	$44^\circ 20'$
β_2	7.58	4.97	$80^\circ 19'$
γ_2	7.88	4.97	$71^\circ 13'$
δ_2	8.38	4.97	$62^\circ 57'$
ε_2	9.04	4.97	$55^\circ 50'$

Außer der rhombischen α -Form ist nur bei Paraffin $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ eine monokline Form, die der γ_1 -Form ($n=2$) entspricht, genau bekannt. Nach Messungen A. Müllers⁵⁾ muß bei Paraffinen mit kürzeren Ketten noch eine weitere Form auftreten, die nach Abschätzungen von Schoon einen Winkel $\beta = 68^\circ$ haben muß. Man kann dabei an die γ_2 -Form denken. Die formal gleiche Behandlung führt bei der Stearinsäure zu einem ähnlichen System.

Tafel 2.

	a	b	β
α	7.94	7.58	90°
β_1	5.11		$75^\circ 7'$
γ_1	5.56		$62^\circ 48'$
δ_1	6.24		$52^\circ 23'$
ε_1	7.08		$44^\circ 12'$
β_2	7.68	4.94	$80^\circ 30'$
γ_2	7.97		$70^\circ 57'$
δ_2	8.48		$63^\circ 21'$
ε_2	9.12		$56^\circ 11'$
ζ_2	9.95		$49^\circ 34'$

⁵⁾ A. Müller, Proceed. Roy. Soc. [London] **127**, 421 [1930].

Bekannt sind bis jetzt für die Stearinsäure 3 Formen.

$$\gamma_1: a = 5.56 \text{ \AA}; b = 7.43 \text{ \AA}; \beta = 63^\circ$$

$$\gamma_2: a = 8.27 \text{ \AA}; b = 4.96 \text{ \AA}; \beta = 70^\circ$$

$$\epsilon_2: a = 9.38 \text{ \AA}; b = 4.97 \text{ \AA}; \beta = 53^\circ$$

Das sind also 2 Formen mit $n = 2$ und eine mit $n = 4$. Für andere Derivate der Kohlenwasserstoffe erhält man sehr ähnliche Ergebnisse, z. B. für aliphatische n -Alkohole und die Dicarbonsäuren. Bisher ist es jedoch noch völlig offen, welche von diesen schematisch möglichen Strukturen auch thermodynamisch stabil sind. Speziell im Fall des Paraffins $C_{30}H_{62}$ wiesen auch Kohlhaas und Soremba⁶⁾ darauf hin, daß die Zusammenhänge zwischen der rhombischen α -Modifikation und der γ_1 -Form noch wenig geklärt sind. Hinzu kam, daß Müller⁷⁾ aus Symmetrieüberlegungen für die Paraffine mit gerader Anzahl C-Atome im Molekül eine monokline Struktur gefordert hatte. Kohlhaas hatte erwogen, ob nicht doch die rhombische Form auch bei $C_{30}H_{62}$ (also einem Paraffin mit gerader Anzahl C-Atome) die stabilere Form sei, und die Gültigkeit der Müllerschen Regel war somit in Frage gestellt. Es erschien darum notwendig, zur Klärung dieser Fragen die Stabilitätsverhältnisse der beiden Formen zu untersuchen. Dazu wurden die Umwandlungen beider Modifikatoinen des Paraffins $C_{30}H_{62}$ mittels Müller-Spektrogrammen studiert.

2) Der Umwandlungsmechanismus für Paraffin $C_{30}H_{62}$. α - und γ_1 -Form.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem einfachen heizbaren Objektträger in einem Seemannschen Bragg-Spektrographen unter Verwendung einer Cu-Antikathode durchgeführt. Die Krystalle wurden mit wenig Wasser-glas auf ein Steinsalzplättchen aufgeklebt. Die Cu-K-Linien und die Br-Absorptionskante in Reflektion von Steinsalz dienten als Bezugssystem.

Die Schmelzpunkte und die Umwandlungstemperaturen (U.-T.) wurden in einem einfachen Heitzisch unter dem Mikroskop bestimmt. Die Genauigkeit der Angaben dürfte $\pm 1^\circ$ betragen.

Tafel 4.

Modifikation	U.-T.	Schmp.
α -Form	60°	67°
γ_1 -Form	60°	66°

Abbild. 2 zeigt die erhaltenen Müller-Spektrogramme vor dem Erhitzen bei etwa 63—64° C und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur, Tafel 5 enthält die gemessenen langen Netzebenenabstände.

Tafel 5.

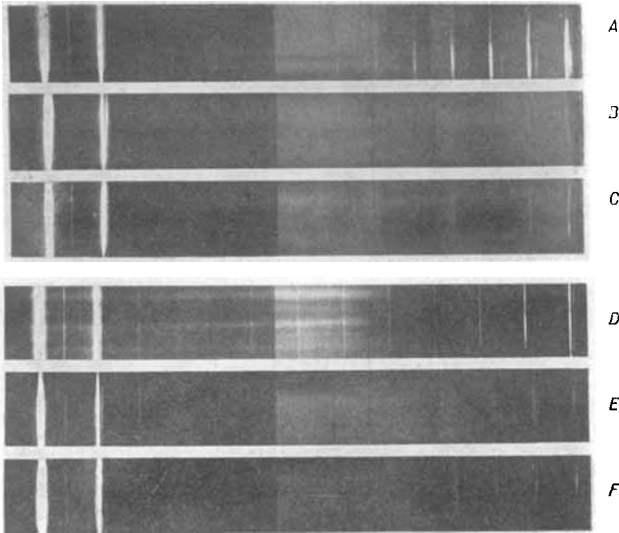
Modifikation	T = 20°	T = 64°	T = 20° *)
α -Form (d in Å)	39.94	39.99	39.95
γ_1 -Form (d in Å)	35.20	40.01	39.94

*) Nach dem Abkühlen von 64° C.

⁶⁾ R. Kohlhaas u. K. H. Soremba, Ztschr. Kristallogr. [A] **100**, 47 [1938].

⁷⁾ A. Müller, Proceed. Roy. Soc. [London] A **120**, 437 [1928].

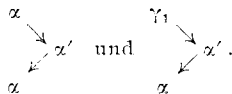
Es ergibt sich also folgendes: Die γ_1 -Form geht oberhalb der Umwandlungstemperatur in eine Modifikation über, deren großer Netzebenenabstand nahezu der gleiche ist, wie derjenige der α -Form. Die α -Form verändert sich nicht auffällig. Allerdings erscheinen die Röntgenreflexe bei Temperaturen



Abbild. 2. Müller-Spektrogramme. Cu-K-Strahlung auf NaCl-Unterlage.

- A. α -Form, 20°.
- B. α -Form, 64° (α' -Form).
- C. α -Form, nach Wiederabkühlen auf 20°.
- D. γ_1 -Form, 20°.
- E. γ_1 -Form, 64° (α' -Form).
- F. γ_1 -Form, nach Wiederabkühlen auf 20° (α -Form).

oberhalb der Umwandlung etwas verwaschen, dazu treten nur noch drei Ordnungen auf. Nach dem Abkühlen geht das Präparat, welches vor dem Erhitzen der γ_1 -Form angehörte, in die α -Form über, während die Interferenzen der α -Form nach dem Abkühlen unverändert wieder erscheinen. Wir wollen die Form oberhalb der Umwandlungstemperatur mit α' bezeichnen, dann wird der Umwandlungsverlauf beschrieben durch:



Die rhombische Form ist danach die stabilere Modifikation, und die Müllersche Regel trifft auf das Paraffin $C_{30}H_{62}$ nicht zu. Ob die γ_1 -Form total instabil ist oder ob sie bei viel niedrigeren Temperaturen stabil wird und eine Umwandlung nur wegen der Sperrigkeit der Moleküle im Gitter nicht eintritt, läßt sich experimentell nicht entscheiden.

3) Diskussion der Hochtemperatur-Form.

Die in der früheren Mitteilung geäußerte Vermutung, daß sich oberhalb der Umwandlungstemperatur monokline Formen bilden könnten, die sich auf die überraschende Übereinstimmung der von Müller gemessenen Werte für a und b der Hochtemperatur-Form mit den im Schema berechneten a - und b -Werten für die γ_2 - und δ_2 -Formen stützte, kann also nicht aufrechterhalten werden. Der Befund von Müller, daß die α' -Form hexagonal sei, kann nach den jetzigen Ergebnissen nur bestätigt werden. Die α' -Form ist demnach im Schema nicht enthalten. Es muß jedoch daran erinnert werden, daß bei der Aufstellung des Schemas Rotation der Ketten ausgeschlossen wurde. Alle Formen, die durch teilweise oder durch freie Rotation der Ketten

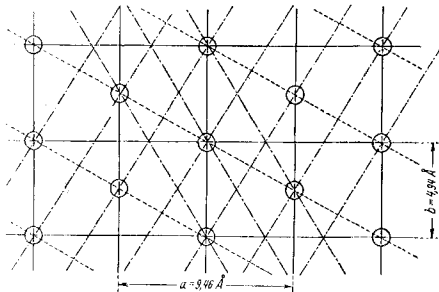


Abbildung. 3. Atomanordnung in der Blättchen-ebene (001) der ϵ_2 -Form von Stearinsäure.

um die ursprünglichen Kettenachsen hervorgehen, müssen eine starke Dichteänderung gegenüber der Grundform aufweisen. Da der Querschnitt der Zickzackketten länglich ist, würde die Form, welche durch freie Rotation der Molekeln charakterisiert ist, eine hexagonal dichteste Cylinderpackung sein. Der Durchmesser der Cylinder entspricht etwa der größten Ausdehnung der Zickzack-Ketten. Im einzelnen werden diese Überlegungen bereits von Müller diskutiert. In diesem Falle wird jedoch die Beziehung $a \cdot b \cdot \sin \beta = 37 \text{ \AA}^2$ nicht mehr erfüllt sein, die als Voraussetzung für die Ableitung des Schemas möglicher Formen diente. Die hexagonale Elementarzelle der Paraffine, die durch Rotation entstehen dürfte, hat ungefähr die Abmessungen $a = 4.6 \text{ \AA}$, $b = 1.28 \cdot n + 1.5 \text{ \AA}$ durch hinzutretende Translation längs der Kettenachsen könnten auch monokline Formen entstehen, welche sich in gleicher Weise aus der Hochtemperaturform α' ableiten lassen, wie die Modifikationen des Schemas aus der α -Form. Die Stabilität der einzelnen betrachteten Formen muß noch abgeschätzt werden.

Bereits oben wurde ausgeführt, daß diejenigen Formen, die durch Verschiebung um ungerade Vielfache eines $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -Abstandes aus der Grundform entstehen, bezüglich des Absolutwertes der freien Energie nicht mehr annähernd der Grundform gleichwertig sein können. Die Formen β_1 , β_2 , δ_1 , δ_2 usw. werden also, wenn sie auftreten sollten, weniger stabil sein als die Formen γ_1 , γ_2 , ϵ_1 , ϵ_2 usw. In der Tat gehören alle aufgefundenen Formen der letzteren Gruppe an. Bei den Paraffinen speziell ist unter normalen Bedingungen jedoch nur die α -Form als wirklich stabil zu bezeichnen. Alle anderen Modifikationen — bis auf die hexagonale Hochtemperaturform — sind metastabil.

4) Die Stabilität der Modifikationen für die Fettsäuren, am Beispiel der Stearinsäure.

Die Umwandlungen der Stearinsäure sind genau bekannt⁸⁾. Die Tatsache, daß die Umwandlung γ_1 nach ϵ_2 praktisch nicht reversibel ist, läßt zwar nicht sicher schließen, daß die γ_1 -Form nur metastabil ist, wenn auch

⁸⁾ P. A. Thiessen u. C. Stüber, B. 71, 2103 [1938].

dafür eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht. Die γ_2 -Form ist nur in molekularen Schichten einmal gefunden worden, so daß sie keinesfalls als stabil betrachtet werden kann.

Einige Überlegungen über die freie Energie der beiden Formen γ_1 und ε_2 lassen nun vielleicht etwas weitergehende Aussagen zu. Betrachtet man die Atomanordnung in den (001)-Ebenen der Stearinsäure ε_2 (Abbild. 3), so kann man feststellen, daß diese annähernd hexagonale Symmetrie besitzt. Betrachten wir den Gesamtkrystall, so ergibt sich, daß bei dieser und nur bei dieser Form die als Störstellen in das aus gleichmäßigen Ketten aufgebaute Kohlenwasserstoffgitter eingefügten COOH-Gruppen eine hexagonale Flächengitterordnung einnehmen. Die Ordnung im Gesamtkrystall hat also bei den Fettsäuren für die ε_2 -Form ein Maximum, womit zwangsläufig ein Minimum der freien Energie verbunden ist. Die absolute Stabilität der ε_2 -Form ist damit zumindest sehr wahrscheinlich gemacht.

Zusammenfassung.

Die relative Stabilität der beiden bekannten Formen für das Paraffin $C_{30}H_{62}$ wird durch röntgenographische Untersuchung des Umwandlungsmechanismus festgestellt, und zwar ist die rhombische Form der Paraffine die praktisch stabile Modifikation. Einfache Überlegungen ergeben, daß die monokline Hochtemperatur-Form der Stearinsäure (ε_2 -Form) mit hoher Wahrscheinlichkeit total stabil ist, da sich in dieser Krystallform die Bausteine in einem absoluten Minimum der freien Energie befinden müssen.

Der Verfasser hat Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen für sein dauerndes freundliches Interesse, seine wertvolle Unterstützung dieser Arbeit zu danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Unterstützung mit apparativen Hilfsmitteln.

305. Walther Borsche und Helmut Schmidt: Synthesen nach Friedel-Crafts mit Tricarballysäurechlorid und α -Phenyl-tricarballysäurechlorid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. September 1939.)

Nach einer Beobachtung von Auger, die Borsche und Kühn vor einigen Jahren weiter ausgebaut haben, reagiert Succinylchlorid bei Synthesen nach Friedel-Crafts überwiegend in der unsymmetrischen Form (I) und liefert neben wenig 1.4-Diketonen vor allem γ,γ -Diaryl- γ -butyro-lactone (II)¹⁾:



Wenn sich Tricarballysäurechlorid, das als Chlorid einer durch $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ substituierten Bernsteinsäure aufgefaßt werden kann, ebenso verhielt (III), mußten aus ihm unter den gleichen Bedingungen „Phenacyl-derivate“ dieser Butyrolactone (IV) entstehen.

¹⁾ Auger, B. **21** R, 610 [1888]; Borsche, A. **526**, 1 [1936].