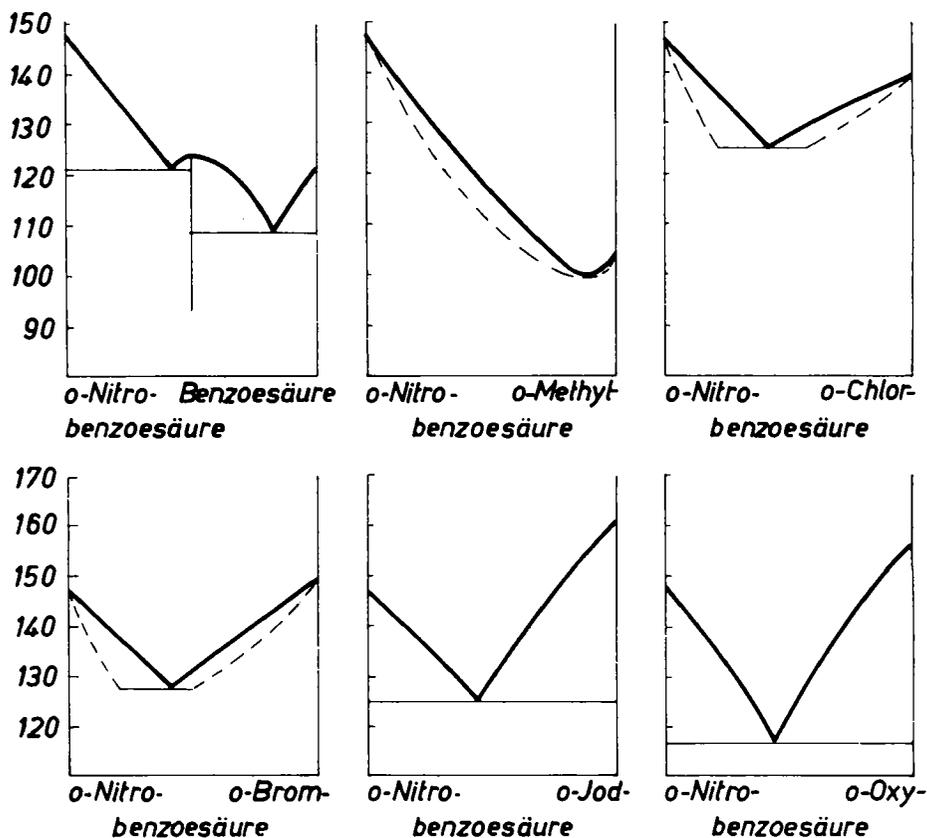


67. Hans Lettré: Zur Isomorphie organischer Verbindungen.
V. Mittel.*): Nitrobenzoesäuren und substituierte Benzoesäuren.

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

(Eingegangen am 14. März 1940.)

Bei der Bearbeitung der isomorphen Vertretbarkeit verschiedener Substituenten in organischen Verbindungen haben wir in erster Linie solche untersucht, die durch den Grimmschen Hydrivverschiebungssatz zusammengefaßt sind. Die Zahl der zu untersuchenden Substituenten läßt sich beliebig erweitern, wenn man solche Radikale heranzieht, die sich durch ihre Einwertigkeit den bisher behandelten (Halogene, Methyl- und Hydroxyl-Gruppe) unmittelbar anschließen. In dieser Mitteilung wird über einige Er-



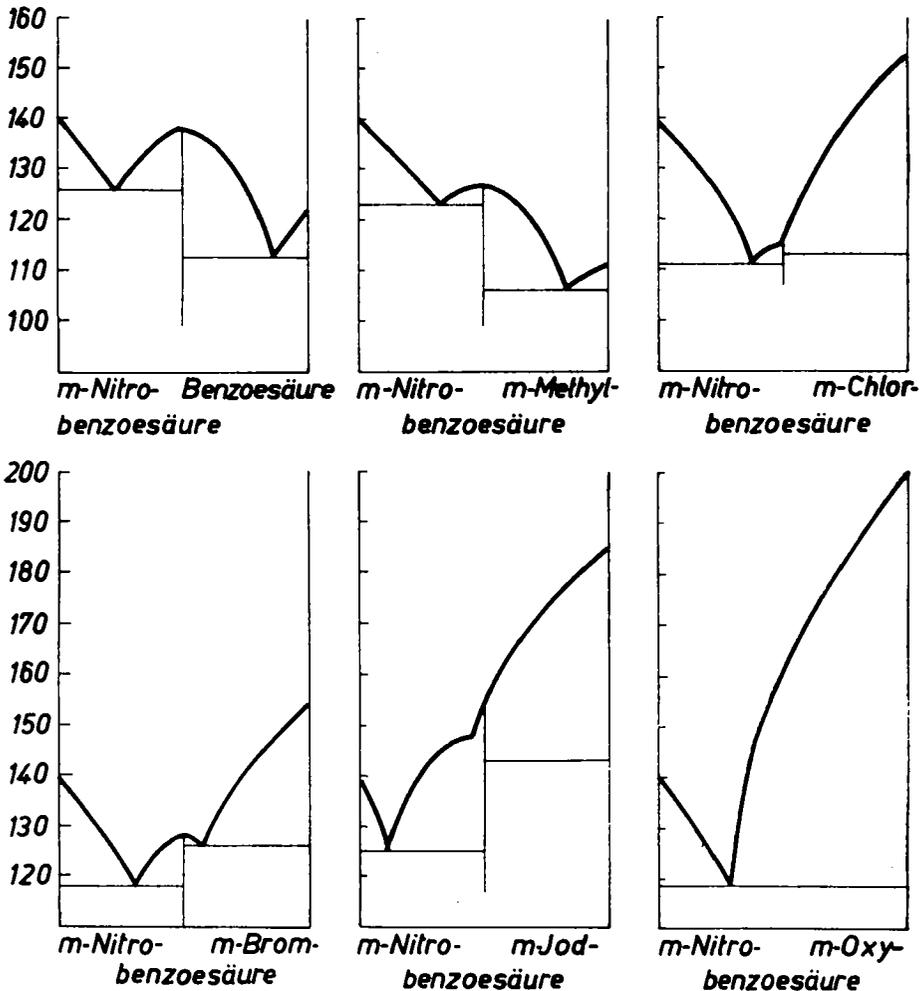
Abbild. 1. Schmelzpunktsdiagramme.

gebnisse berichtet, die bei der Aufnahme der Schmelzpunktsdiagramme der drei isomeren Nitrobenzoesäuren mit Benzoesäure und mit anderen substituierten Benzoesäuren erhalten wurden.

In Abbild. 1 sind die Diagramme zwischen *o*-Nitrobenzoesäure und Benzoesäure und *o*-Methyl-, *o*-Chlor-, *o*-Brom-, *o*-Jod- und *o*-Oxybenzoesäure

*) B. 71, 1226, 416 [1938]; B. 70, 1410 [1937]; B. 69, 1152 [1936].

dargestellt. Die *o*-Nitrobenzoesäure zeigt gegen die *o*-Oxy- und *o*-Jodbenzoesäure ein Eutektikum, mit *o*-Brom- und *o*-Chlorbenzoesäure teilweise Mischbarkeit und mit *o*-Methylbenzoesäure völlige Mischbarkeit. Mit Benzoesäure schließlich bildet sie eine Molekülverbindung 1:1. Dieses vielseitige Verhalten der *o*-Nitrobenzoesäure ist sehr überraschend, besonders der Befund der teilweisen und völligen Mischbarkeit mit den Chlor-, Brom- und Methylderivaten.

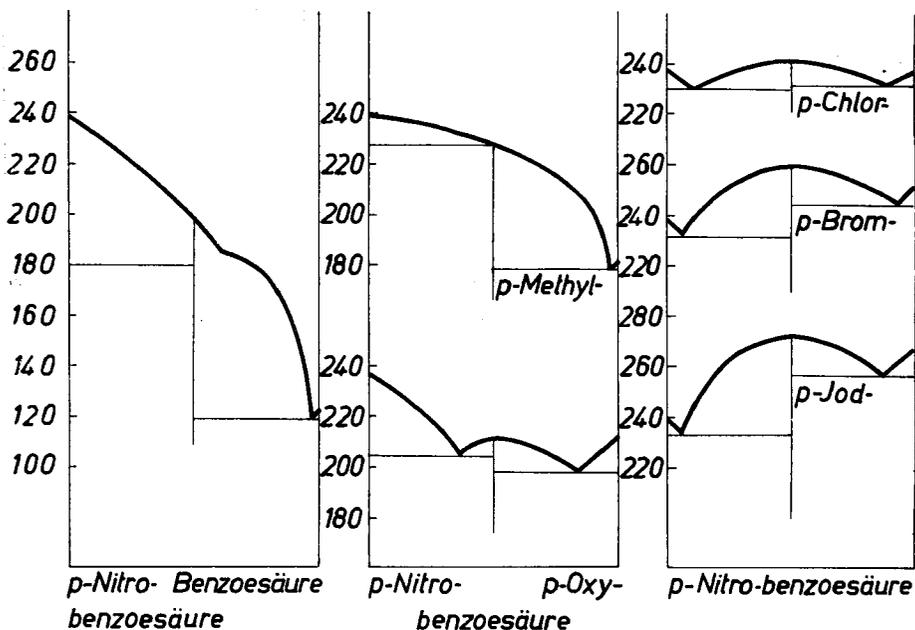


Abbild. 2. Schmelzpunktsdiagramme.

Wie die Untersuchung der analogen *m*- und *p*-Derivate zeigt, berechtigt dieser Befund jedoch nicht zu der Aussage, daß diese Substituenten allgemein mit der Nitrogruppe isomorph vertretbar seien. Es handelt sich um ein besonderes Verhalten der *o*-Derivate. In Abbild. 2 sind die Ergebnisse der Untersuchung der *m*-Nitrobenzoesäure gegen Benzoesäure und die *m*-substituierten Benzoesäuren angegeben. Außer mit *m*-Oxybenzoesäure tritt stets eine Verbindung

1:1 auf. Die Verbindung *m*-Nitrobenzoesäure-Benzoesäure ist schon von Bakunin und Angrisani¹⁾ beschrieben worden. Bei den *p*-Derivaten tritt in allen Fällen eine Verbindung 1:1 auf (Abbild. 3). Bei den *m*- und *p*-Nitrobenzoesäuren tritt die Verbindungsbildung gegenüber der Mischkrystallbildung stark in den Vordergrund.

Es wurden noch einige Versuche über die Abhängigkeit der Verbindungsbildung durchgeführt. In der Tafel sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die *o*-Nitrobenzoesäure bildet auch mit *m*- und *p*-substituierten Säuren Molekülverbindungen, ebenso die *m*-Nitrobenzoesäure mit *o*- und *p*-substituierten Benzoesäuren. Die Notwendigkeit der Nitrogruppe für die Ver-



Abbild. 3. Schmelzpunktsdiagramme.

bindungsbildung ergibt sich aus der Tatsache, daß bei insgesamt 64 Kombinationen von Benzoesäure und solchen substituierten Benzoesäuren, die keine Nitrogruppe tragen, niemals eine Molekülverbindung beobachtet wurde*). Daneben spielt aber auch die Carboxylgruppe eine Rolle. Verestert man die Carboxylgruppen der Benzoesäure und der Nitrobenzoesäuren, so tritt zwischen den Estern keine Verbindung mehr auf. In Abbild. 4 sind die Schmelzpunktsdiagramme des Benzoesäurephenylesters gegen *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoesäurephenylester dargestellt; in allen drei Fällen tritt nur ein Eutektikum auf. Sowohl Nitro- als auch Carboxyl-Gruppe spielen also für die Verbindungsbildung eine Rolle. Von Kendall²⁾ wurde bei der Untersuchung der Verbindungsbildung von Mono-, Di- und Trichloressigsäure mit organischen Säuren die Hypothese aufgestellt, daß besonders Verbindungen zwischen starken

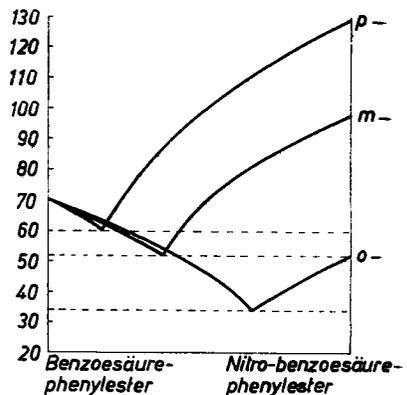
¹⁾ Gazz. chim. Ital. 45, I, 199 [1915].

²⁾ C. 1914 II, 989.

Tafel.

	<i>o</i> -Nitrobenzoesäure	<i>m</i> -Nitrobenzoesäure	<i>p</i> -Nitrobenzoesäure
Benzoessäure	Verb. 1 : 1	Verb. 1 : 1	Verb. 1 : 1
<i>o</i> -Methyl	Mischkr.	Verb. 1 : 1	
<i>m</i> -Methyl	Verb. 1 : 1	Verb. 1 : 1	
<i>p</i> -Methyl	Verb. 1 : 1	Verb. 1 : 1	Verb. 1 : 1
<i>o</i> -Chlor	Mischkr.	Verb. 1 : 1	
<i>m</i> -Chlor	Verb. 1 : 1	Verb. 1 : 1	
<i>p</i> -Chlor			Verb. 1 : 1
<i>o</i> -Brom	Mischkr.	Verb. 1 : 1	
<i>m</i> -Brom		Verb. 1 : 1	
<i>p</i> -Brom			Verb. 1 : 1
<i>o</i> -Jod	Eutektikum	Eutektikum	
<i>m</i> -Jod		Verb. 1 : 1	
<i>p</i> -Jod			Verb. 1 : 1
<i>o</i> -Oxy	Eutektikum	Eutektikum	
<i>m</i> -Oxy		Eutektikum	
<i>p</i> -Oxy		Verb. 1 : 1	Verb. 1 : 1
<i>o</i> -Nitro- ³⁾	identisch	Eutektikum	Eutektikum
<i>m</i> -Nitro- ³⁾	Eutektikum	identisch	Eutektikum
<i>p</i> -Nitro- ³⁾	Eutektikum	Eutektikum	identisch
benzoesäure			

und schwachen Säuren gebildet werden. Diese Vermutung findet in der Zunahme der Verbindungsbildung zur Trichloressigsäure hin ihre Stütze. Pfeiffer⁴⁾ sieht das Versuchsmaterial als nicht ausreichend für diese Schlußfolgerung an. Auch die hier beschriebenen Befunde fügen sich dieser Hypothese nicht ein. Bezogen auf Benzoessäure = 1 ist die relative Säurestärke der *o*-Nitrobenzoesäure 92, die der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure liegt zwischen 5 und 6. Die schwächeren *m*- und *p*-Säuren bilden ebenso wie die stärkere *o*-Säure Molekülverbindungen, während etwa *o*-Chlorbenzoesäure mit einer relativen Säurestärke von 20 in allen bisher untersuchten Fällen keine Molekülverbindung bildet. Zum Verständnis der vorliegenden Verhältnisse ist eine genauere Analyse der zwischenmolekularen Kräfte notwendig. Polarität, sterische und kristallographische Faktoren geben in ihrer Interferenz das beschriebene Bild, dem eine einfache Deutung der Abhängigkeit von der Konstitution nicht zu geben ist.



Abbild. 4. Schmelzpunktsdiagramme.

An der Durchführung der Arbeit haben sich die Hrn. P. Lehmann und M. Stier und Fräulein A. v. Wiedebach-Nostitz beteiligt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine finanzielle Unterstützung der Arbeit.

³⁾ Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 17, 329, 355 [1898]; 18, 267 [1899]; 33, 1 [1914]. ⁴⁾ Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1927.

Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme der Schmelzpunktdiagramme erfolgte in der früher angegebenen Weise*). In Abbild. 1—3 ist die Zusammensetzung in Mol-%, in Abbild. 4 in Gewichtsprozenten angegeben.

o-Nitrobenzoesäure, *m*-Methylbenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *o*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	106	106	106	106		95	95	95	95	—
Schmp.	147	141	134	128	121	113	102	99	97	103	111

o-Nitrobenzoesäure, *p*-Methylbenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *o*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	128	128	128	128		133	133	133	133	—
Schmp.	147	142	136	128	132	137	151	161	170	177	184

o-Nitrobenzoesäure, *m*-Chlorbenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *o*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	130	130	130	130		134	134	134	134	—
Schmp.	147	141	135	131	134	136	135	136	141	147	153

m-Nitrobenzoesäure, *o*-Methylbenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *m*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	121	121	121	121		98	98	98	98	—
Schmp.	139	135	127	127	131	133	131	128	122	105	104

m-Nitrobenzoesäure, *p*-Methylbenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *m*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	128	128	128	128		150	150	150	150	—
Schmp.	139	132	141	149	153	155	153	152	164	174	183

m-Nitrobenzoesäure, *o*-Chlorbenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *m*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	120	120	120	120		124	124	124	124	—
Schmp.	139	133	121	127	130	131	130	128	126	134	139

m-Nitrobenzoesäure, *o*-Brombenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *m*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	117	117	117	117		121	121	121	121	—
Schmp.	139	133	125	118	121	123	123	129	135	141	148

m-Nitrobenzoesäure, *o*-Jodbenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *m*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	116	115	115	115	115	115	116	115	116	—
Schmp.	139	133	126	118	121	130	139	146	152	158	162

m-Nitrobenzoesäure, *o*-Oxybenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *m*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	112	112	112	112	112	112	112	112	112	—
Schmp.	139	134	128	121	113	120	130	138	145	151	157

m-Nitrobenzoesäure, *p*-Oxybenzoesäure. Zusammensetzung in Mol-% *m*-Nitrobenzoesäure.

Zusammensetzung	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	127	127	127	127		155	155	155	155	—
Schmp.	139	133	140	151	157	162	180	189	197	205	213