

74. Heinrich Rheinboldt und Simão Mathias: Zur isomorphen Vertretbarkeit der Chalkogene in organischen Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität São Paulo (Brasilien).]

(Eingegangen am 9. April 1940.)

In dem uns soeben zugegangenen Februarheft dieser Berichte teilen A. Lüttringhaus und K. Hauschild¹⁾ den interessanten Befund mit, daß, während bei offen gebauten organischen Verbindungen Sauerstoff und Schwefel sich als nicht isomorph vertretbar erwiesen haben (Dianisyloxyd und Dianisylsulfid: Eutektikum ohne Anzeichen von fester Lösung), lückenlose Mischkrystallbildung beobachtet wurde, wenn die beiden Atome als Glieder eines Ringsystems vorhanden sind (Diphenylenoxyd und Diphenylsulfid, MK III). Dieses unterschiedliche Verhalten wird damit erklärt, daß die beiden Atome in offenen Verbindungen einen erheblich verschiedenen Bindungswinkel aufweisen, während in den Ringverbindungen, unter Aufhebung der Drehbarkeit der Liganden, ein annähernd gleicher Bindungswinkel erzwungen wird.

Dieselbe Beobachtung haben N. M. Cullinane und C. A. J. Plummer²⁾ gemacht, die als erste die Isomorphiebeziehungen zwischen Sauerstoff, Schwefel und Selen in analogen ringgeschlossenen organischen Verbindungen untersuchten. Aus älterer Zeit liegt eine Mitteilung von P. Pascal³⁾ über die obigem Beispiel zugehörigen einfachsten offenen Verbindungen, Diphenyloxyd und Diphenylsulfid, vor, die nur zu einer beschränkten Bildung fester Lösungen nach Typ V (ML 53—95.5% Sulfid⁴⁾) befähigt sein sollen, ebenso wie Diphenyloxyd und -selenid, während das Sulfid mit Selenid bzw. Tellurid sowie Selenid und Tellurid ununterbrochene Mischkrystallreihen nach Typ III liefern sollen. Cullinane und Plummer begründen das Nichtauftreten ununterbrochener Mischkrystallbildung bei Diphenyloxyd und -sulfid durch die Verschiedenheit der Raumstruktur, hervorgerufen durch den Unterschied der Bindungswinkel an Sauerstoff und Schwefel, die für diesen Fall von L. E. Sutton und G. C. Hampson⁵⁾ zu $128^\circ \pm 4^\circ$ bzw. $113^\circ \pm 3^\circ$ ermittelt worden waren und schließen andererseits aus der Tatsache der kontinuierlichen Mischkrystallbildung bei Diphenylsulfid und -selenid auf ähnliche Bindungswinkel dieser Atome⁶⁾. Daß jedoch in den von denselben Verfassern untersuchten Systemen der heterocyclischen Verbindungen Diphenylenoxyd, -sulfid und -selenid Mischkrystallbildung erfolgt (Diphenylenoxyd/-sulfid, MK III; -sulfid/-selenid, MK I; -oxyd/-selenid, MK V, ML 15—63% des Oxyds) wird damit erklärt, daß die starren Molekeln eine ähnliche Raumkonfiguration besitzen, indem die Bindungswinkel am Sauerstoff und Schwefel einander ähnlicher geworden sind als in den entsprechenden Diphenylverbindungen. Da nach Eintritt je zweier Heteroatome in die Ringe nur noch Diphenylendisulfid (Thianthren) und -diselenid (Selenanthren) zur Bildung von Mischkrystallen (MK I) befähigt sind, während die Systeme von Di-

¹⁾ B. **73**, 145 [1940].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1938**, 63.

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **11**, 1030 [1912]; C. **1913** I, 615.

⁴⁾ ML = Mischungslücke.

⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **31**, 945 [1935]; C. **1935** II, 2937.

⁶⁾ Da bei Diphenyloxyd und -sulfid immerhin beschränkte Mischkrystallbildung festgestellt wurde, müßte man nach der Begründung der Verff. annehmen, daß in den Methoxyderivaten die Bindungswinkel noch stärker differieren.

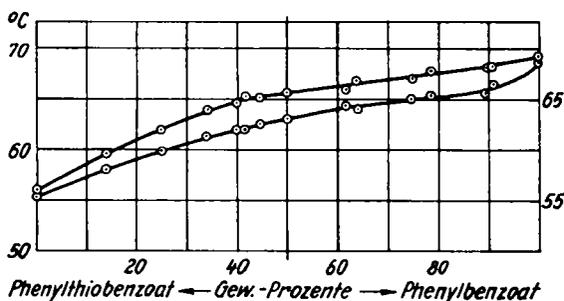
phenylendioxyd und -disulfid bzw. -diselenid ein einfaches Eutektikum aufweisen, wird geschlossen, daß das Dioxyd und Disulfid eine verschiedene Molekularkonfiguration besitzen, was durch den Unterschied der Dipolmomente belegt wird, während das Disulfid und Diselenid sich auch kristallographisch tatsächlich als sehr ähnlich erwiesen.

Aus dem bisher vorliegenden, noch spärlichen Versuchsmaterial kann man den vorläufigen Schluß ziehen, daß in organischen Molekeln Schwefel und Selen anscheinend stets isomorph vertretbar sind, entsprechend dem Verhalten von Chlor und Brom, daß dagegen bei Sauerstoff und Schwefel (und erst recht bei Sauerstoff und Selen) ganz bestimmte Bedingungen obwalten müssen, um eine isomorphe Vertretbarkeit herbeizuführen.

Wir können zunächst die isomorphe Nichtvertretbarkeit von Sauerstoff und Schwefel bei offenen Verbindungen anderen Typs bestätigen. Beschäftigt mit der Untersuchung von Thioglykolen und Polythioglykolen interessierte uns der Vergleich dieser Verbindungen mit den Sauerstoffanalogen. Hierbei zeigte sich, daß einander entsprechende Derivate beider Verbindungsreihen nicht zur Mischkrystallbildung befähigt sind. Als Beispiel geben wir das binäre System Glykoldibenzoat und Thioglykoldibenzoat, in dem nur ein einziges Eutektikum auftritt ohne Anzeichen von Mischkrystallbildung.

Als Beispiel anderer Art führen wir an, daß Harnstoff und Thioharnstoff keine Mischkrystalle zu bilden vermögen.

Dagegen fanden wir im Phenylthiobenzoat und Phenylthiobenzoat ein Substanzpaar auf, das eine ununterbrochene Mischkrystallreihe nach Typ I bildet (Abbild.). Es scheint dies demnach der erste Fall zu sein, bei



Abbild. Isomorphe Vertretbarkeit von Sauerstoff und Schwefel bei Phenylthiobenzoat und Phenylbenzoat.

dem vollkommene isomorphe Vertretbarkeit von Sauerstoff und Schwefel in offen gebauten organischen Verbindungen festgestellt ist. Wieweit dies auf die gleichzeitige Bindung der Carbonyl- und Phenylgruppe an den beiden Atomen zurückzuführen ist, bleibt zu untersuchen.

Beschreibung der Versuche.

Die Zustandsdiagramme der binären Systeme wurden mittels unserer Auftau-Schmelzmethode⁷⁾ aufgenommen, sowohl in sorgfältig gereinigten Capillarröhrchen im Flüssigkeitsbad als auch zwischen Objektträger und

⁷⁾ H. Rheinboldt u. M. Kircheisen, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 242 [1925]; **112**, 187 [1926]; **113**, 199, 348 [1926].

Deckglas unter dem Mikroskop mit elektrischer Heizplatte und Temperaturablesung.

1. System Phenylbenzoat⁹⁾ und Phenylthiobenzoat⁹⁾.

Alle Gemenge wurden unter sorgfältiger Vermischung in kleinen Glasröhrchen klar verschmolzen und nach vollständigem Erstarren im Achatmörser fein gepulvert. Alle Versuchsdaten lassen sich innerhalb eines halben Grades reproduzieren.

Gew.-% Phenylbenzoat..	0	14.0	25.0	25.7	33.8	39.9	41.6	44.6
Auftaupunkt: °C	55.4	58.0	59.8	59.4	61.6	62.0	62.0	62.4
Schmelzpunkt °C	56.2	59.4	61.8	62.0	64.1	64.5	65.2	65.3
Gew.-% Phenylbenzoat..	50.1	61.8	64.0	74.5	75.1	78.7	89.7	91.0
Auftaupunkt: °C	63.1	64.3	64.0	65.0	64.8	65.2	65.6	68.5
Schmelzpunkt °C	65.5	65.9	66.8	66.4	67.1	67.8	68.2	69.1

Ununterbrochene Mischkristallreihe nach Typ I.

2. System Glykoldibenzoat¹⁰⁾ und Thioglykoldibenzoat¹¹⁾.

Die Komponenten der verschiedenen Gemenge wurden jeweils sorgfältig verschmolzen und nach dem Erstarren im Achatmörser fein gepulvert.

Gew.-% Thiobenzoat	0	2.3	6.8	8.1	15.8	24.8	29.3	32.3
Auftaupunkt: °C	71.8	60.8	60.4	60.6	60.6	60.0	60.0	60.0
Schmelzpunkt: °C	72.5	71.8	70.4	69.5	67.1	64.5	62.8	62.2
Gew.-% Thiobenzoat	39.7	46.0	51.9	61.0	77.3	87.1	89.6	97.3
Auftaupunkt: °C	59.8	60.0	60.0	60.4	60.4	60.6	60.1	61.0
Schmelzpunkt: °C	64.2	68.7	72.2	78.7	85.6	89.6	89.7	92.4

Einfaches Eutektikum bei 35% Glykoldithiobenzoat und 60.0°; keine Mischkristallbildung.

3. System Harnstoff und Thioharnstoff.

Die Substanzgemische wurden durch inniges Verreiben der Komponenten hergestellt. Nur die Gemische mit 18.7%, 40.2% und 82.5% Thioharnstoff wurden durch vorsichtiges Verschmelzen bereitet; es wurde geprüft, daß keine Bildung von Ammoniumrhodanid erfolgt war.

Auch nach Ausführung der Bestimmungen war in den Substanzproben kein Rhodanid nachweisbar.

Gew.-% Thioharnstoff.....	0	7.6	12.8	18.7	27.5	39.0	40.2
Auftaupunkt: °C	132.0	88.0	88.0	87.5	88.0	88.0	87.5
Schmelzpunkt: °C	132.5	130.0	127.0	122.0	113.5	98.0	96.0
Gew.-% Thioharnstoff.....	48.3	53.7	66.7	82.5	85.9	96.5	100
Auftaupunkt: °C	88.0	88.0	88.0	87.0	88.0	88.0	180.0
Schmelzpunkt: °C	103.0	119.0	146.0	162.0	166.0	177.0	181.0

Konglomerat, Eutektikum bei 44% Thioharnstoff und 88.0°.

Unsere Untersuchungen über die Isomorphie der Chalkogene in organischen Verbindungen werden fortgesetzt.

⁹⁾ Nach Schotten-Baumann, umkristallisiert aus Alkohol.

⁹⁾ Nach Schotten-Baumann, gereinigt durch Umkristallisieren aus Methanol; vergl. R. Schiller u. R. Otto, B. **9**, 1635 [1876], Schmp. 56°.

¹⁰⁾ S. Gabriel u. Ph. Heymann, B. **23**, 2498 [1890]; Schmp. 73—74°, aus Methanol.

¹¹⁾ S. Gabriel u. Ph. Heymann, B. **24**, 784 [1891]; Schmp. 96°, aus Alkohol.