

4. J. Willems: Zur Chemie der orientierten Verwachsungen von Krystallen organischer Verbindungen. V. Mitteil.: Über orientierte Verwachsungen von Krystallen chinhydronbildender Verbindungen.

(Aus Krefeld eingegangen am 1. November 1943.)

Bei der vorliegenden Untersuchungsreihe wird an die Auffassung der Krystallisation als eines chemischen Vorganges anknüpfend davon ausgegangen, daß Krystalle organischer Verbindungen nur dann orientiert auf einem Trägerkrystall aufzuwachsen vermögen, wenn die Moleküle der aufwachsenden Verbindung zu den Molekülen des Trägerkrystalls eine hinreichende chemische Beziehung der zwischen den Komponenten von Molekülverbindungen bestehenden Art einzugehen vermögen. Danach sind also die organischen Molekülverbindungen als Modelle für die Kontaktschicht zwischen Wirts- und Gastgitter von orientierten Verwachsungen der Verbindungen organischer Natur anzusehen.

In den früheren Mitteilungen¹⁻³⁾ konnte über eine Fülle von orientierten Verwachsungen von Krystallen organischer Verbindungen berichtet werden, die den verschiedensten Gruppen der bekannten Molekülverbindungen angehören. Diese Verwachsungen wurden auf Grund einer systematischen Auswahl der Partner an Hand bekannter Molekülverbindungstypen gefunden⁴⁾. Vor allem gelang von dieser an die Ergebnisse der Chemie der organischen Molekülverbindungen anknüpfenden Auffassung ausgehend auch die Auffindung von orientierten Verwachsungen von Krystallen solcher Verbindungen, die bis dahin nicht zu einer Verwachsung dieser Art zu bringen waren. Zu diesen Verbindungen gehören namentlich die Chinone und die aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Bei der vorliegenden Arbeit wurden zu den Verwachsungsversuchen Verbindungen herangezogen, die den chinhydronbildenden Verbindungsgruppen angehören. Orientierte Verwachsungen zwischen Partnern dieser Art sind bisher nicht bekannt geworden.

¹⁾ J. Willems, Naturwiss. 29, 219 [1941]; Ztschr. Kristallogr. [A] 105, 53-68 [1943].

²⁾ J. Willems, Naturwiss. 81, 146 [1943].

³⁾ J. Willems, Ztschr. Kristallogr. [A] 105, 144, 149, 155 [1943]; Naturwiss. 31, 208, 232, 301 [1943].

⁴⁾ Auf einige Gesichtspunkte, die für die Wahl der Verwachsungspartner an Hand der Ergebnisse der Chemie der organischen Molekülverbindungen von Bedeutung sind, sei hier noch kurz hingewiesen. Grundsätzliche Voraussetzung ist, daß der Gastkrystall in seinem Gitter mindestens eine Netzebene aufweist, die einer Netzebene des Wirtskrystalls innerhalb gewisser Toleranzgrenzen in ihrem Bau hinreichend analog ist. Bei dem weitaus größten Teil der bisher bekanntgewordenen orientierten Verwachsungen liegt zwischen den Verwachsungsflächen der Partner eine zweidimensionale Struktur-analogie vor; es ist jedoch auch schon eine größere Anzahl von Fällen mit nur eindimensionaler Struktur-analogie der Verwachsungsflächen gefunden worden. Außer den vorerwähnten grundsätzlichen Voraussetzungen kommen noch solche experimenteller Natur hinzu, so müssen z. B. die für die Verwachsung in Betracht kommenden Flächen des Wirtskrystalls in „frischem“ Zustand als Wachstums- oder Spaltfläche zugänglich sein. Als weitere experimentelle Vorbedingungen seien nur z. B. noch die Löslichkeitsverhältnisse bzw. das Sublimationsvermögen der zur Verwachsung zu bringenden Stoffe genannt. Es liegt auf der Hand, daß auf Grund der vorerwähnten Bedingungen der Kreis der orientiert verwachsenden organischen Verbindungen bedeutend enger ist als derjenige der entsprechenden Molekülverbindungen. U. U. werden nur vereinzelte oder überhaupt keine der bekannten Vertreter einer Gruppe von Molekülverbindungen zur orientierten Verwachsung zu bringen sein.

Bekanntlich vermögen Chinone mit benzoiden Verbindungen der verschiedensten Art, so z. B. mit Phenolen, aromatischen Aminen und namentlich auch aromatischen Kohlenwasserstoffen, Molekülverbindungen des Chinhydrontyps zu bilden. Nach P. Pfeiffer⁵⁾ sind in diesen Molekülverbindungen die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente an die ungesättigten Kohlenstoffatome der benzoiden Komponente gebunden. Für Chinhydronen mit phenolischer Komponente wird auch eine Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken angenommen⁶⁾.

Für die Verwachsungsversuche erwiesen sich die Krystalle des Chloranils, das nach P. Pfeiffer⁵⁾ mit benzoiden Partnern der verschiedensten Art, so namentlich halogenierten Phenolen und aromatischen Aminen sowie Kohlenwasserstoffen, charakteristische Molekülverbindungen des Chinhydrontyps bildet, als Trägerkrystalle besonders geeignet. Chloranil ist aus Toluol leicht in Krystallen, die nach (001) tafelig ausgebildet sind, zu erhalten. Als Vertreter der halogenierten Phenole konnten Pentachlorphenol und Pentabromphenol und als Vertreter der halogenierten aromatischen Amine Pentachloranilin in nadeligen Krystallen aus einer Lösung in Ligroin auf (001) des Chloranils zur orientierten Verwachsung gebracht werden.



Abbild. Orientierte Aufwachsung von Anthracen auf (001) von Chloranil.
Vergr. 225-fach.

Die fernerhin gefundene orientierte Aufwachsung des Anthracens auf der vorerwähnten Fläche des Chloranils dürfte wegen der besonderen Nachweisbarkeitsverhältnisse der Molekülverbindungen zwischen beiden Komponenten von besonderem Interesse sein. Nach P. Pfeiffer⁷⁾ geben diese beiden Komponenten infolge Chinhydronebildung eine tiefblaue Schmelze. Bei Abkühlung der Schmelze entsteht jedoch unter Verschwinden der blauen Farbe ein Krystallgemisch, das aus den unveränderten Komponenten besteht. Der Verwachsungsversuch zeigt, daß Anthracen aus einer Lösung in Ligroin glatt auf (001) von Chloranil orientiert aufwächst (Abbild.). Bemerkenswert ist, daß diese Aufwachsung bedeutend leichter und besser zu erhalten ist als die von Pentachlorphenol bzw. Pentabromphenol und Pentachloranilin.

Spielend leicht ist diese orientierte Verwachsung von Anthracen mit Chloranil auch durch Umkrystallisieren einer Lösung der beiden Komponenten aus heißem Ligroin zu erhalten. Die durch das Chinhydrone tiefblau gefärbte Lösung scheidet beim Abkühlen bis zu 5 mm lange nadelige Anthracen-Kryställchen ab, die mit orientiert damit verwachsenen Chloranil-Kryställchen übersät sind.

Bemerkenswert ist, daß eine Bildung von durch Chloranil gelb gefärbten Anthracen-Krystallen vom Typ der anomalen Mischkrystalle auch bei sehr langsamer Abkühlung der heißen Lösung beider Verbindungen in Ligroin nicht stattfindet.

⁵⁾ Organische Molekülverbindungen, 2. Auflage, Stuttgart 1927.

⁶⁾ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, N. F., Heft 40, Stuttgart 1938, S. 168.

⁷⁾ A. 404, 5 [1914].

Die zwischen der chinoiden und Kohlenwasserstoff-Komponente in der Kontaktschicht der oben erwähnten orientierten Verwachsung wirksamen Kräfte wird man in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung von G. Briegleb⁶⁾ über die entsprechenden Molekülverbindungen als Dipol-induktions- und Dispersionskräfte anzusehen haben. Damit sind diese Verwachsungen den früher vom Verfasser beschriebenen Verwachsungen von Pikrinsäure mit Coronen³⁾ an die Seite zu stellen; nach Briegleb werden auch Molekülverbindungen zwischen Nitroverbindungen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Kräfte der vorerwähnten Art zusammengehalten.

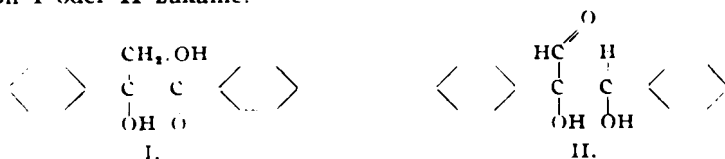
Für die orientierte Aufwachsung von Pentachlor- bzw. Pentabromphenol und Pentachloranilin auf Chloranil wird man nach dem oben Gesagten auch eine Verknüpfung der Kontaktschichten von Wirts- und Gastgitter durch Wasserstoffbrücken in Erwägung ziehen. Schließlich ist auch das Auftreten von zwei Verwachsungsarten, von denen die eine unter dem Einfluß der erstgenannten und die andere durch Vermittlung der letztgenannten Kräfte entsteht, denkbar. Diese zwei Verwachsungsarten würden einer bisher noch nicht bekannten Komplexisomerie der Molekülverbindungen der Verwachsungskomponenten entsprechen. Auf die Möglichkeit dieser Komplexisomerie, auf die bisher noch nicht aufmerksam gemacht wurde, sei hier noch besonders verwiesen.

Über die kristallographischen Verhältnisse der oben erwähnten neuen orientierten Verwachsungen wird in einer kristallographischen Zeitschrift näher berichtet werden.

5. Erwin Schauenstein: Über die Ultraviolettabsorption von Benzoin und einer Benzoin-Formaldehydverbindung. (Unter experimenteller Mitarbeit von Margret Stampfer.)

[Aus d. Institut für theoret. und physikal. Chemie d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 17. September 1943.)

Die Anregung zur vorliegenden Arbeit gaben die Untersuchungen von W. Langenbeck¹⁾ über die Kondensationsreaktion zwischen Benzoin und Formaldehyd. In dieser Arbeit werden Versuche von A. Kusun²⁾ sowohl nach der kinetischen als auch nach der organisch-präparativen Seite ausgewertet und weiterentwickelt und hierbei auch die Frage erörtert, ob einem aus Benzoin und Formaldehyd entstehenden Additionsprodukt die Konstitution I oder II zukäme.



Zur Klärung dieser Frage wurden von Langenbeck organisch-präparative Verfahren herangezogen und als deren Ergebnis der Strukturbeweis für I gewonnen.

¹⁾ Zwischenmolekulare Kräfte u. Molekülstruktur, Stuttgart 1937.

²⁾ Naturwiss. 80, 30 [1942]. ³⁾ B. 68, 2171 [1935].