

Isopolymorphie bei 1,2,4-Chlor- und 1,2,4-Bromdinitrobenzol.*

Von
Maria Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 27. März 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Zwischen 1,2,4-Chlordinitrobenzol (A) und 1,2,4-Bromdinitrobenzol (B) wurde von *Boldyrew*¹ auf Grund kristallographischer Untersuchungen Isomorphie festgestellt. Da beide Substanzen mehrere Modifikationen besitzen, wurde mit Hilfe der Mikromethoden von *A. Kofler*² untersucht, wie weit die Mischbarkeit sich auch auf instabile Formen erstreckt. Das Ergebnis ist, daß fast jede der instabilen Modifikationen von B einer instabilen Form von A entspricht. Es konnten übereinander *vier vollständige Mischkristallreihen* (Typ I) festgestellt werden. Außerdem existieren noch zwei Reihen, wovon die eine nur bis über die Hälfte des Zustandsdiagramms thermoanalytisch bestimmbar war; die andere konnte nur im Kontaktpräparat beobachtet, aber infolge allzu rascher Umwandlung in höher schmelzende Mischkristalle nicht näher untersucht werden.

Das System weist also außerordentlich enge Verwandtschaftsbeziehungen auf und stellt einen bisher noch nicht beobachteten *hohen Grad von Isopolymorphie* dar.

*) Diese Arbeit wurde im Feber 1944 bei der Zeitschrift „Physikal. Chemie“ eingerichtet und konnte dort aus kriegsbedingten Gründen nicht erscheinen.

¹ Z. Kristallogr. **51**, 294; z. n. Beilstein 1. Erg. Bd. V, 138.

² Z. physik. Chem. (A) **187** (1941); Z. Elektrochem, **47**, 810, (1941); Naturwiss. **31**, 555 (1943); *L. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Z. Ver. Dtsch. Chem. Beih. **46** (1942).

1,2,4-Chlordinitrobenzol:

I 51°, II 43°, III 40°, IV 35°, V 28°, VI 27°, VII 22°.

Von der Substanz waren bisher drei Modifikationen bekannt.³ Neu gefunden wurden III, IV, V und VII.

Bei Auflegen eines geschmolzenen Präparates auf einen eisgekühlten Metallblock entstehen die zwei tiefst schmelzenden Modifikationen nebeneinander. Modifikation VII bildet sich von zahlreichen Keimen aus in derben Prismen, die rasch wachsen, VI dagegen tritt nur ver-

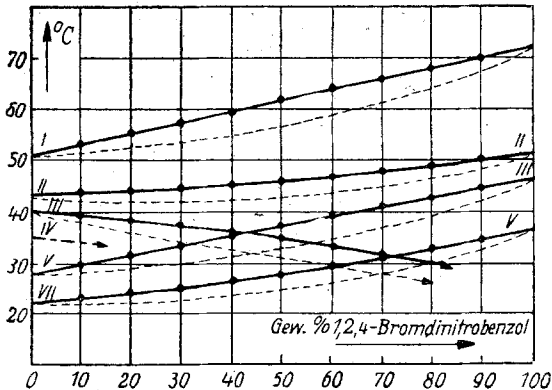


Abb. 1. 1,2,4-Chlordinitrobenzol : 1,2,4-Bromdinitrobenzol.

einzelt in träg kristallisierenden feinen Strahlenbündeln auf. An den Kristallen von VI induziert sich III in Form derbstrahliger Sphärolithe mit zugespitzten Enden und kristallisiert langsam unter Umwandlung der beiden anderen Modifikationen. Modifikation IV bildet sich häufig bei Kratzen mit der Nadel am Deckglasrand nach vorheriger Abkühlung, sicher immer durch Impfen mit 1,3-Dinitrobenzol. Sie bildet strahlige Aggregate mit rasch fortwachsender Kristallisationsfront. Auf ihr entstehen wieder von zahlreichen Keimen aus rosettenartige Kristalle von II. Modifikation V wurde im Kontaktpräparat mit 1,2,4-Dinitrotoluol gefunden, mit dem sie nach Typ I isomorph ist. Sie kristallisiert in Form derber Stengel.

1,2,4-Bromdinitrobenzol.

I 72°, II 51°, III 46°, IV 41°, V 36°.

Die Polymorphie war bisher unbekannt.

Bei raschem Abkühlen der Schmelze entsteht immer die instabile

³ A. H. R. Müller, Z. physik. Chem. 86, 177 (1914); K. Schaum, K. Schaepling, F. Klausning, Liebigs Ann. Chem. 411, 161 (1916).

Modifikation V in Form derber Prismen. Daneben bilden sich manchmal wenige Keime von IV als kleine Nadelbüschel, die sich nach Wegschmelzen von V sehr langsam vergrößern und bei 41° schmelzen. Form II und III konnten nur auf Umwegen in der Schmelze erzeugt werden; II im Kontakt mit 1,2,4-Chlordinitrobenzol II, mit dem sie eine Mischkristallreihe bildet und III im Kontakt mit 2,4-Dinitrotoluol, das mit dieser Substanz isomorph ist. Modifikation II kristallisiert in mehr plattenartigen Aggregaten, III in derben Stengeln.

Die Darstellung der Mischkristallisate der verschiedenen Modifikationen war häufig nur mit Hilfe der Kontaktmethode² möglich, wobei auch andere Substanzen (z. B. 2,4-Dinitrotoluol, 1,3-Dinitrobenzol) als Kristallisationsanreger herangezogen wurden. Die im Diagramm wiedergegebenen Mischkristallreihen wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt. 1,2,4-Chlordinitrobenzol wird im Folgenden mit A, die Bromverbindung mit B bezeichnet, die entsprechende Modifikation als römische Ziffer dahintergesetzt. Zwischen die korrespondierenden Modifikationen ist, soweit *vollständige Mischkristallreihen* realisierbar waren, ein Gleichheitszeichen gesetzt.

Gewichtsprozent											
Bromdinitrobenzol	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
A I = B I Schmp. ...	51	52,5	55	57	59	61	63	65	68	70	72
A II = B II	43	43,5	44	44,5	45	46	46,5	47,5	49	50	51
A III	40	39	38	37	36	34,5	33	32			
A V = B III	28	30	31,5	33,5	35	37	39	41	43	44,5	46
A VII = B V	22	23	24	25	26	27,5	29	31	32	34	36

Die einzelnen Mischungsreihen wurden zuerst an Kontaktpräparaten der Reinsubstanzen beobachtet und dann quantitativ an Gemischen bestimmt.

Mischkristallreihe *A I = B I*: Die Feststellung vollständiger Mischbarkeit zwischen den beiden stabilen Formen ist naturgemäß am leichtesten. Man impft bei einem vollständig geschmolzenen Kontaktpräparat auf der Seite von B mit Kristallen dieser Substanz und beobachtet bei Abkühlung ein isomorphes Fortwachsen der Kristalle in der Schmelze von A. Neuerliches Erwärmen zeigt unter dem Mikroskop das übliche Verhalten von Typ I, nämlich den Schmelzbeginn in der reinen Komponente A und allmähliches Auflösen der Mischkristalle.

Flächenpräparate der Gemische werden ebenfalls zur Erzeugung dieser Mischkristallreihe mit B geimpft (Abkühlen unter 50°), wobei sich ein völlig einheitliches Kristallisat bildet.

Mischkristallreihe *A II = B II*: Um im Kontaktpräparat das isomorphe Durchwachsen der Mischzone beobachten zu können, geht man am besten in folgender Weise vor. Ein vollständig geschmolzenes Prä-

parat wird auf einen Metallblock gelegt und auf der Seite von A mit Kristallen von 1,3-Dinitrobenzol geimpft. Es bildet sich die sehr rasch kristallisierende Form A IV, auf der sofort Kristalle von A II entstehen. Gleich nach Beginn der Kristallisation legt man bei 35° auf den Heiztisch, so daß A IV schmilzt und nur A II weiterwächst. Dieses bringt nun auch die Schmelze von B zur Kristallisation. Ist das ganze Präparat in dieser Form erstarrt, so kann man A II schmelzen und durch neuerliches Abkühlen nun B II in der Schmelze von A weiterwachsen lassen.

Zur Darstellung einheitlicher Mischkristallisate dieser Form verfährt man genau so, es wird nur an Stelle von reinem B im Kontaktpräparat das zu bestimmende Gemisch genommen. Bei Gemischen mit großem B-Gehalt bilden sich manchmal zuerst spontan Mischkristalle der Reihe A VII = B V, die dann eben von denen der Reihe II umgewandelt werden bzw. vorher schmelzen.

Mischkristallreihe A III: Modifikation A III konnte im Kontaktpräparat nicht zum Durchwachsen gebracht werden, weil die korrespondierende Form von B unter B V liegt, diese aber im Gegensatz zu der Mischungsreihe III sehr kristallisationsfreudig ist und sich schon spontan bildet, ehe überhaupt Keime von A III in der Schmelze vorhanden sind. So konnte also nur der Schnittpunkt dieser Reihe gegen die A VII = B V-Mischkristallreihe mit 31° bestimmt werden.

Die Herstellung der Mischkristallisate der Reihe A III war einigermaßen schwierig, da A III sehr träge kristallisiert und inzwischen meist andere Modifikationen die Präparate zum Erstarren bringen. Als Kristallisationsanreger wurde ein Gemisch von A mit 20% 2,4-Dinitrotoluol verwendet, das spontan Mischkristalle des A III-Typs bildet. Es wurden also Kontaktpräparate dieser Mischung mit den verschiedenen Gemischen von A und B hergestellt und nach vorherigem Durchschmelzen sich selbst überlassen. A III bildet sich spontan in dem A + 20% Dinitrotoluolgemisch und bringt auch allmählich die Schmelze der zu bestimmenden Mischung einheitlich zum Erstarren. Bei zunehmender Konzentration von B wird die Kristallisationsfreudigkeit dieser Mischkristalle immer geringer, bis 70% Zusatz konnten die Schmelzpunkte jedoch eindeutig bestimmt werden.

Mischkristallreihe A V = B III: Wie schon bei der Beschreibung der Einzelsubstanzen ausgeführt wurde, sind diese zwei korrespondierenden Formen nur im Kontakt mit 2,4-Dinitrotoluol zu erhalten. Man läßt also am Rande des Kontaktpräparates auf der Seite von B wenig Schmelze von Dinitrotoluol zufließen, bringt dieses zum Erstarren und sieht nun die Kristalle einheitlich durch das ganze Präparat durchwachsen. Die Kontaktzone zwischen A V und B III zeigt Isomorphie nach Typ I.

In den einzelnen Gemischen wird diese Kristallform in derselben Art erzeugt, man stellt ein Kontaktpräparat von Dinitrotoluol mit dem Gemisch her und läßt vom Dinitrotoluol ausgehend das Präparat erstarren. Es entstehen dabei die Mischkristalle der $A V = B III$ -Reihe.

Mischkristallreihe $A VII = B V$: Diese Mischkristallreihe ist wieder auf einfache Weise zu erhalten. Legt man ein geschmolzenes Kontaktpräparat auf einen eisgekühlten Metallblock, so bilden sich in beiden Substanzen spontan die korrespondierenden Formen $A VII$ bzw. $B V$, in der Mischzone treten Mischkristalle dieser Reihe auf. Bei Erhitzen und Wiedererstarren kann man das isomorphe Fortwachsen nach Typ I beobachten.

In den Gemischen erzeugt man diese Kristallform einfach dadurch, daß die geschmolzenen Flächenpräparate auf einen eisgekühlten Metallblock gelegt und spontaner Kristallisation überlassen werden.

Es bleiben also von A zwei Modifikationen (IV und VI) übrig, deren korrespondierende Formen bei B nicht eindeutig nachgewiesen werden konnten. A IV sieht man im Kontaktpräparat wohl manchmal ein Stück weit in die Schmelze von B vorwachsen, so daß sicher mit einer isomorphen Mischkristallreihe gerechnet werden kann, es tritt aber immer sofort Umwandlung in die Mischkristallreihe $A II = B II$ ein, so daß nähere Bestimmungen ausgeschlossen waren. Ebenso konnte eine von A VI ausgehende Mischkristallreihe nicht nachgewiesen werden, weil schon die Darstellung dieser Modifikation nicht immer gelingt und zum anderen A VI Keimbildner für A III ist und rasch umgewandelt wird.