

Stabilisierte Zwischenphasen in den Systemen Phenanthren: Fluoren, Phenanthren: Pyren und Resorcin: Pyrogallol.

Von
Maria Brandstätter.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Beim Studium der isomorphen Beziehungen organischer Substanzen konnte man beobachten, daß neben direkter Isomorphie und Isodimorphie, wo eine, bzw. zwei Mischkristallarten im Diagramm auftreten, es auch Fälle gibt, bei denen eine dritte Kristallart aufscheint. Zum erstenmal wurde dieses eigenartige Verhalten von uns bei dem Substanzpaar Allyl-isopropyl- und Äthylpropylbarbitursäure¹ gefunden, wobei das Minimum der zwei instabilen Formen höher lag als das Minimum zwischen den beiden stabilen Modifikationen. Es waren also in einem bestimmten Bereich Mischkristalle instabiler Modifikationen absolut stabil geworden. Ähnliches Verhalten beobachteten wir bei einer Reihe weiterer Substanzpaare². Da es sich um Mischkristalle instabiler Modifikationen handelt, die in einem mittleren Konzentrationsbereich stabil werden und als neue Kristallart im Diagramm aufscheinen, wurden sie von *A. Kofler*³ als „stabilisierte Zwischenphasen“ bezeichnet. *A. Kofler* unterscheidet an Hand der bekannten Beispiele fünf verschiedene Typen. Am häufigsten ist dabei Typus 2 vertreten mit einem Eutektikum und einem Umwandlungspunkt, als dessen charakteristischer Vertreter das System Benzanilin : Dibenzyl⁴ gilt.

Die drei Fälle, von denen hier berichtet werden soll, sind ebenfalls diesem Typus zugehörig.

¹ *M. Brandstätter*, Z. physik. Chem. **191**, 227 (1942).

² *A. Kofler* und *M. Brandstätter*, Z. physik. Chem. **192**, 71 (1943). — *M. Brandstätter*, Mh. Chem. **77**, 7 (1947); **80**, 1 (1949). — *A. Kofler* und *M. Brandstätter*, Mh. Chem. **78**, 65 (1948).

³ *A. Kofler*, Z. Elektrochem. **50**, 104 (1944).

⁴ *M. Brandstätter*, Z. physik. Chem. **192**, 76 (1943).

1. Phenanthren: Fluoren (Abb. 1).

Sowohl von Phenanthren als auch von Fluoren sind keine instabilen Formen bekannt. Die Schmp. liegen bei 100° und 114° .

Ein Kontaktpräparat von Phenanthren mit Fluoren zeigt in der Kälte das Bild eines normalen Eutektikums, man sieht deutlich eine einfache Grenze zwischen den beiden Kristallisaten. Erst während des Erhitzens beobachtet man ein ungewöhnliches Verhalten. Bei 90° tritt immer in der Kontaktzone eine neue Kristallart (*Z*) auf, die einen Streifen der ursprünglichen Kristalle nach dem Phenanthren hin umwandelt. Bei $97,5^{\circ}$ schmilzt das Eutektikum (*E*) zwischen Phenanthren und der neuen Phase als Streifen, dann schmilzt Phenanthren und bei $101,5^{\circ}$ (*K*) lösen sich die Reste der Zwischenphase auf. Läßt man nun langsam abkühlen, so induziert sich an der Kristallfront des Fluorens die Zwischenphase, die zum Phenanthren vorwächst, allerdings in instabiles Gebiet, so daß sie von dem inzwischen spontan kristallisierten Phenanthren bis in Eutektikum rückverwandelt wird. Dadurch kann man die Zwischenphase, die sicher zu einer instabilen Form vom Phenanthren führt, nicht weiter verfolgen. Kühlt man das Präparat weiter ab, so erfolgt bei 90° rasch die Rückverwandlung, die Zwischenphase wird von der fortschreitenden Kristallisationsfront des Phenanthrens aufgezehrt.

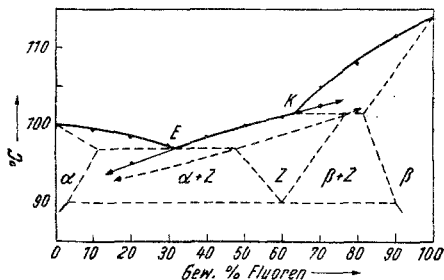


Abb. 1. Phenanthren: Fluoren.

Im Zustandsdiagramm tritt, entsprechend dem Kontaktpräparat, eine stabilisierte Zwischenphase zwischen 32 und 63% Fluoren auf. In diesem Bereich sind bei Temperaturen über 90° Kristalle stabil, die einer instabilen Mischungsreihe angehören. Mit Hilfe von Kontaktpräparaten der Gemische untereinander gelingt es, diese nach Typus I (*Roozeboom*) isomorphe Reihe über ihre Schnittpunkte hinaus zu verfolgen. Eine Verlängerung der Kurve ergibt für Phenanthren II einen ungefähren Schmp. von 92° und für Fluoren II von 105° . Die Mischbarkeit der beiden stabilen Formen beträgt ungefähr 15%.

Das Verhalten des Kontaktpräparates unter dem Heizmikroskop ist in dem Isomorphiefilm festgehalten, der von der Mikro-Film H. Pacher u. Co., Innsbruck, zu Lehrzwecken beigelegt wurde.

2. Phenanthren: Pyren (Abb. 2).

Auch in diesem System tritt eine stabilisierte Zwischenphase auf. Im Kontaktpräparat gelingt es nicht, die beiden stabilen Formen zur

Berührung zu bringen, sondern es kristallisiert immer in der Mischzone ein neues Kristallinat aus, das ähnlich einer Molekülverbindung die Mischschmelze zum Erstarren bringt. Bei 80° bildet diese neue Phase ein Eutektikum mit Phenanthren und bei 93° werden die Restkristalle von Pyren umgewandelt.

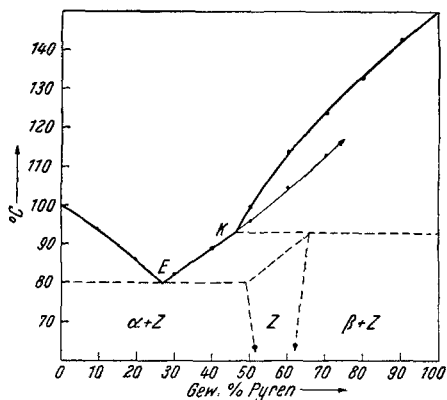


Abb. 2. Phenanthren: Pyren.

Im Diagramm gelingt es, die Zwischenphase wenigstens nach der Pyrenseite hin über den Schnittpunkt hinaus zu verfolgen. So wie mit Fluoren bildet das Phenanthren auch mit Pyren eine direkte Mischungsreihe instabiler Formen, die zwischen 27 und 45% stabilisiert wird. Während aber dort auch die beiden stabilen Formen

befähigt waren, mit dem Partner Mischkristalle zu bilden, läßt sich hier zwischen den stabilen Modifikationen keine Mischbarkeit erkennen.

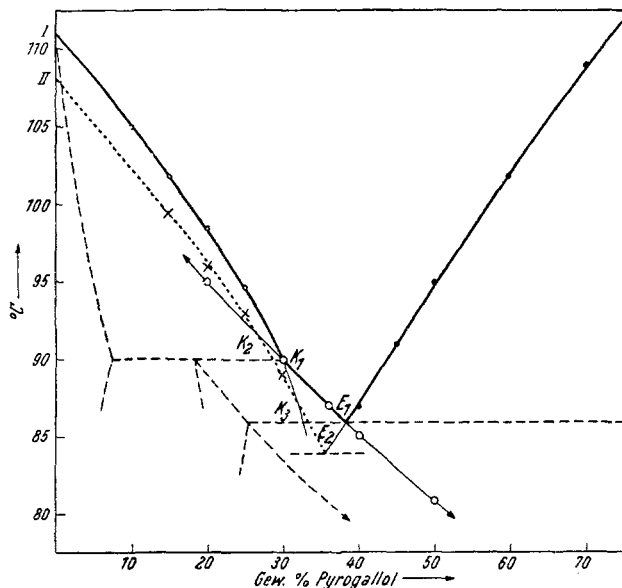


Abb. 3. Resorcin: Pyrogallol.

In Präparaten, die über Nacht liegen, wird die Zwischenphase vom Pyren ausgehend teilweise umgewandelt. Beim Erwärmen beobachtet

man über 50° dann eine Rückverwandlung. Der Umwandlungspunkt liegt demnach unter 50° . Von einer genaueren Bestimmung wurde wegen zu großer Trägheit des Umwandlungsvorganges abgesehen.

3. Resorcin : Pyrogallol (Abb. 3).

Resorcin ist polymorph und besitzt nach *A. Kofler*⁵ wenigstens fünf Modifikationen, von denen Form I und II zueinander im Verhältnis der Enantiotropie stehen. Dies ist der Grund für die komplizierten Verhältnisse des Systems mit Pyrogallol.

Resorcin I $110,5^\circ$, II 108° , III 107° , IV und V sehr unbeständig.

Von *Pyrogallol* dagegen ist nur die stabile Form bekannt (135°).

Hier war ebenfalls das sonderbare Verhalten des Kontaktpräparats Anlaß zur näheren Untersuchung der gegenseitigen Beziehungen.

Wenn man ein vollständig geschmolzenes Kontaktpräparat bei Zimmertemperatur abkühlen läßt, so erstarrt zuerst Pyrogallol und dann Resorcin I. An der Kristallisationsfront des Pyrogallols induziert sich ein neues Kristallisat, das die eutektische Schmelze zum Erstarren bringt und außerdem noch einen schmalen Streifen von Resorcin I rückverwandelt, das über sein Stabilitätsbereich vorgewachsen war. Wird nun das Präparat erhitzt, so schmilzt bei 86° (E_1) das Eutektikum zwischen Pyrogallol und der Zwischenphase, und erst bei 90° (K_1) verschwindet diese unter Ablauf einer peritektischen Reaktion. Es ist aber auch möglich, die Kristallisation so zu lenken, daß auch Modifikation II (die bei Raumtemperatur stabile) des Resorcins auftritt (Impfen mit der Handelssubstanz unter 70°). Auch in diesem Fall tritt die Zwischenphase auf, allerdings legt man mit Vorteil das Präparat nach Beginn der Kristallisation von Resorcin II auf einen eisgekühlten Metallblock, da sonst unter Umständen die Bildung der Zwischenphase ausbleiben kann. Dieses Präparat zeigt beim Erhitzen einen Umwandlungspunkt von 91° (K_2). Häufig kommt während des Erhitzens spontan oder sonst nach Impfen Resorcin I, das die Form II umwandelt, zwar nicht voll-

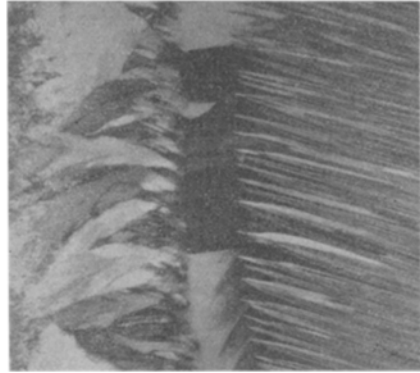


Abb. 4. Kontaktpräparat von Resorcin I und Pyrogallol mit stabilisierter Zwischenphase als mittlerer Streifen.

⁵ *A. Kofler*, Arch. Pharmaz. 280, 8 (1943).

ständig, sondern es bleibt neben der Zwischenphase ein Streifen von Resorcin II erhalten, so daß man zur Annahme kommt, es handle sich um eine zweite stabilisierte Zwischenphase, zumal die Kristalle von Resorcin II bei zunehmender Erwärmung erst bei 95 bis 100° verschwinden. Wenn man aber das Präparat mehrere Stunden zwischen 87 und 90° liegen läßt, wird Resorcin II ganz langsam von Form I vollständig umgewandelt. Resorcin II ist in Mischung mit Pyrogallol wohl gegenüber Resorcin I stabilisiert, der Umwandlungspunkt ist von 71° auf 87° (K_3) gestiegen, aber sie gelangt nicht ins absolut stabile Gebiet.

Läßt man ein Kontaktpräparat von Resorcin II: Pyrogallol mit der Zwischenphase mehrere Stunden bei Zimmertemperatur liegen, so wird die Zwischenphase teilweise vom Resorcin her umgewandelt. Eine Rückverwandlung tritt beim Erwärmen nicht ein, sondern die umgewandelte Zwischenphase schmilzt als Eutektikum bei 84° (E_2). Wenn dagegen Resorcin I an die Zwischenphase grenzt, tritt die Umwandlung seltener ein.