IV. Ein Beitrag zur Kenntnis der isomorphen Vertretung der vier Halogene in Kohlenstoffverbindungen.

Von

F. M. Jaeger in Zaandam.

(Mit 9 Textfiguren.)

Vor einiger Zeit wurde von B. Goßner¹⁾ eine Abhandlung publiciert über die Krystallformen von Chlorbrom-, Dibrom- und Jodbromnitrophenol, als experimenteller Beitrag zur Kenntnis der isomorphen Vertretung von *Cl*, *Br* und *J* in organischen Molekülen. In seiner Zusammenstellung der bisher untersuchten Fälle auf anorganischem und organischem Gebiete geht hervor, daß die directe Isomorphie der genannten Elemente fast in keinem Falle vorliegt, und zweitens, daß die Reihen der organischen Substitutionsproducte dieser Art noch fast nie vollständig untersucht sind.

Ich könnte hinzufügen, daß man sich auch um das Verhalten solcher organischer Derivate in binären geschmolzenen Gemischen noch bis heute gar nicht gekümmert hat.

Vollständig krystallographisch untersucht wurden bis jetzt: p-Chlor-, p-Brom- und p-Jodacetanilid²⁾, Schmelzpunkt resp. 179°, 167,5° und 181° C. Die Brom- und Jodverbindungen sind beide monoklin, die Chlorverbindung weicht ab und ist rhombisch.

Obgleich *Br*- und *J*-Verbindung eine deutliche Analogie der Parameterwerte zeigen, so ist aber die Spaltbarkeit im Vergleiche zu jener der *Cl*-Verbindung eine durchaus verschiedene³⁾. Später zeigte Goßner⁴⁾ die

1) Goßner, diese Zeitschr. 1903, **40**, 78.

2) Ebenda 1904, **39**, 156.

3) Fels, diese Zeitschr. 1900, **32**, 386, 406; Mügge, ebenda **4**, 335; Sansoni, ebenda **18**, 102; Fels, ebenda 1903, **37**, 469; Wilson, ebenda **36**, 86 Ref.; Panebianco, ebenda **4**, 393.

4) Goßner, diese Zeitschr. **38**, 156.

Dimorphie der drei Verbindungen. Seiner Meinung nach läßt sich hieraus die unregelmäßige Lage der bez. Schmelzpunkte erklären. Dagegen ist die Reihe der drei dihalogensubstituierten Nitrophenole direct isomorph. Nichtsdestoweniger liegen die Schmelzpunkte doch anormal, indem die Jodverbindung diesmal eine abweichende Stellung einnimmt.

Es sei mir erlaubt, hier den umgekehrten Fall vorzuführen: drei Halogenderivate, deren Schmelzpunkte ganz regelmäßig mit steigendem Atomgewichte um $35\frac{1}{2}^{\circ}$ C. steigen, deren Krystallformen aber einer isodomorphen Reihe angehören, bei welcher das Chlorderivat die abweichende Stellung einnimmt.

Gleichzeitig werde ich über das Verhalten dieser Verbindungen im Flüssigkeitszustande berichten, weil sich dasselbe als nicht so einfach herausstellte, als ich anfänglich glaubte.

Die Reihe enthält die Methylester der p-Chlor-, p-Brom- und p-Jodbenzoësäure. Über die beiden ersten Verbindungen habe ich schon früher¹⁾ Einiges mitgeteilt, was jetzt vervollständigt wird. Obendrein sind noch einige Angaben über p-Fluor-, p-Chlor- und p-Jodbenzoësäure hinzugefügt. Den p-Fluorbenzoësäure-Methylester habe ich dargestellt, aber er ist bei gewöhnlicher Temperatur eine wasserhelle, farblose, stark anisartig riechende Flüssigkeit, also für krystallographische Bestimmung untauglich.

Die p-Fluor- und p-Jodbenzoësäure habe ich aus p-Fluor- resp. p-Jodtoluol durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hergestellt; das p-Fluortoluol erhielt ich durch die Gefälligkeit des Herrn Prof. Dr. A. F. Holleman in Amsterdam, das p-Jodtoluol stellte ich dar durch Diazotieren von reinstem p-Toluidin in Jodkaliumlösung. Die Säuren wurden aus den Alkalisalzen mittels Salzsäure gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Zur Esterification wurden sie in Methylalkohol gelöst und ein Strom trockner Chlorwasserstoffsäure durchgeleitet. Die Ester wurden in der gebräuchlichen Weise gereinigt, durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung und wiederholtes Umkrystallisieren.

In dieser Weise dargestellt bildet der Fluorbenzoësäure-Ester eine Flüssigkeit, das Jodderivat aber eine bei 114° C. schmelzende, farblose Verbindung.

Das Methyl-p-Jodbenzoat, Schmelzpunkt 114° C., krystallisiert aus Äther + Alkohol in farblosen, schwach anisartig riechenden Nadeln, welche geometrisch sehr rein gebaut sind. Sie haben die Gestalt der Fig. 1.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 1,4144 : 1 : 0,8187.$$

1) Jaeger, diese Zeitschr. 1903, 38, 279; N. Jahrb. f. Min. usw. 1903, 1, 1—28. Ausz. diese Zeitschr. 41, 664.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$ vorherrschend, sehr stark glänzend, bisweilen mit feiner, verticaler Streifung versehen; $p\{210\}$ sehr scharf reflectierend; $b\{010\}$ schmal, fehlt öfters, gibt aber sehr scharfe Reflexe; $v\{122\}$ und $q\{011\}$ gut entwickelt; $i\{112\}$ klein und oft gänzlich fehlend.

Der Habitus ist nach $\{100\}$ abgeplattet, mit Streckung nach der c -Axe.

Es wurden gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$a : p = (100) : (210) =$	$*35^{\circ} 15\frac{3}{4}'$	—
$b : v = (010) : (122)$	$*51 \ 49$	—
$b : p = (010) : (210)$	$*54 \ 44\frac{1}{2}$	—
$v : v = (122) : (\bar{1}\bar{2}2)$	$76 \ 23$	$76^{\circ} 22'$
$b : q = (010) : (011)$	$50 \ 24\frac{1}{2}$	$50 \ 44\frac{1}{2}$
$a : v = (100) : (122)$	$77 \ 29$	$77 \ 23$
$v : v = (122) : (\bar{1}\bar{2}2)$	$25 \ 42$	$25 \ 44$
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$79 \ 12$	$79 \ 11$
$v : q = (122) : (011)$	$42 \ 50\frac{1}{2}$	$42 \ 37$
$p : q = (210) : (011)$	$68 \ 23$	$68 \ 33$
$v : i = (122) : (112)$	$17 \ 0\frac{1}{2}$	$16 \ 43\frac{1}{3}$
$i : i = (112) : (\bar{1}\bar{1}2)$	$43 \ 3$	$42 \ 55\frac{1}{3}$

Spaltbar nach $\{010\}$.

Die optische Axenebene ist $\{001\}$ mit der b -Axe als erster Mittellinie. Der scheinbare Axenwinkel in α -Monobromnaphtalin ist ca. 80° ; die Dispersion ist $q < v$. Auf a , p und b parallele Auslöschung.

Das spezifische Gewicht der Krystalle beträgt 2,020 bei 10°C. ; das Äquivalentvolum ist mithin = 129,70.

Topische Axen: $\chi : \psi : \omega = 6,8179 : 4,8203 : 3,9464$.

Aus den oben angeführten Bestimmungen geht die directe Isomorphie der Brom- und Jodverbindungen zweifellos hervor. Zum Vergleich habe ich hier die bezüglichen Daten für beide nochmals neben einander gestellt:

p-Brombenzoësäure-Ester
(Figg. 2 u. 3).

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 1,3967 : 1 : 0,8402.$$

Formen: $\{100\}, \{010\}, \{011\}, \{210\}, \{112\}, \{122\}.$

Auf $\{100\}$ feine Streifung parallel der c -Axe.

Spaltbar undeutlich nach b .

Optische Axenebene $\{001\}$; erste Mittellinie die b -Axe.

Winkelwerte:

$$a : p = 35^{\circ} 16'$$

$$b : v = 51 \quad 49$$

$$o : o = 42 \quad 55$$

usw.

p-Jodbenzoësäure-Ester.

Rhombisch-bipyramidal.

$$a : b : c = 1,4144 : 1 : 0,8187.$$

Formen: $\{100\}, \{010\}, \{011\}, \{210\}, \{112\}, \{122\}.$

Auf $\{100\}$ feine Streifung parallel der c -Axe.

Spaltbar nach b .

Optische Axenebene $\{001\}$; erste Mittellinie die b -Axe.

Winkelwerte:

$$a : p = 34^{\circ} 56'$$

$$b : v = 51 \quad 10$$

$$o : o = 43 \quad 50$$

usw.

Die scheinbaren Axenwinkel beider Verbindungen sind gleich, wenn man die Jodverbindung in α -Monobromnaphtalin, das Bromderivat in Cassiaöl beobachtet; die Dispersion in beiden Fällen ist von entgegengesetztem Charakter.

Deshalb sind es hier Br - und J -Verbindung, welche sich analog verhalten; dagegen zeigt die Chlorverbindung das abweichende Verhalten. Die Schmelzpunkte hingegen steigen ganz regelmäßig: $44^{\circ} C.$, $79\frac{1}{2}^{\circ}$, $114^{\circ} C.$

Ich habe dann das Verhalten dieser Körper im Flüssigkeitszustande erforscht durch Bestimmung der binären Schmelzcurven, welche in der Fig. 4 wiedergegeben sind. Die Concentration ist in Molekülprocenten ausgedrückt.

Die Schmelzcurve der Br - J -Verbindung weicht praktisch nicht von einer geraden Linie ab; die Differenzen sind nur geringfügig. Die Schmelzpunktserniedrigung des Jodderivates ist deshalb praktisch direct proportional der Anzahl hinzugefügter Moleküle der Bromverbindung.

Die Schmelzcurven der Cl - J - und Cl - Br -Verbindung haben analoge Form. Alle beobachteten Endschmelzpunkte liegen hier zwischen niedrigstem und

Fig. 4.

höchstem Schmelzpunkt. Beide Schmelzcurven gehören zum steigenden Typus Roozebooms. Die unteren Äste sind thermometrisch nicht bestimmbar, obgleich die Anwesenheit derselben bewiesen wurde, und zwar, daß sie in relativ großer Entfernung liegen vom oberen Aste, wenigstens an der Seite der höchstschmelzenden Verbindung. Die Ursache der unscharfen Bestimmung dieses Astes ist gelegen in dem sehr flachen Verlaufe der Abkühlungscurve, so daß eine bestimmte Lage für den Punkt, der den unstetig stattfindenden Wärmeeffect während des Abkühlens angeben soll, nicht anzugeben ist.

Die Bestimmung der Mischungsgrenzen durch Untersuchung der festen Phasen, welche mit Lösungen von bekannter Concentration im Gleichgewicht sind, schlägt fehl infolge von Schwierigkeiten analytischer Art. Es wurde deshalb versucht, die Mischungsgrenzen nach krystallographischer Methode zu bestimmen. Es wurden dazu Lösungen von Gemischen der beiden Ester, z. B. der Chlor- und Bromester, in Äther + Alkohol gelöst, und die durch langsame Verdampfung erhaltenen Mischkrystalle erst gemessen und dann ihre Zusammensetzung ermittelt durch den Endschmelzpunkt. Denn wenn man annehmen darf, daß bei dieser Weise des Operierens das letzte feste Teilchen wirklich in stabilem Gleichgewicht mit der umgebenden flüssigen Masse ist, dann geben die so gefundenen Endschmelzpunkte durch Vergleich mit dem schon gefundenen oberen Aste der Schmelzcurve auch wirklich die molekularprocentische Zusammensetzung der Mischkrystalle an.

Nimmt man wenig *Cl*-Ester und viel *Br*-Ester, dann krystallisieren aus der alkoholischen Lösung monokline Mischkrystalle, welche genau die Gestalt des monoklinen *Cl*-Esters besitzen. Von solchen Krystallen wurden nie Schmelzpunkte beobachtet, welche höher als $46,5^{\circ}$ C. waren. Beim umgekehrten Verhältnis der Componenten dagegen setzen sich Mischkrystalle vom Typus des rhombischen *Br*-Esters ab. An diesen Krystallen beobachtete ich nun merkwürdigerweise Schmelzpunkte von $79,5^{\circ}$ C. bis zu 47° C., niedriger als 47° C. fand ich dieselben nie.

Es scheint daher — unter Annahme, daß die Endglieder der monoklinen Reihe praktisch nicht von Krystallen differieren, welche den Schmelzpunkt $46\frac{1}{2}^{\circ}$ oder 47° C. aufweisen — daß rhombische Mischungsphasen existieren können, welche sich beim »Übergangspunkte« 47° unmittelbar den monoklinen Phasen anschließen!

Nun habe ich aber gefunden, daß rhombische Mischkrystalle von sehr verschiedenen Schmelzpunkten, zusammen im geschlossenen Rohre während mehrerer Monate im Dunkeln aufbewahrt, matt und zum Teil undurchsichtig werden, mit rauher Oberfläche, sobald ihr Schmelzpunkt unterhalb 65° C. fällt. Es ist obendrein hervorzuheben, daß die rhombischen Mischungen unterhalb 65° um so schlechter ausgebildet und krummflächig, mehr und mehr tordiert, oft als in einem Zwangzustande befind-

lich, erscheinen, je mehr ihr Schmelzpunkt von 63° C. abweicht und sich 47° C. nähert.

Ich muß deshalb schließen, daß, unter Annahme der oben herbeigeführten Gleichgewichtshypothese, alle *rhombischen* Mischungen unterhalb 66° C. schmelzend, metastabile Zustände vorstellen, welche sich mit großer Langsamkeit im festen Zustande spalten, um sich partiell in monokline Glieder der Reihe umzusetzen.

Die Schmelzcurve *i, c* bekommt dann die Gestalt der Fig. 4; die erwähnten metastabilen Zustände liegen alle auf dem punktierten Teile des unteren Astes rechts, welcher Ast die Zusammensetzung der mit der geschmolzenen Masse coëxistierenden Mischkrystalle vorstellt. Die »stabile« Lücke in der Mischungsreihe erstreckt sich deshalb dann von circa 18% bis zu 60% des Bromesters.

Aus dem Vorigen läßt sich folgern, daß durch die sehr langsame Umwandlung der rhombischen Mischungen mit Mischungsverhältnissen unterhalb 60% des Bromesters, in monoklinen Mischungen mit weniger als 60% des Esters, neben rhombischen, auch in dieser Weise keine scharfe Bestimmung der Mischungsgrenzen zu erbringen ist.

Noch schwieriger wie im beschriebenen Falle ist dies im System des *Cl*- und *J*-Esters. Dort ist das Endglied der monoklinen Reihe noch viel näher an der Coordinatenaxe, als im obigen Falle. Infolge des sehr großen Unterschiedes der Löslichkeit beider Verbindungen bekommt man hier aus alkoholischen Lösungen nie etwas anderes, als rhombische sehr feine Nadelchen, während die monoklinen Phasen so undeutlich krystallisieren, daß sie für genauere Untersuchung gänzlich ungeeignet sind.

Dagegen krystallisieren die *Br*- und *J*-Verbindungen leicht in allen Verhältnissen. Die Winkelwerte der schönen, ganz klaren und von optischen Anomalien freien Mischkrystalle differiren nur wenig von jenen der zwei Componenten. Sie besitzen analoge, molekulare Structur, und auch ihre Äquivalentvolumina differiren nur unerheblich im Vergleich mit dem Volum des festen *Cl*-Esters.

In bezug auf die Schmelzpunktserniedrigung der höchstschmelzenden Verbindung durch Zusatz der niedrigerschmelzenden ist noch hervorzuheben, daß diese nicht — wie im System *Br*- und *J*-Ester — proportional der Anzahl zugesetzter Moleküle ist. (Unrichtige »Küstorsche Regel«). Bei den Mischungen des *Cl*- und *J*-Esters liegen diese Erniedrigungen stets auf einer Curve, welche oberhalb der Geraden der proportionellen Schmelzpunktserniedrigung liegt; im System *Cl*- und *Br*-Ester aber auf einer zweiperiodischen Curve, welche unterhalb der genannten geraden Linie gelegen ist.

Schließlich sei bemerkt, daß die sich aus alkoholischen Lösungen absetzenden Mischkrystalle einen größeren Gehalt am höher schmelzenden

Componenten besitzen als die Lösung, aus welcher sie sich abgesetzt haben. So kamen aus einer Lösung, welche 20% *Br*-Ester und 80% *Cl*-Ester enthält, erst rhombische Mischkrystalle, welche einen Schmelzpunkt von 57° C. aufwiesen, correspondierend mit einer beträchtlich höheren Prozentzahl des Bromesters als 20%.

Fig. 5.

Das Chlorderivat, welches monoklin ist, mit $a:b:c = 1,8626:1:3,4260$ und $\beta = 64^\circ 11'$, und mit den Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $\sigma\{\bar{1}02\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $\omega\{\bar{1}11\}$, $o\{111\}$ und $\xi\{\bar{1}13\}$, zeigt einen Habitus, welcher in keinem Falle jenem der anderen zwei Derivate nahe kommt, obgleich dieser Habitus, wie die Figuren 5—9 zeigen, in hohem Grade veränderlich ist mit der Wahl des Lösungsmittels und der Temperatur während der Krystallisation.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Der Habitus der *Br*- und *J*-Verbindungen dagegen ist vollkommen analog; beim *J*-Ester ist er obendrein unter sehr veränderten Umständen der Krystallisation ziemlich constant (Fig. 8), während er beim *Br*-Derivate noch einigermaßen veränderlich erscheint, wie die Fig. 8 und 9 zeigen. Mit steigendem Atomgewichte nimmt daher hier die Tendenz zur Variation des Habitus unter varierten Umständen während des Krystallisierens regelmäßig ab.

Das spezifische Gewicht und die topischen Parameter sind:

Cl-Ester: $d_{20} = 1,382$; $V = 123,37$; $\chi:\psi:\omega = 5,1734:2,7774:9,5453$.

Br-Ester: $d_{20} = 1,689$; $V = 127,29$; $\chi:\psi:\omega = 6,6644:4,7694:4,0070$.

J-Ester: $d_{20} = 2,020$; $V = 129,70$; $\chi:\psi:\omega = 6,8179:4,8203:3,9464$.

Alle diese Tatsachen gestatten keine andere Erklärung, als die Annahme, daß die drei halogenierten Benzoësäureester dimorph sind, und zwar muß der *Cl*-Ester noch eine labilere rhombische, die *Br*- und *J*-Verbindungen aber noch eine labilere monokline Form besitzen.

In einer Abhandlung von Bruni und Padoa¹⁾ wird von Helene Duse ein »monokliner« p-Brombenzoësäure-Methylester beschrieben, und zwar um eine »Isomorphie« zu beweisen mit dem analogen p-Nitrobenzoësäure-Ester. Die angeführten Messungen aber stehen in gar keinem Zusammenhange mit denjenigen, welche am Chlorderivate ausgeführt worden sind, so daß diese »monokline« Form jedenfalls nicht die gesuchte sein kann. Die Daten und Winkelwerte, welche dort angeführt werden, stimmen sogar in keiner Hinsicht mit den Werten, welche ich am Bromderivate fand, während doch die beobachtete Krystallform als durchwegs auftretende, daher *stabile* Form des Bromesters beschrieben wird. Es kommt mir zweifelhaft vor, ob diese Messungen der Italienerin wohl richtig sind; vielleicht aber hat sie gar keinen p-Brombenzoësäure-Ester in Händen gehabt.

Alle Versuche, die genannte »monokline« Form des Bromderivates zu bekommen, sind bisher ohne jedes Resultat gewesen.

Um eine eventuell vorliegende Dimorphie dieser Körper zu prüfen, benutzte ich die Lehmannsche mikroskopische Methode, und zwar mittels des von ihm construierten Krystallisationsmikroskopes.

In keinem Falle aber konnte ein positives Resultat erzielt werden. Wohl beobachtete ich bei diesen Körpern anscheinend zwei verschiedene Arten der Krystallisation, namentlich einerseits lange, feine, andererseits parallelogrammatische, sehr flache Nadeln. Beide Arten zeigten aber parallele Auslöschung und unterschieden sich überhaupt nur so unbedeutend, daß, mit Rücksicht auf die Tendenz zur Variation des Habitus, welche zweien dieser Körper so sehr eigen ist, ich es nicht wage, die beiden Krystallarten als »verschieden«, im Sinne einer vorliegenden Dimorphie, zu erklären. Auch Mischungen der Ester verhielten sich so.

Obgleich ich deshalb eine Isodimorphie hier sehr wahrscheinlich erachte, so ist dieselbe keineswegs streng bewiesen, und ebenso wenig, ob es sich hier um enantiotrope oder monotrope Modificationen handelt.

Schließlich führe ich noch einige Daten an bezüglich der vier halogenierten Benzoësäuren.

1. Die p-Chlorbenzoësäure, Schmelzpunkt 243° C., ist von Fels²⁾ gemessen. Sie ist monoklin, mit: $a:b:c = 4,2738:1:3,3297$ und $\beta =$

1) Bruni e Padoa, Gazz. chim. ital. 1904, 34a, 433; Rendic. Lincei 1903, 5a, 12, 348. S. das Ref. am Schlusse dieses Heftes S. 76.

2) Fels, diese Zeitschr. 1900, 32, 389.

$78^{\circ} 24\frac{1}{2}'$, wenn die beobachteten Formen als $\{100\}$, $\{001\}$, $\{\bar{2}07\}$, $\{111\}$, $\{\bar{2}33\}$, $\{\bar{3}22\}$, $\{\bar{4}11\}$ angenommen werden.

2. Die p-Fluorbenzoësäure, Schmelzpunkt 182° C., ist gleichfalls monoklin. Legt man den auftretenden Flächen die Symbole $\{100\}$, $\{001\}$, $\{\bar{2}03\}$, $\{\bar{4}03\}$ und $\{043\}$ bei, so gestaltet sich das Parameterverhältnis zu $a:b:c = 1,192:1:3,183$ und $\beta = 78^{\circ} 16'$; die Messungen können nur als annähernde gelten.

Der Schmelzpunkt der p-Fluorsäure wird durch Zusatz der *Cl*-Verbindung erhöht.

Einige Daten: $(00\bar{1}):(20\bar{3}) = 69^{\circ} 56'$; $(\bar{2}03):(\bar{4}03) = 15^{\circ} 36'$; $(\bar{4}03):(100) = 16^{\circ} 14'$; $(001):(100) = 78^{\circ} 16'$; $(001):(043) = 76^{\circ} 28'$; $(043):(04\bar{3}) = 27^{\circ} 4'$.

Der Habitus ist dünntaflig nach *c*, mit rechteckigem Umriß. Krystalle aus Äther + Alkohol. Auf *c* parallel orientierte Auslöschung.

3. Die p-Brombenzoësäure, Schmelzpunkt 252° C., wurde in sehr kleinen, mangelhaften Krystallen aus Benzol + Äthylacetat erhalten. Sie sind monoklin und wahrscheinlich isomorph mit den beiden anderen Säuren. Der Winkel β beträgt circa $78\frac{2}{3}^{\circ}$.

4. Die p-Jodbenzoësäure, Schmelzpunkt 267° C., konnte bisher nicht in geeigneter Form erhalten werden ihrer geringen Löslichkeit wegen.

Die Schmelzpunkte der vier Verbindungen liegen hier ganz regelmäßig.