

sondern wie aus den Versuchen von Nowatke und uns hervorgeht, allgemeiner Natur. Für jede Substanz muß zur Ermittlung von  $\lambda$  vorerst das geeignete  $\Delta c$  ermittelt werden, d. h. die Konzentrationsdifferenz, bei der in genügend weitem Meßbereich  $\lambda$  praktisch konstant bleibt.

Keine besonderen Schwierigkeiten dürfte die Erklärung für die festgestellte Abhängigkeit der Dialysenkonstante von der Konzentration bei praktisch konstantem und genügend kleinem  $\Delta c$  bereiten. Vergleicht man hiermit die in einer vorangehenden Mitteilung<sup>19)</sup> für  $\alpha$ -Methyl-glucosid in Wasser festgestellte Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration, gemessen nach der Methode der isothermen Destillation, dann ergibt sich, daß der mit zunehmender Konzentration erfolgenden Abnahme der Dialysenkonstante eine Abnahme des osmotischen Druckes ( $P/c$ ) parallel geht (vergl. Tab. 7). Dies muß erwartet werden, wenn einerseits in dem Meßbereich der osmotische Druck ein Maß für die Zahl der Einzelteilchen in der Volumeneinheit und damit für das Teilchengewicht und andererseits auch die Dialysenkonstante eine für das Teilchengewicht charakteristische Größe ist. Die bei gleichem  $\Delta c$  mit zunehmender Konzentration erfolgende Abnahme des Dialysen-Koeffizienten dürfte also auf eine mit der Konzentration zunehmende Molekülvergrößerung (Komplex-Bildung, Molekül-Assoziation) zurückzu führen sein.

Wenn auch infolge des spezifischen Einflusses der chemischen Konstitution die Dialysen-Methode für organische Stoffe als eine exakte Bezugsmethode sicher nicht anwendbar ist, so geht aus den vorangehenden Versuchen doch hervor, daß die Diffusionskonstante sich in Abhängigkeit von der Konzentration in gleichem Sinne ändert, wie der osmotische Druck. In dieser Hinsicht ergänzen und bestätigen sich qualitativ die Diffusionsmethode und die osmotischen Methoden.

Hr. Dr. Werner Rathje dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium, das ihm die Durchführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht hat.

#### 244. H. Lettré, H. Barnbeck, W. Fuhst und F. Hardt: Zur Isomorphie organischer Verbindungen (II. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Allgem. Chem. Universitätslaborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1937.)

Von Grimm<sup>2)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß Atome und Pseudoatome, die durch den Hydrid-Verschiebungs-Satz zusammengefaßt werden können, bei organischen Stoffen als isomorph vertretbare Substituenten besonders häufig auftreten. Wir haben hierüber eine Untersuchung an der Benzoesäure und an substituierten Benzoesäuren durchgeführt. Als Kriterium der Isomorphie diente die Abscheidung von Mischkrystallen aus dem Schmelzfluß. Die substituierten Benzoesäuren waren *o*-, *m*- und *p*-Oxy-, Chlor-, Brom- und Methyl-benzoesäure.

<sup>19)</sup> M. Ullmann, Angew. Chem., **49**, 926 [1936].

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: Lettré, Barnbeck u. Lege, B. **69**, 1152 [1936].

<sup>2)</sup> Grimm, Tittus u. Günther, Ztschr. physik. Chem. (B) **14**, 169 [1931].

A) Die Schmelzpunktsdiagramme der zwölf substituierten Benzoesäuren gegen Benzoesäure sind in Fig. 1 angegeben. In keinem dieser Fälle zeigt sich eine Bildung von Mischkristallen<sup>3)</sup>.

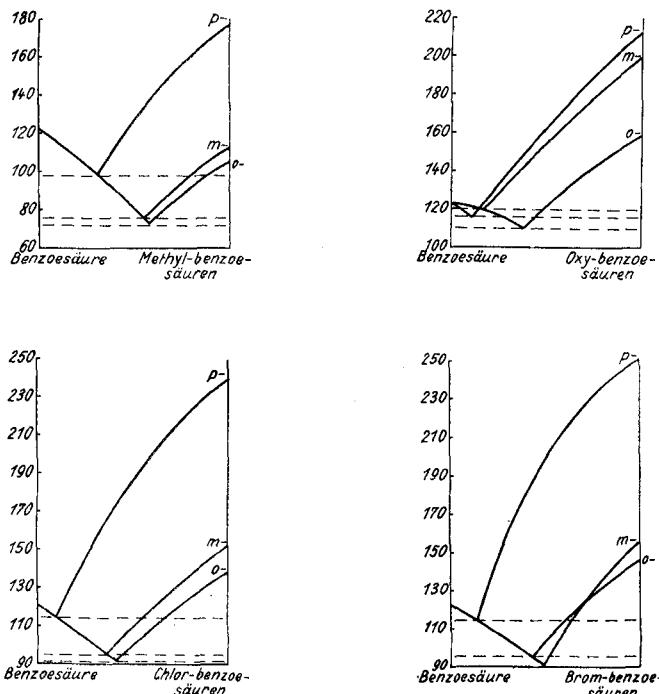


Fig. 1.

B) Die Kombinationen der stellungsgleichen Säuren mit verschiedenen Substituenten. In der I. Mitteilung hatten wir berichtet, daß die drei stellungsgleichen Chlor- und Methyl-benzoesäuren unter sich Mischkristalle bilden, während die drei Oxy-benzoesäuren mit den entsprechenden Chlor- und Methyl-benzoesäuren keine Mischkristalle bilden. Die drei Brom-benzoesäuren bilden mit den stellungsgleichen Chlor- und Methyl-benzoesäuren Mischkristalle, aber nicht mit den Oxsäuren (s. Fig. 2).

C) Die Kombinationen der Stellungsisomeren mit gleichen Substituenten zeigen in keinem Fall Mischkristallbildung. Also die *o*-Oxy-benzoesäure nicht mit der *m*- und der *p*-Oxy-benzoesäure, die *m*- nicht mit der *p*-Oxy-benzoesäure. Entsprechend verhalten sich die Brom-, Chlor- und Methyl-benzoesäuren.

<sup>3)</sup> Diagramme Benzoësäure-Chlor-benzoesäuren s. a. Bornwater u. Hollemann, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 890 [1929].

In Tab. I sind diese Befunde noch einmal zusammengestellt. Man erkennt daraus, daß das Wasserstoffatom weder in der *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung mit Chlor, Brom, Hydroxyl oder Methyl isomorph vertretbar ist. Ebenso verhält sich die Hydroxylgruppe, während Chlor, Brom und Methyl unter sich isomorph vertretbar sind. In Tab. II sind die Kombinationen der Stellungsisomerien mit gleichen Substituenten zusammengestellt. Die Tat-

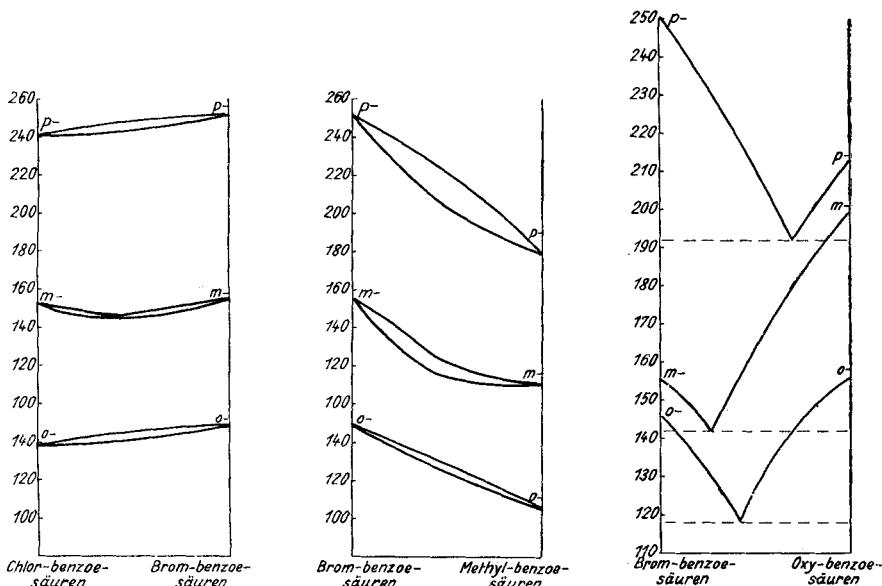


Fig. 2.

sache, daß hier in keinem Fall Mischkrystallbildung auftritt, schließt sich den Befunden an, daß das Wasserstoffatom nicht mit den vier Substituenten isomorph vertretbar ist. Unter dem Gesichtspunkt der isomorphen Vertretbarkeit von Substituenten ist die Kombination zweier Stellungsisomerer so anzusehen, daß z. B. in der Kombination *o*-Chlor-benzoësäure gegen *m*-Chlorbenzoësäure ein zweimaliger Austausch von Substituenten vorliegt: *ortho*-H der *m*-Säure gegen das Chlor der *o*-Säure und *meta*-H der *o*-Säure gegen das Chlor der *m*-Säure. Sinngemäß läßt sich so auch die Carboxylgruppe auf ihre isomorphe Vertretbarkeit hin einbeziehen. Insgesamt läßt sich für die 42 untersuchten binären Kombinationen der Benzoësäure und ihrer Substitutionsprodukte folgendes Schema aufstellen: Die sechs Substituenten lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Gruppe 1 enthält —COOH, —H und —OH, Gruppe 2 —Cl, —Br und —CH<sub>3</sub>. Die Substituenten der Gruppe 1 sind weder unter sich noch mit einem Substituenten der Gruppe 2 isomorph vertretbar. In Gruppe 2 sind die Substituenten unter sich isomorph vertretbar.

Von den insgesamt möglichen 78 binären Kombinationen der 13 Benzoësäuren bleiben noch 36 übrig. Diese enthalten die Kombinationen von Stellungsisomerien mit verschiedenen Substituenten. Nach dem oben an-

Tabelle I.

Substi- tuenten	Grundsubstanzen. X wird systematisch variiert.			
H	Eutektisch <sup>4)</sup>	Eutektisch	Eutektisch	Mischkr. v.
OH				
H	Eutektisch	Eutektisch	Eutektisch	Mischkr. v.
Cl				
H	Eutektisch	Eutektisch	Eutektisch	Mischkr. v.
Br				
H	Eutektisch	Eutektisch	Eutektisch	—
CH <sub>3</sub>				
OH	Eutektisch	Eutektisch	Eutektisch	Mischkr. t.
Cl				
OH	Eutektisch	Eutektisch	Eutektisch	—
Br				
OH	Eutektisch	Eutektisch	Eutektisch	—
CH <sub>3</sub>				
Cl	Mischkr. v.	Mischkr. v.	Mischkr. v.	Mischkr. v.
Br				
Cl	Mischkr. t.	Mischkr. v.	Mischkr. v.	Mischkr. v.
CH <sub>3</sub>				
Br	Mischkr. v.	Mischkr. v.	Mischkr. v.	—
CH <sub>3</sub>				

gegebenen Schema wird man erwarten können, daß in keinem dieser Fälle Mischkristallbildung auftritt, denn wenn Stellungsisomere mit gleichen Substituenten keine Mischkristalle bilden, werden solche mit verschiedenen Substituenten sich ebenso verhalten. Einige Beispiele, die wir untersuchten, bestätigen dies:

*o*-Brom-benzoësäure gegen *m*-Chlor-benzoësäure: Eutektikum.

*m*-Brom-benzoësäure gegen *p*-Chlor-benzoësäure: Eutektikum.

*p*-Brom-benzoësäure gegen *m*-Chlor-benzoësäure: Eutektikum.

*p*-Brom-benzoësäure gegen *m*-Methyl-benzoësäure: Eutektikum.

In Tab. I sind die gleichen Substituenten, die in den Benzoësäuren enthalten sind, in der β-Stellung des Naphthalins auf ihre Fähigkeit zur isomorphen Vertretbarkeit hin zusammengestellt (nach Arbeiten von Küster<sup>5)</sup>, Rudolfi<sup>6)</sup>, Grimm<sup>2)</sup>, Klemm<sup>7)</sup>). Hier zeigt sich, daß H, OH, Cl, Br und

<sup>4)</sup> s. a. Hrynakowski, Ztschr. physik. Chem. **171**, 114 [1934].

<sup>5)</sup> Ztschr. physik. Chem. **17**, 357 [1895].

<sup>6)</sup> Ztschr. physik. Chem. **66**, 718 [1909].

<sup>7)</sup> Klemm, Klemm u. Schiemann, Ztschr. physik. Chem. **165**, 379 [1933].

Tabelle II.

Substituenten			
OH	Eutekt.	Eutekt.	Eutekt.
OH			
Cl	Eutekt. <sup>a)</sup>	Eutekt. <sup>a)</sup>	Eutekt. <sup>a)</sup>
Cl			
Br	Eutekt.	Eutekt.	Eutekt.
Br			
CH <sub>3</sub>	Eutekt.	Eutekt.	Eutekt.
CH <sub>3</sub>			

CH<sub>3</sub> sich wechselseitig isomorph vertreten können, also ein anderes Verhalten als bei den Benzoesäuren. Dieser Vergleich zeigt, daß man nicht allgemein zwei Substituenten als isomorph vertretbar oder nicht isomorph vertretbar ansehen kann, daß Befunde dieser Art sich jeweils auf eine Stoffklasse beschränken müssen und nicht verallgemeinert werden können. Von der isomorphen Vertretbarkeit des Chlors und Broms kennt man bis jetzt keine Ausnahme, diese beiden Substituenten sind also wirklich isomorph vertretbare Substituenten im allgemeinsten Sinne. Bei anderen Substituenten kann diese Fähigkeit jedoch durch den Gesamtaufbau des Moleküls, in das sie eingetreten sind, wesentlich beeinflußt werden. Welche Rolle hierbei der Größe des Moleküls zufällt, bleibt zu untersuchen.

#### Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme der Schmelzpunktsdiagramme erfolgte in der in der ersten Mitteilung angegebenen Weise. Die abgewogenen Gemische der Säuren wurden geschmolzen und die erstarrten Schmelzen pulverisiert und untersucht. Bei der mikroskopischen Untersuchung des Schmelzvorganges von sublimierenden Säuren wurden die Gemische in abgeschmolzenen Schmelzpunktscapillaren eingeschlossen.

*o*-Oxy-benzoesäure, *m*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*m*-Oxy-benzoesäure.

Zusammensetzung.....	100	90.5	80.6	69	61.4	49.9	40.2	30	20	9.5	0
Auftau-Punkt .....	—	144	144	144	143.5	144	144	143	144	144	—
Schmp. ....	201	197	193	186	181.5	173	163	146	150	155	157/8

*o*-Oxy-benzoësäure, *p*-Oxy-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*p*-Oxy-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	89.9	79.4	70.3	61	50	42.6	32.3	20.3	10.4	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	146	146	146	146	146	146	146	146	146	—
Schmp. . . . .	213	210	206	201	194.5	185	176	161	149	155	157/8

*m*-Oxy-benzoësäure, *p*-Oxy-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*p*-Oxy-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	89	79.9	70.2	68.8	50.1	40	31	19.6	11.4	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	174.5	174	174.5	174	174.5	174	174.5	174	174	—
Schmp. . . . .	213	209	205	199.5	192	179	178	184.5	190	194.5	201

*o*-Brom-benzoësäure, *m*-Brom-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*m*-Brom-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	114	113	113	113	113	113	113	113	113	—
Schmp. . . . .	155	148	142	135	126	114	122	130	136	141	146

*o*-Brom-benzoësäure, *p*-Brom-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*p*-Brom-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	80	70	60	50	40	30	20.3	10	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	137	137	137	137	137	137	137	137	137	—
Schmp. . . . .	251	243	239	228	217	207	192	176	158	140	146

*m*-Brom-benzoësäure, *p*-Brom-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*p*-Brom-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	80.3	70.3	60	50	40	29.7	20	10	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	137	137	137	137	137	137	137	137	137	—
Schmp. . . . .	251	247	239	231	223	210	198	180	156	148	155

*o*-Methyl-benzoësäure, *m*-Methyl-benzoësäure. Zusammensetzung in  
 Gew.-% *o*-Methyl-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	66	66	66	66	66	66	66	66	66	—
Schmp. . . . .	104/5	100	96	91	83	69	91	102	107	110	111

*o*-Methyl-benzoësäure, *p*-Methyl-benzoësäure. Zusammensetzung in  
 Gew.-% *o*-Methyl-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	85	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	—
Schmp. . . . .	104/5	100	94	92	110	129	142	152	161	169	175	178

*m*-Methyl-benzoësäure, *p*-Methyl-benzoësäure. Zusammensetzung in  
 Gew.-% *m*-Methyl-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	85	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	89	89	89	89	88	89	89	89	89	90	—
Schmp. . . . .	111	104	96	98	115	130	143	151	161	168	175	178

*o*-Brom-benzoësäure, *m*-Chlor-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*m*-Chlor-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	112	112	112	112	112	112	112	113	113	—
Schmp. . . . .	153	148.5	143	136	130	121	118	128	134	141	146

*m*-Brom-benzoësäure, *p*-Chlor-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*p*-Chlor-benzoësäure.

Zusammensetzung . . . . .	100	90	80	70	60	50.3	40	30	20.3	9.9	0
Auftau-Punkt . . . . .	—	138	138	138	138	138	138	138	138	138	—
Schmp. . . . .	240	234	229	222	215	204	193	178	153	147	155

*p*-Brom-benzoësäure, *m*-Chlor-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*m*-Chlor-benzoësäure.

Zusammensetzung.....	100	90	80	70	60	50	40	30.5	20	10	0
Auftau-Punkt .....	—	143	143	143	143	143	143	143	143	143	143
Schmp. ....	153	149	148	170	191	208	220	230	239	247	251

*p*-Brom-benzoësäure, *m*-Methyl-benzoësäure. Zusammensetzung in Gew.-%  
*m*-Methyl-benzoësäure.

Zusammensetzung.....	100	90	80	70	60	50	40.2	30	20	10	0
Auftau-Punkt .....	—	105	105	105	105	105	105	105	105	105	—
Schmp. ....	111	106	141	166	184	196	212	224	235	246	251

#### 245. Günther Schiemann und Hans Georg Baumgarten: Über aromatische Fluorverbindungen, XXII. Mitteil.: Zur Frage eines *ortho*-Einflusses<sup>1)</sup>.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 24. Mai 1937.)

Viele Reaktionen aromatischer Fluorverbindungen verlaufen so, als wäre kein Fluor im Molekül vorhanden. Insbesondere lassen sich Fluor-nitro-Verbindungen, auch diejenigen mit *ortho*-Stellung dieser beiden Substituenten, ohne Störung durch das Fluoratom reduzieren. In der vorangegangenen Mitteil.<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß ein diesbezüglicher anderer Befund von H. Willstaedt und G. Scheiber auf einem Irrtum beruhte. Aber bereits früher wurde darauf hingewiesen<sup>2)</sup>, daß es Fälle gibt, in denen sich fluorierte Verbindungen anders verhalten als die entsprechenden fluorfreien oder durch andere Halogene substituierten Verbindungen. Hierher gehört z. B. die Oxydation von Fluor-toluol durch Kaliumpermanganat zu *o*-Fluor-benzoësäure, die nur in 37-proz. Ausbeute entsteht, während man bei den *m*- und *p*-Säuren leicht über 60 % erreichen kann<sup>3)</sup>. Erwähnt seien auch die Ergebnisse von H. H. Hodgson und J. Nixon<sup>4)</sup> an Fluor-dibrom-anisol, die diese Forscher mit der größeren „allgemeinpolaren Wirkung“ des Fluors erklärten.

An Abkömmlingen der *o*-Fluor-benzoësäure beobachteten wir nun eine eigentümliche Reaktionshinderung, die wir auf den Einfluß des *ortho*-ständigen Fluors zurückführen zu müssen glauben. Die Versuche, über die im folgenden berichtet werden soll, wurden angestellt, um von *o*-Fluor-benzoësäure oder ihrem Amid zu *o*-Fluor-anilin zu gelangen.

Die Säure ist durch Chlorieren von *o*-Fluor-toluol zu *o*-Fluor-benzotrichlorid vom Sdp.<sub>12</sub> 94.6° (über *o*-Fluor-benzylchlorid vom Sdp.<sub>38</sub> 86° und *o*-Fluor-benzalchlorid vom Sdp.<sub>13</sub> 71.5°) leicht darzustellen. In heißer 5—10-proz. Salzsäure löst sie sich leichter als in heißem Wasser und krystallisiert beim Abkühlen wesentlich besser wieder aus.

<sup>1)</sup> G. Schiemann u. E. Ley, XXI. Mitteil.: B. **69**, 960 [1936].

<sup>2)</sup> G. Schiemann, Vortr. Juli 1934, vergl. Angew. Chem. **46**, 708 [1934]; Vortr. Sept. 1936, vergl. Angew. Chem. **49**, 764 [1936]; s. auch Habilitationsschrift Hannover 1929, Chem.-Ztg. **54**, 270 [1930], und Ztschr. physik. Chem. (A) **156**, 403 [1931].

<sup>3)</sup> I. J. Slothouwer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 335 [1914]; A. F. Holleman u. I. J. Slothouwer, Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **19**, 497 [1910] (C. **1911** I, 74).

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1930**, 1085.