

120. Giuseppe Bruni: Zur isomorphen Vertretbarkeit einiger zweitwertiger Atome und Pseudoatome in organischen Verbindungen.

[Aus d. R. Politecnico, Istituto di Chimica Generale, Milano.]

(Eingegangen am 30. Mai 1940.)

A. Lüttringhaus und K. Hauschild berichten im Februar-Heft dieser Zeitschrift¹⁾ über Untersuchungen der Bildung von festen Lösungen zwischen organischen Stoffen. Dabei finden sie, daß Diphenylenoxyd und Fluoren eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden; dasselbe findet man bei den Paaren: Fluoren-Diphenylensulfid und Diphenylenoxyd-Diphenylensulfid, während Stoffpaare, die dieselbe Strukturähnlichkeit aufweisen, die jedoch die entsprechenden Elemente oder Gruppen in einer offenen Kette enthalten, keine Neigung zur Bildung von festen Lösungen zeigen. Die Autoren zitieren keine früheren auf diesem Gebiet gemachten Arbeiten und scheinen somit ihre Befunde als ganz neu zu betrachten.

H. Rheinboldt und S. Mathias berichten²⁾ über weitere Untersuchungen über die gegenseitige Vertretbarkeit von Schwefel und Sauerstoff; sie finden unter anderem, daß Phenylthiobenzoat und Phenylbenzoat eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden und zitieren als erste Forscher auf diesem Gebiete Cullinane und Plummer³⁾ und P. Pascal⁴⁾.

Ich möchte bemerken, daß derartige Beziehungen und Regelmäßigkeiten schon vor fast einem halben Jahrhundert von italienischen Forschern gefunden und veröffentlicht wurden. Ich erinnere an die umfangreiche Reihe von Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Bildung von festen Lösungen und chemischer Struktur organischer Verbindungen, die in den Jahren 1891—1900 im Laboratorium von Ciamician zu Bologna von mehreren Forschern, besonders von F. Garelli und später von mir, ausgeführt wurden.

Um die Tatsachen kurz zu schildern, möchte ich folgenden Satz aus einer zusammenfassenden Mitteilung Ciamicians über die Ergebnisse von Versuchen von A. Ferratini und F. Garelli, die 1894 in der Zeitschrift für physikalische Chemie erschien, wiedergeben: „Organische, cyclisch gleichartig gebaute Grundstoffe gleicher Ordnung, ohne Unterschied, ob sie additionelle Wasserstoffe enthalten oder nicht, scheiden, wenn sie im geschmolzenen Zustande vermischte zum Erstarren gebracht werden, feste Lösungen aus“⁵⁾.

Als „cyclische Grundstoffe“ sind hier die Grundverbindungen ohne substituierende Radikale und ohne Seitenketten gemeint.

Als cyclische Grundstoffe „gleicher Ordnung“ sind solche gemeint, die dieselbe Zahl von Ringen im Molekül enthalten, zum Beispiel:
erster Ordnung: Benzol, Pyrrol, Thiophen, Pyridin usw.;
zweiter Ordnung: Naphthalin, Indol, Inden, Chinolin und Isochinolin usw.;
dritter Ordnung: Phenanthren, Anthracen, Carbazol, Acridin usw.

Garelli erweiterte später diese Regelmäßigkeiten; so fand er z. B., daß Cumaron mit Naphthalin und Diphenylenoxyd mit Anthracen feste Lösungen bilden⁶⁾.

¹⁾ B. **73**, 145 [1940].

²⁾ B. **73**, 433 [1940].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1938**, 63.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **11**, 1030 [1912].

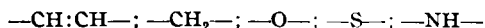
⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **18**, 1 [1894].

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. **18**, 1 [1895].

Solche Beziehungen wurden von mir später systematisch zusammengefaßt, und zwar zuerst in einer Abhandlung „Über feste Lösungen“, die ich anfangs dieses Jahrhunderts auf van't Hoff's Veranlassung schrieb⁷⁾, und dann in einem kleinen Buch „Feste Lösungen und Isomorphismus“⁸⁾.

In der ersteren Abhandlung⁷⁾ habe ich, soviel ich weiß, als erster versucht, verschiedene Reihen „isomorphogener“ Atome und Atomgruppen aufzustellen.

Als „sechste Reihe“ gab ich dort⁹⁾ folgende:



und bemerkte sofort: „Die Atom- und Gruppenreihe erweist sich fast ausschließlich in geschlossenen Ketten als isomorphogen“. So bilden Mischkrystalle:

mit Benzol: Cyclopentadien, Thiophen, Pyrrol;

mit Naphthalin: Inden, Cumaron, Indol;

mit Phenanthren: Fluoren, Diphenylenoxyd, Carbazol,

ferner:

mit Diphenyl: α, α' -Dithienyl;

mit Benzoesäure: α -Thiophensäure, α -Pyrrolcarbonsäure;

mit Acetophenon: Acetothienon. α - und γ -Acetylpyrrol.

Daß Gesagtes im allgemeinen sich nur auf cyclische Körper bezieht, hatten schon ich und Gorni bewiesen; so z. B. bilden Stilben, Diphenylmethan und Diphenylamin keine festen Lösungen miteinander¹⁰⁾.

Es wurde auch erkannt, daß die Neigung zur Bildung fester Lösungen sich am wenigsten bei der monocyclischen Reihe, deutlicher bei den Körpern mit zwei und noch mehr mit drei kondensierten Ringen zeigt.

In meiner Abhandlung von 1901 (S. 460) gab ich folgende Regel an: „Die Ähnlichkeit der Krystallform zweier Körper und ihre Neigung, miteinander feste Lösungen zu bilden, ist um so größer, je kleiner die isomorphogene Gruppe im Verhältnis zur Gesamtmasse des Moleküls ist, oder mit anderen Worten, je größer jener Teil ist, der allen Stoffen gemeinschaftlich bleibt“.

So bildet z. B. Furan eine Ausnahme, insofern es keine nennenswerte Neigung zur Mischkrystallbildung mit Benzol zeigt, während diese Fähigkeit sehr deutlich zwischen Cumaron und Naphthalin und viel stärker zwischen Diphenylenoxyd und Anthracen besteht.

Aus dem Gesagten geht deutlich hervor, daß sowohl die Versuchsergebnisse von Lüttringhaus und Hauschild, als auch die von Rheinboldt und Mathias, obwohl an sich teilweise neu, im Rahmen der von Garelli und mir aufgestellten Regeln ihren Platz einnehmen und aus diesen leicht vorauszusehen waren.

Ich freue mich, daß die Forschungen in dieser Richtung wieder aufgenommen worden sind.

⁷⁾ Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 6, 415—463 [1901].

⁸⁾ Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig [1908], S. 55—58 u. Tafel S. 57.

⁹⁾ Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 6, 459 [1901].

¹⁰⁾ Gazz. chim. Ital. 31, I, 48 [1901].