

im wesentlichen aus einem Gemenge von Camphenilan- und Isocamphenilansäure vom Schmp. 95—97°, das wir nach den Angaben von Bredt und Jagelki⁹⁾ durch 5-tägiges Digerieren mit HNO₃ vollständig in Isocamphenilansäure überführen konnten; Schmp. 117.5—118.5° (korr.), Mischprobe ebenso.

4) Nitril der Isocamphenilansäure (VII).

Bei der unter 3) erwähnten Behandlung der Fraktion I mit *p*-Nitrobenzoylchlorid hatte sich ein erheblicher Anteil der Veresterung entzogen; er konnte aus der Benzol-Lösung durch Abtreiben des Lösungsmittels an der Kolonne als Öl gewonnen werden. Dieses haben wir wiederholt in Xylol mehrere Stunden über Natrium gekocht, Xylol an der Kolonne abdestilliert und den Rückstand im Vak. fraktioniert; Sdp.₈ 93.5—96°; das Destillat erstarrte zu einer farblosen, paraffinartigen Masse; beständig gegen Brom in CHCl₃, Stickstoffprobe positiv; Ausb. 5 g in 45 g der nichtcarbonylischen Reaktionsprodukte.

5.512, 4.986 mg Sbst.: 16.205, 14.665 mg CO₂, 4.920, 4.510 mg H₂O. — 31.30 mg Sbst.: 2.51 ccm N (14.5°, 754.5 mm).
C₁₀H₁₅N (149.23). Ber. C 80.48, H 10.13, N 9.39. Gef. C 80.23, 80.26, H 9.99, 10.12, N 9.45.

Die Spaltung des Isocamphenilansäurenitrils gelang durch Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure oder mit Natronlauge nur unvollständig. Am besten führte folgende Arbeitsvorschrift zum Ziel: 2 g Nitril wurden mit einigen Kubikzentimetern rauchender Salzsäure eingeschmolzen und 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt gab nach dem Verdünnen mit Wasser die Isocamphenilansäure an Äther ab. Sie hinterblieb als feste weiße Masse; aus Petroläther und Aceton-Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 117.5—118.5° (korr.) und veränderte beim Mischen mit reiner Isocamphenilansäure ihren Schmelzpunkt nicht; Ausb. 1.0 g.

185. Hans Lettré: Zur Isomorphie organischer Verbindungen, VI. Mitteil.*)

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

(Eingegangen am 18. September 1940.)

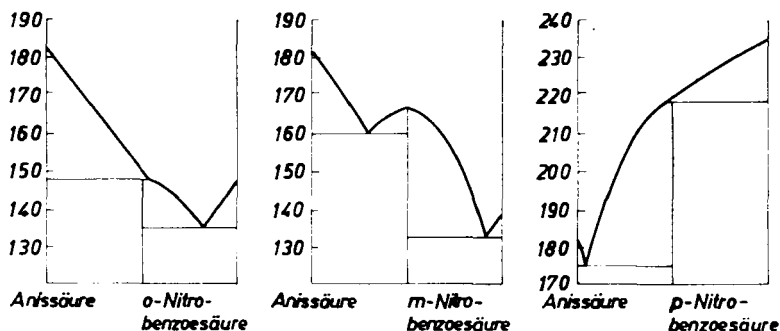
Entgegen ihrer Stellung in der Grimmschen Systematik¹⁾ hatte sich die Hydroxylgruppe als Substituent in der Benzoesäure nicht als isomorph vertretbar mit anderen Atomen und Pseudoatomen der 7. Gruppe des periodischen Systems erwiesen. In anderen Fällen, z. B. in der β -Stellung des Naphthalins, sind Chlor und Hydroxyl isomorph vertretbar¹⁾. Es sollte geprüft werden, ob der Ersatz des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe durch Methyl, der eine Verschiebung zum unpolaren Charakter bedeutet, dieser die Fähigkeit zur Mischkrystallbildung verleiht, wobei allerdings der Substituent zugleich nach Größe und Gestalt verändert wird. Daher wurden die Schmelzpunktdiagramme der Anissäure mit Benzoesäure und *p*-Oxy-, *p*-Methyl-, *p*-Chlor-, *p*-Brom- und *p*-Jod-benzoesäure untersucht. In allen Fällen wurden nur Eutektika gefunden. Ebenso wie die Hydroxylgruppe ist also die Methoxylgruppe auch nicht mit den

⁹⁾ A. 310, 127 [1900].

^{*)} V. Mitteil.: B. 73, 386 [1940].

¹⁾ Grimm, Tittus u. Günther, Ztschr. physik. Chem. (B) 14, 169 [1931].

anderen Substituenten isomorph vertretbar. *o*-Anisidin und *o*-Chlor-anilin bilden nach Aoyama und Morita²⁾ keine Mischkrystalle; auch in diesem Fall sind Chloratom und Methoxylgruppe nicht isomorph vertretbar.

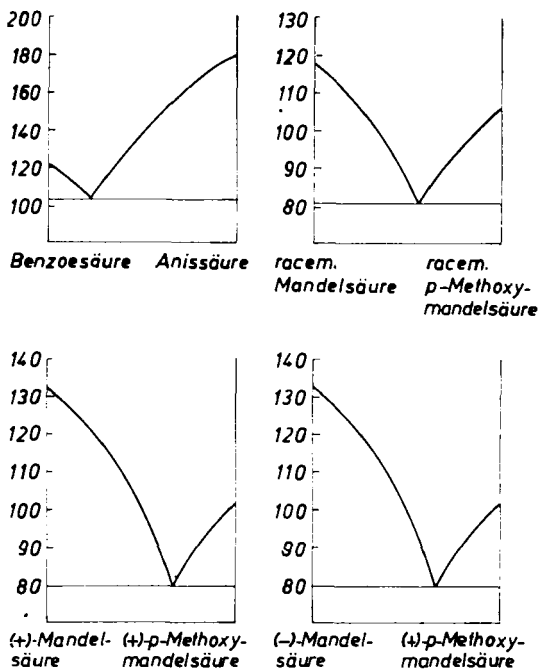


Abbild. 1.

Die drei stellungsisomeren Nitrobenzoesäuren haben sich als fähig erwiesen, mit Benzoesäure und mit einigen substituierten Benzoesäuren Molekülverbindungen zu bilden*). Die Anissäure wurde auf ihr Verhalten gegen die drei Nitrobenzoesäuren geprüft; sie bildet mit ihnen Anlagerungsverbindungen im Verhältnis 1:1 (Abbild. 1).

Oben wurde schon darauf hingewiesen, daß die an den substituierten Benzoesäuren getroffenen Feststellungen über die isomorphe Vertretbarkeit zweier Substituenten nicht verallgemeinert werden können und daß eine Erweiterung der Befunde auf andere Stoffklassen nur mit Vorsicht zu treffen ist. Bei Substanzen, die den Benzoesäuren strukturell nahestehen, haben wir bis jetzt aber die gleichen Verhältnisse angetroffen; so wurde bei der Untersuchung der Mischkrystallbildung der *p*-Nitranilide der Benzoesäure und substituierten Benzoesäuren ein völliges Parallelgehen mit dem Verhalten der Benzoesäuren selbst gefunden³⁾.

Für die Untersuchungen über die partielle Race-



Abbild. 2.

²⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **53**, 229 [1933].

³⁾ B. **71**, 1225 [1938].

mie⁴⁾ war das Verhalten der analogen Mandelsäuren von Interesse. Die Benzoesäure verhält sich zur Anissäure wie die *racem.* Mandelsäure zur *racem.* *p*-Methoxy-mandelsäure. In beiden Fällen findet sich keine Mischbarkeit; die Schmelzpunktsdiagramme zeigen nur ein Eutektikum (Abbild. 2). Ebenso verhalten sich die optisch aktiven Formen der Mandelsäure und *p*-Methoxy-mandelsäure; (+)-*p*-Methoxy-mandelsäure zeigt gegen (+)- und (—)-Mandelsäure nur ein Eutektikum. Nach Knorr⁵⁾ ist die *racem.* *p*-Methoxy-mandelsäure ein echtes Racemat. Entsprechend der früher angegebenen Systematik⁴⁾ handelt es sich in dem System Mandelsäure—*p*-Methoxy-mandelsäure um ein System von zwei echten Racematen, in dem die racemischen Formen nicht isomorph sind. Damit verknüpft bilden die sterisch gleichen Formen auch keine Mischkristalle, und zwischen den sterisch entgegengesetzten Formen tritt kein partielles Racemat auf.

An der Durchführung der Untersuchung haben sich die HHrn. H. Barnbeck, P. Lehmann und M. Stier beteiligt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Unterstützung der Arbeiten.

Beschreibung der Versuche.

Die Aufnahme der Schmelzpunktsdiagramme erfolgte in der früher angegebenen Weise*). In Abbild. 1 ist die Zusammensetzung in Mol-%, in Abbild. 2 in Gew.-% angegeben.

Anissäure, *p*-Oxy-benzoesäure. Zusammensetzung in Gew.-% Anissäure.

Zusammensetzung.....	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	158	158	158	158	158	158	158	158	158	—
Schmelzpunkt	182	176	169	163	165	176	186	195	201	207	213

Anissäure, *p*-Methyl-benzoesäure. Zusammensetzung in Gew.-% Anissäure.

Zusammensetzung.....	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	142	143	142	142	143	143	143	143	143	—
Schmelzpunkt	182	177	170	163	154	146	154	166	173	179	183

Anissäure, *p*-Chlor-benzoesäure. Zusammensetzung in Gew.-% Anissäure.

Zusammensetzung.....	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	168	168	168	168	168	168	168	168	168	—
Schmelzpunkt	182	176	170	178	189	202	212	220	227	233	240

Anissäure, *p*-Brom-benzoesäure. Zusammensetzung in Gew.-% Anissäure.

Zusammensetzung.....	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	171	171	172	171	172	172	172	172	172	—
Schmelzpunkt	182	177	173	184	197	210	221	230	239	247	251

Anissäure, *p*-Jod-benzoesäure. Zusammensetzung in Gew.-% Anissäure.

Zusammensetzung.....	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Auftau-Punkt	—	171	171	171	171	172	171	171	172	172	—
Schmelzpunkt	182	177	173	188	202	215	227	238	249	258	267

⁴⁾ B. **69**, 1594 [1936]; Angew. Chem. **50**, 581 [1937].

⁵⁾ B. **37**, 3176 [1904].