

angezeigt ist. Hier wurde wegen der verhältnismäßig geringen durch die Oxydationswirkung entstandenen Menge freien Jods die in dem gleichen Gemisch ohne Fettsäurezusatz während des 1-stdg. Stehenlassens auftretende freie Jodmenge bestimmt und beim Hauptversuch berücksichtigt. Bei einem Zusatz von 1 ccm gesättigter Kaliumjodidlösung fanden wir im Blindversuch unter diesen Versuchsbedingungen meist einen Verbrauch von ungefähr 1 ccm $n_{/500}$ -Thiosulfatlösung. Die Ermittlung der Jodbindung erfolgte stets unter Zusatz derselben Wassermenge, wie sie mit der Kaliumjodidlösung bei der Bestimmung der ASZ in das Reaktionsgemisch eingeführt war. Die Bestimmung der ASZ b geschah in gleicher Weise wie die der ASZ a, nur enthielt hier das Chloroform-Eisessig-Gemisch von vornherein freies Jod. Das Ergebnis zeigt Tafel 1. ASZ b ist unter Berücksichtigung der Differenz zwischen der beim Versuch zugesetzten freien Jodmenge und der besonders festgestellten Menge des unter gleichen Bedingungen gebundenen Jods berechnet. Ist mehr freies Jod zugesetzt als beim vorhergehenden Versuch gebunden wurde, so ist dieser Mehrbetrag von dem Verbrauch an $n_{/500}$ -Thiosulfat abgezogen, ist dagegen weniger freies Jod zugegeben, so ist der Unterbetrag zugezählt. Alle Werte sind jeweils auf 1 g Öl und ccm $n_{/500}$ -Lösung berechnet.

139. Heinrich Rheinboldt und Francisco Berti: Zur isomorphen Vertretbarkeit der Chalkogene und Pseudochalkogene in organischen Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität São Paulo, Brasilien.]

(Eingegangen am 17. Mai 1941.)

Nachdem wir beobachtet hatten, daß Phenylbenzoat und Phenylthiobenzoat befähigt sind, eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen des Typs I zu bilden¹⁾, war es von Interesse festzustellen, ob in analog gebauten Verbindungen Sauerstoff und Schwefel die nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz als Pseudochalkogene klassifizierten Gruppen —NH— und —CH₂— isomorph zu vertreten vermögen.

Wir haben daher die Zustandsdiagramme folgender binärer Systeme untersucht:

- 1) $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ V
- 2) $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ V
- 3) $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ MK V
- 4) $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ MK V
- 5) $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ V.

Das Ergebnis der Untersuchung ist, daß weder Sauerstoff noch Schwefel die Iminogruppe des Benzanilids isomorph zu vertreten vermag; in den beiden binären Systemen 1 und 2 von Phenylbenzoat und Phenylthiobenzoat mit Benzanilid tritt ein einfaches Eutektikum auf ohne Anzeichen von begrenzter Mischkrystallbildung. Dagegen kann die Methylengruppe des Desoxybenzoinis immerhin sowohl durch Sauerstoff wie durch Schwefel isomorph ersetzt werden. Die beiden binären Systeme 3 und 4 von Phenylbenzoat und -thiobenzoat mit Desoxybenzoin weisen eine begrenzte Mischkrystallbildung nach Typ V auf, mit allerdings recht ausgedehnten Mischungslücken im festen Zustand.

Dieses unterschiedliche Verhalten der NH- und CH₂-Gruppe in strukturell gleicher Bindung führen wir nach dem Vorbilde von A. Lüttringhaus²⁾

¹⁾ H. Rheinboldt u. S. Mathias, B. **73**, 433 [1940].

²⁾ A. **528**, 223 [1937]; B. **73**, 145, 1022 [1940].

auf eine Verschiedenheit der Bindungswinkel dieser Gruppen zurück, zumal letztere sich auch in dem System Benzanilid und Desoxybenzoin(5) nicht isomorph zu vertreten vermögen.

Beschreibung der Versuche.

Die thermische Analyse der binären Systeme wurde mittels unserer „Auftau-Schmelzmethode“ ausgeführt, sowohl durch Beobachtung der Temperaturpunkte im Schmelzpunktröhrchen wie zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Koflerschen Heizmikroskop³⁾. Sämtliche Stoffgemenge wurden durch völliges Durchschmelzen der Komponenten bereitet.

1) Phenylbenzoat und Benzanilid.

Gew.-% Benzanilid	0	4.2	6.8	20.9	40.6	58.7	80.0	94.0	100.0
Auftaupunkt °C	68.4	66.0	65.6	66.6	66.5	66.2	66.4	66.5	162.2
Schmelzpunkt °C	68.9	67.5	76.0	110.6	130.5	142.8	154.8	160.8	162.7
Konglomerat. Eutektikum: etwa 5 % Benzanilid und 66.3°.									

2) Phenylthiobenzoat und Benzanilid.

Gew.-% Benzanilid	0	5.2	11.9	20.8	38.8	60.9	79.1	94.8	100.0
Auftaupunkt °C	55.2	54.0	53.4	53.5	53.8	53.4	53.8	53.9	162.2
Schmelzpunkt °C	56.0	78.0	96.6	112.4	129.7	144.7	155.0	161.5	162.7
Konglomerat. Eutektikum: 2 % Benzanilid und 53.7°.									

3) Phenylbenzoat und Desoxybenzoin.

Gew.-% Phenylbenzoat ...	0	7.4	13.2	17.9	21.0	33.0	42.4	48.9	52.6
Auftaupunkt °C	54.9	50.7	48.9	49.5	49.2	49.5	49.5	48.9	49.7
Schmelzpunkt °C	55.5	54.3	53.0	51.8	51.2	51.7	54.0	56.1	57.0
Gew.-% Phenylbenzoat ...	56.6	59.9	69.7	79.8	84.7	93.0	100.0		
Auftaupunkt °C	51.6	52.1	54.8	58.5	59.8	62.5	68.4		
Schmelzpunkt °C	58.1	58.9	61.5	64.0	65.2	67.2	68.9		

Mischkrystalle, Typ V. Eutektikum: 25.5 % Phenylbenzoat und 49.2°. Mischungslücke zwischen etwa 12—50 % Phenylbenzoat.

4) Phenylthiobenzoat und Desoxybenzoin.

Gew.-% Phenylthiobenzoat	0	4.9	10.3	15.4	20.7	31.9	42.6	54.4	60.2
Auftaupunkt °C	54.9	49.9	44.7	41.1	40.2	40.3	40.3	40.4	40.5
Schmelzpunkt °C	55.5	54.9	53.7	52.3	50.8	47.7	43.0	44.6	46.4
Gew.-% Phenylthiobenzoat	69.6	80.6	90.4	100.0					
Auftaupunkt °C	41.4	45.1	48.6	55.2					
Schmelzpunkt °C	49.0	51.7	53.9	56.0					

Mischkrystalle, Typ V. Eutektikum: 47 % Phenylthiobenzoat und 40.4°. Mischungslücke zwischen etwa 17—65 % Phenylthiobenzoat.

5) Benzanilid und Desoxybenzoin.

Gew.-% Benzanilid	0	4.5	9.1	20.6	39.2	58.1	69.9	93.0	100.0
Auftaupunkt °C	54.8	51.9	51.8	51.4	51.4	51.8	51.9	52.2	162.2
Schmelzpunkt °C	55.5	54.6	72.6	99.1	121.2	138.2	145.6	159.8	162.7

Konglomerat. Eutektikum: 4 % Benzanilid und 51.8°.

³⁾ H. Rheinboldt, B. 74, 756 [1941].