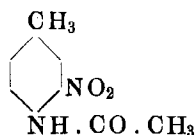


**265. Ludwig Gattermann: Zur Isomerie Stickstoff haltender organischer Substanzen.**

(Eingegangen am 11. Juni.)

Im Folgenden erlaube ich mir auf eine Reihe feinerer Isomerien hinzuweisen, deren Studium vielleicht nach mancher Richtung von Interesse sein dürfte.

Bereits vor 5 Jahren habe ich bei Gelegenheit der Ausarbeitung meiner Inaugural-Dissertation die Beobachtung gemacht, dass das Nitrirungsproduct des *p*-Acettoluids, welchem die folgende Constitution zukommt:



in zwei Modificationen erhalten werden kann. Krystallisirt man dasselbe nämlich aus Wasser um, so scheidet es sich in Form von intensiv gelben Nadeln aus. Löst man den Körper jedoch in kaltem Alkohol auf und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam eindunsten, so erhält man derbe Tafeln von mehreren Centimeter Länge, welche vollkommen farblos sind. Dass dieser Unterschied nicht etwa auf einem Gehalt an Krystallwasser resp. Krystallalkohol beruht, folgt daraus, dass die beiden Modificationen sich in einander überführen lassen. Erhitzt man nämlich die gelbe Modification zum Schmelzen, lässt sie unterhalb ihrer Schmelztemperatur sich langsam abkühlen, ohne dass sie erstarrt, und wirft man dann ein winziges Kryställchen der farblosen Modification hinein, so erstarrt die gesammte Masse zu der farblosen Verbindung. Schmilzt man die gleiche Probe nochmals und wirft man dicht unterhalb des Schmelzpunktes einen Krystall der gelben Modification in den Schmelzfluss, so erstarrt derselbe in Form der letzteren Modification. Trotz dieser äusseren Verschiedenheit zeigen beide Substanzen den gleichen Schmelzpunkt. Anfänglich überraschte mich diese Thatsache, späterhin erklärte sich dieselbe jedoch in der einfachsten Weise durch die folgende Beobachtung: Erhitzt man die farblose Substanz allmählich im Schmelzpunktsröhrchen, so färbt sich dieselbe einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes plötzlich intensiv gelb. Bei dieser Temperatur geht demnach die unbeständigere farblose Verbindung in die beständigere gelbe über und die Gleichheit der Schmelzpunkte erklärt sich daraus in einfacher Weise. Hierin ist zugleich die Erklärung zu finden, weshalb man den Körper aus Wasser und Alkohol in verschiedenen Modificationen erhält. Da derselbe selbst in heissem Wasser ziemlich schwierig löslich ist, so findet die Abscheidung der Krystalle aus diesem Lösungsmittel bereits

bei relativ hoher Temperatur statt, bei welcher eben nur die gelbe Modification beständig ist, während bei der Krystallisation aus Alkohol die bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls beständige farblose Modification sich bildet. Nun ist ja bereits eine grössere Anzahl von Substanzen bekannt, welche in zwei allotropen Modificationen, die sich in einander überführen lassen, existiren. Allein hier liegt der besondere Fall vor, dass auch Homologe des *m*-Nitro-*p*-Acetoluids die gleiche Eigenschaft zeigen. So theilt schon E. Broemme in seiner Dissertation (Göttingen 1884) mit, dass die entsprechende Butyrylverbindung ebenfalls in einer farblosen und einer gelben Modification erhalten werden kann. Eigene Versuche haben mir gezeigt, dass in der gleichen Weise wie bei der Acetverbindung man auch hier je nach Belieben die gelbe resp. weisse Form durch Krystallisation aus Wasser bezw. Alkohol gewinnen kann. Ich habe weiterhin versucht, ob analoge Verbindungen mit anderen Säureresten wie Propionyl-, Isobutyryl-, Chloracetyl u. s. w. nicht etwa die gleiche Erscheinung zeigten, allein bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, beide Modificationen zu gewinnen. Es steht jedoch zu hoffen, dass dies bei fortgesetzten Versuchen gelingen wird, da nämlich in manchen Fällen nur die gelbe, bei nahe verwandten Substanzen jedoch nur die farblose Modification erhalten wurde.

Die beschriebene Erscheinung wird dadurch noch auffälliger, dass ein durchaus anders constituirter Körper, welcher aus dem oben erwähnten Nitroacetoluid erhalten werden kann, ebenfalls in zwei Formen auftritt. Bössneck fand (diese Berichte XIX, 1757), dass, wenn man auf das durch Reduction aus jenem erhaltene Acetyl-toluylendiamin salpetrige Säure einwirken lässt, ein Körper von

folgender Zusammensetzung entsteht:  $C_7H_5 \begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix} N \cdot CO \cdot CH_3$

oder  $C_7H_6 \begin{matrix} \diagup N \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ \diagdown N = N \end{matrix}$ , welcher demnach zur Klasse der von

Zincke näher untersuchten Azimide gehört. Der so gewonnene Körper zeigt einen Schmelzpunkt von  $130.5^\circ$ . Die gleiche Substanz wurde von Zincke und Lawson (*Ann. Chem. Pharm.* 240, 119) auch noch auf einem anderen Wege erhalten. Lässt man nämlich auf Toluylendiamin salpetrige Säure einwirken, so resultirt Azimidotoluol, welches durch Einwirkung von Acetylchlorid den von Bössneck beschriebenen Körper liefert. Allein neben diesem entsteht noch eine zweite Substanz von der gleichen Zusammensetzung, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich  $93-94^\circ$  zeigt und durch Krystallisation aus Aether-Benzin von der ersteren getrennt werden kann. Dass auch diese ein Acetylderivat des Azimidotoluols ist, ergibt sich daraus, dass beim Verseifen desselben das gleiche Azimido-

toluol erhalten wird. Auch hier lassen sich beide Formen, wenn gleich schwieriger als in obigen Fällen, in einander überführen. Erhitzt man eine einheitliche Form auf 200°, so liefert dieselbe beim Umkrystallisiren beide Modificationen.

Auch bei einer ganz anders constituirten Substanz habe ich kürzlich in Gemeinschaft mit Hrn. Ritschke ähnliche Beobachtungen gemacht. Das von uns in der nachfolgenden Abhandlung beschriebene *p*-Azoxyanisol zeigt nämlich die gleiche Eigenschaft, in einer farblosen und einer gelben Modification auftreten zu können.

Die beschriebenen Erscheinungen regen in mancher Richtung zu weiteren Nachforschungen an. Zunächst wird — falls die Eigenschaften der Substanzen es zulassen — zu prüfen sein, ob die Isomeren gleiche Moleculargrösse haben, was indessen von vornherein als sehr wahrscheinlich zu betrachten ist. Mit dem oben erwähnten Nitroacetoluid habe ich einen diesbezüglichen Versuch angestellt, indem ich das Moleculargewicht der beiden Modificationen nach der Raoult'schen Methode in Benzollösung bestimmte. Meine Versuche ergaben:

	Lösungsmittel	Substanz	Depression	Gefundenes Mol.-Gewicht
Weisse Modification	14 g	0.1236 g	0.245°	176.6
		0.2068 g	0.405°	178.8
Gelbe Modification	14 g	0.0874 g	0.171°	180
		0.1809 g	0.358°	176.8

Berechnet 194.

Beide Modificationen haben demnach das gleiche, einfache Moleculargewicht. Auffallender Weise löste sich jedoch die weisse Modification bei diesem Versuche mit ziemlich intensiv gelber Farbe im Benzol auf, so dass es nicht ausgeschlossen ist, dass dieselbe in Lösung in die gelbe Form übergeht, wodurch dann allerdings die Moleculargewichtsbestimmung illusorisch werden würde. Als die Benzollösungen behufs Wiedergewinnung der gelösten Substanzen an der Luft der Verdunstung ausgesetzt wurden, bildeten sich in beiden Fällen nebeneinander gelbe und weisse Krystalle.

Es ist ferner zu untersuchen, ob es möglich ist — ähnlich wie z. B. bei den Benziloximen —, aus den beiden Modificationen auch isomere Derivate abzuleiten, was freilich hier besondere Schwierigkeiten bieten dürfte. Hierdurch könnte die Frage entschieden werden, ob die Isomerie eine physikalische oder eine chemische ist.

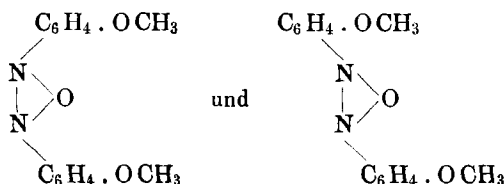
Zur Erklärung der beschriebenen Erscheinungen bieten sich von vornherein verschiedene Möglichkeiten. Erstens die schon erwähnte Annahme einer physikalischen Isomerie. Einer solchen entspricht das Verhalten der Substanzen durchaus und es dürften auch gegen diese Annahme erhebliche Bedenken kaum geltend zu machen sein. Einigermaassen ungewöhnlich erscheint nur, dass das Phänomen hier bei einer ganzen Reihe von Homologen auftritt, während dergleichen sonst in der Regel nur in einzelnen Fällen beobachtet ist.

Ferner wird man an das Vorliegen einer stereochemischen Isomerie denken können. Die Theorie von Hantzsch und Werner nimmt bekanntlich die Möglichkeit einer räumlichen Erstreckung der Stickstoffvalenzen und dadurch bedingter Isomerie im Sinne der Formeln:



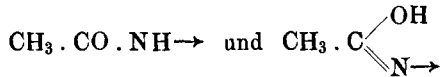
an. Gegen diese Annahme hat V. Meyer schwerwiegende Bedenken geltend gemacht, aber er hat zugleich hervorgehoben, dass die Theorie in hohem Grade beachtenswerth erscheint, da sie nach mancher Richtung zu eingehender experimenteller Prüfung anregt. Zu einer solchen könnten vielleicht auch die von mir beschriebenen Erscheinungen beitragen. Die zuerst erwähnten Körper enthalten nämlich ein »asymmetrisches« Stickstoffatom und man könnte demnach ihre Verschiedenheit von diesem Gesichtspunkte aus erklären. Allein auch diese Annahme erregt Bedenken, da nicht einzusehen wäre, weshalb die eine Verbindung beständiger als die andere sei. Sind doch bei beiden Formeln die drei Substituenten zum Stickstoffatom gleich gestellt. Auch erscheint es auffallend, dass die Isomerie, die bei substituirten Benzolen auftritt [Toluol-, Anisolderivaten], bei den Abkömmlingen des Benzols selbst fehlt.

Auch das weisse und gelbe Azoxyanisol könnte übrigens nach Hantzsch und Werner durch die Annahme einer stereochemischen Isomerie erklärt werden, wenn man ihnen nämlich die folgenden Formeln zuschreibt:

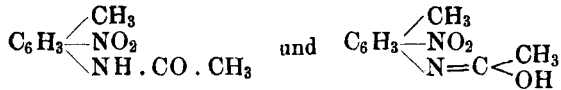


Zu dieser Annahme wird man sich indessen nach dem Verschwinden der isomeren Azoxytoluole und nitrirten Azotoluole nicht leicht entschliessen.

Eine besonders naheliegende Erklärung — falls nämlich chemische Isomerie überhaupt anzunehmen ist — bietet die Annahme, dass die Acetamidogruppe hier in den zwei tautomeren Formen



wirkt, in welchen sie, zumal nach den Untersuchungen von Tafel<sup>1)</sup>, zu reagiren vermag. Den Isomeren wären dann die Formeln zuzuschreiben:



In diesem Falle wäre man vielleicht berechtigt, der beständigen gelben Modification die erste Formel, der farblosen die letztere zu geben. Wie schon oben erwähnt, könnte man auch für die Azimide verschiedene Strukturformeln annehmen.

Eine Entscheidung unter den erwähnten Möglichkeiten im einen oder anderen Sinne zu treffen, erscheint mir verfrüht; eine solche kann erst von eingehenden Versuchen erwartet werden. Wenn ich nach mehrjähriger Beobachtung der beschriebenen, sehr auffallenden Erscheinung diese kurzen Mittheilungen veröffentliche, so geschieht es allein, um die Fachgenossen auf die beschriebenen Thatsachen aufmerksam zu machen, damit vorkommenden Falls ähnliche Beobachtungen eingehender untersucht werden. Sollten, wie es mir wahrscheinlich ist, auch noch eine grössere Anzahl ähnlich constituirter Substanzen die gleichen Eigenthümlichkeiten zeigen, so könnten, in welchem Sinne die Erklärung auch ausfallen würde, vielleicht Schlüsse von allgemeinerem Interesse aus den Beobachtungen gezogen werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 103.