

Die Verbindung schmilzt bei  $119^{\circ}$  (korr.  $120^{\circ}$ ), also  $16^{\circ}$  höher als das inaktive Produkt<sup>1)</sup>. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und warmem Essigäther. Das Rohprodukt ist in warmem Äther verhältnismäßig leicht löslich, dagegen löst sich die reine, krystallisierte Substanz darin ziemlich schwer. Aus der ätherischen Lösung scheidet sie sich beim längeren Stehen in zentimeterlangen, wasserklaren, schön ausgebildeten Krystallen ab, die vielfach wie Prismen mit abgeschägten Enden erscheinen.

Das Drehungsvermögen ist in Wasser und Alkohol ziemlich verschieden.

0.3212 g Sbst., gelöst in Wasser. Gesamtgewicht der Lösung 3.9608 g.  $d^{20} = 1.035$ . Drehung im 1 dm-Rohr bei  $20^{\circ}$  und Natriumlicht  $2.96^{\circ}$  ( $\pm 0.02^{\circ}$ ) nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -35.27 (\pm 0.25^{\circ})$ .

0.3181 g Sbst. gelöst in Alkohol. Gesamtgewicht der Lösung 3.1070 g.  $d^{20} = 0.8385$ . Drehung im 1 dm-Rohr bei  $20^{\circ}$  und Natriumlicht  $4.00^{\circ}$  ( $\pm 0.02^{\circ}$ ) nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = -46.6^{\circ} (\pm 0.2^{\circ})$ .

Das Brompropionyl-glycin ist nach dem Resultat der Titration mit Natronlauge einbasisch. Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat, so fällt das Silbersalz als dicker, aus äußerst feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der trotz seines schönen Aussehens bei der Analyse keine scharfen Zahlen gab; denn der Gehalt an Silber wurde einige Prozent höher gefunden, als die Formel  $C_5H_7O_3NBrAg$  verlangt.

0.1757 g Sbst.: 0.1137 g AgBr. — 0.1520 g Sbst.: 0.0966 g AgBr.

Ber. Ag 34.07. Gef. Ag 37.17, 36.51.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der eifrigen und geschickten Hilfe des Hrn. Dr. Hans Tappen erfreut, wofür ich ihm auch an dieser Stelle besten Dank sage.

## 78. E. Knoevenagel: Ein Beitrag zur Kenntnis der beiden Modifikationen des $\sigma$ -Nitrotoluols.

(Eingegangen am 29. Januar 1907.)

Unter obigem Titel wurde vor kurzem von Iwan von Ostro-misslensky in der Zeitschrift für physikalische Chemie<sup>2)</sup> eine Arbeit aus dem Laboratorium Le Blancs veröffentlicht, in der zwei isomere Formen des  $\sigma$ -Nitrotoluols (eine  $\alpha$ -Modifikation vom Schmp.  $-10.56^{\circ}$  und eine  $\beta$ -Modifikation vom Schmp.  $-4.14^{\circ}$ ) beschrieben werden, deren Verschiedenheit der Verfasser vom Standpunkte der von mir

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **340**, 128.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. **57**, 341 [1906].

entwickelten Hypothese der Motoisomerie bei Benzolderivaten<sup>1)</sup> aufzufassen geneigt ist, weil, wie er schreibt, Anzeichen beobachtet wurden, daß die beiden *o*-Nitrotoluole auch im flüssigen Zustande Unterschiede aufwiesen. v. Ostromisslensky beobachtete nämlich, daß die ohne Überhitzung der Dämpfe übergesiedeten Anteile des *o*-Nitrotoluols in der  $\alpha$ -Modifikation erstarrten, während die um etwa 5° überhitzten Dämpfe die  $\beta$ -Modifikation lieferten. Der Nachweis ihrer chemischen Isomerie durch Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Flüssigkeiten ist ihm freilich nicht gelungen. Trotzdem hält er die Möglichkeit des Vorliegens von Motoisomerie für wahrscheinlich und hat auch in Anlehnung an die von mir vorausgesagten Motoisomerien in der Benzolreihe in einigen anderen Fällen, nämlich beim *o*-Chlortoluol, *o*-Toluidin, *o*-Chlorphenol, *o*-Bromtoluol, neben den bekannten Körpern mit Leichtigkeit zweite Modifikationen aufgefunden, deren Schmelzpunkte durchschnittlich um 6° von denjenigen der früher bekannten abweichen.

Die leicht vor sich gehende Umwandlung in diese zweiten Modifikationen gelang ihm in den erwähnten Fällen durch Abkühlen der bekannten Körper auf tiefe Temperaturen (mit flüssiger Kohlensäure).

Gelegentlich der Entwicklung der Theorie der Motoisomerien bei den Benzolderivaten habe ich nun mitgeteilt, daß ich mich bemühen würde, die angeregten Isomeriefragen bei den Benzolderivaten näher zu prüfen, und ich habe diese Aufgabe seitdem auch stets im Auge behalten. Insbesondere suchte ich nach Möglichkeiten, mit Sicherheit die Verschiedenheit der Schmelzen solcher Modifikationen nachzuweisen, um damit für die Annahme chemischer Isomerie eine sichere Grundlage zu erhalten. Die hierfür in der Literatur vorhandenen Andeutungen, sowie meine experimentellen Ergebnisse und theoretischen Überlegungen auf diesem Gebiete habe ich indessen zunächst ihrer Unvollständigkeit halber nicht mitgeteilt.

Die erwähnte Veröffentlichung von anderer Seite veranlaßt mich aber, nunmehr meine Beobachtungen mitzuteilen, um einerseits nicht den Glauben zu erwecken, als hätte ich die Aufgabe aus den Augen verloren, und um andererseits den Beobachtern von Erscheinungen, die in dieses Gebiet gehören, weitere Anhaltspunkte zu ihrer experimentellen Prüfung zu geben.

Bald nach der Aufstellung der Theorie der Motoisomerie bei den Benzolderivaten<sup>2)</sup> erfuhr ich bei einer Besprechung der von mir vermuteten merkwürdigen Isomerieverhältnisse mit Hrn. Prof. Lepsius<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2807 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 2811 [1903].

<sup>3)</sup> Mitgeteilt mit Zustimmung des Hrn. Prof. Lepsius, dem diese Abhandlung im Manuskript vorgelegen hat.

gelegentlich der Naturforscherversammlung in Cassel, daß in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron durch die HHrn. Dr. L. Schmidt und Dr. L. Berndt zwei verschieden schmelzende *o*-Nitrotoluole beobachtet seien. Hr. Prof. Lepsius hatte die Freundlichkeit, mir bald darauf, schon im Oktober 1903, folgendes darüber zu schreiben: »Das *o*-Nitrotoluol hat zwei Erstarrungspunkte, nämlich einen bei  $-3.6^{\circ}$  und einen bei  $-9.4^{\circ}$ «.

»Das gewöhnliche *o*-Nitrotoluol vom Erstarrungspunkt  $-9.4^{\circ}$  kann man in das andere umwandeln durch Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Zu dem Zweck werden 139 g *o*-Nitrotoluol und 168 g 71-prozentige Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit 1 g 44-grädiger Salpetersäure 3 Stunden lang geschüttelt, getrennt, mit ungelöschtem Kalk getrocknet und filtriert. Das so behandelte Produkt erstarrt bei  $-3.6^{\circ}$ . Die Umwandlung läßt sich mit Schwefelsäure allein nicht bewirken.«

»Ein Produkt von  $-9.4^{\circ}$  läßt sich durch Impfen mit einem Kristall von  $-3.6^{\circ}$  umwandeln und umgekehrt, wenn die Flüssigkeiten unter ihren Erstarrungspunkt unterkühlt waren.«

»Ein Produkt von  $-3.6^{\circ}$  geht beim Erwärmen auf etwa  $50^{\circ}$  in ein solches von  $-9.4^{\circ}$  über.«

Diese Beobachtungen in der chemischen Fabrik Griesheim habe ich beim Nacharbeiten bestätigt gefunden. Insbesondere gelang es mir stets mit Sicherheit, das bei  $-3.6^{\circ}$  schmelzende Produkt des *o*-Nitrotoluols auf die angegebene Weise durch Schütteln mit Schwefelsäure, der ein wenig Salpetersäure zugesetzt war, zu erhalten.

Im März 1904 fand ich dann bei Gelegenheit anderer Versuche mit flüssiger Luft, daß man beim Abkühlen der  $\alpha$ -Modifikation ( $-9.4^{\circ}$  Schmp.) mit flüssiger Luft in Temperaturgebiete hineinreicht, in denen die  $\alpha$ -Modifikation nicht mehr zu bestehen vermag und sich mit anscheinend großer Geschwindigkeit in die bei tiefen Temperaturen stabile  $\beta$ -Modifikation ( $-3.6^{\circ}$  Schmp.) umwandelt. Später habe ich dann auch Gemenge fester Kohlensäure und Äther mit dem gleichen Erfolg zur Unterkühlung und Umwandlung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikation gebraucht, während nach v. Ostromisslensky auch feste Kohlensäure allein ( $-50^{\circ}$  bis  $-60^{\circ}$ ) schon genügt, um diese Isomerisation herbeizuführen.

Bei dieser Umwandlung geht die  $\alpha$ -Modifikation ( $-9.4^{\circ}$  Schmp.) unter Wärmestrahlung in die  $\beta$ -Modifikation ( $-3.6^{\circ}$  Schmp.) über, ähnlich wie die Verwandlung des niedrig schmelzenden Benzophenons in die höher schmelzende Modifikation unter Wärmestrahlung erfolgt.

<sup>1)</sup> Der Erstarrungspunkt der reinsten *o*-Nitrotoluols liegt nach den neuesten Bestimmungen in der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron bei  $-8.95^{\circ}$ .

Die beiden Modifikationen des *o*-Nitrotoluols könnte man nun als polymorphe Formen auffassen, wie das bei den beiden Modifikationen des Benzophenons und den übrigen Vertretern dieser eigentümlichen Isomerien früher stets geschehen ist.

Nun ist aber das Vorliegen von Polymorphie bei den Benzophenonen, nach den Beobachtungen von Schaum und Schönbeck<sup>1)</sup>, wegen der auch im verflüssigten Zustande bestehenden Anzeichen von Verschiedenheiten der beiden Modifikationen sehr unwahrscheinlich geworden, und bei den beiden *o*-Nitrotoluolen sind so gewichtige Anzeichen für das Bestehen der beiden Formen im flüssigen Zustande vorhanden, daß ich das Vorliegen von Polymorphie nahezu für ausgeschlossen halte und die beiden Modifikation als chemisch isomer ansehe.

Für Verschiedenheit der beiden Formen im flüssigen Zustande — also für chemische Isomerie — spricht bei den beiden *o*-Nitrotoluolen bis jetzt folgendes:

Kühlt man *o*-Nitrotoluol vom Schmelzpunkt  $-9.4^{\circ}$  ( $\alpha$ -Modifikation) auf tiefe Temperaturen (mit flüssiger Luft) ab, so erstarrt es in der  $\beta$ -Form ( $-3.6^{\circ}$  Schmp.). Läßt man nun das Präparat so lange im Kältebade stehen, bis die ganze Masse vollständig in die bei tiefen Temperaturen und im festen Zustande ausschließlich beständige  $\beta$ -Modifikation umgewandelt ist und keine Keime der  $\alpha$ -Modifikation — auch nicht im flüssigen Zustande — mehr vorhanden sind, so kann man dieses Präparat bei Zimmertemperatur schmelzen lassen und im verflüssigten Zustande unter Lichtabschluß bei Zimmertemperatur im unveränderten Zustande anscheinend unbeschränkt<sup>2)</sup> aufbewahren: die Präparate erstarren in Kältemischungen aus Eis und Kochsalz alsdann stets leicht und ausschließlich in der

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. [4] 8, 652.

<sup>2)</sup> So bereitete Präparate der  $\beta$ -Modifikation konnten 5 Monate (sogar im Sommer, aber zumeist im Dunkeln) unverändert im flüssigen Zustande bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden, ohne daß sie sich in die  $\alpha$ -Modifikation zurückverwandelten. Ob bei noch längerer Einwirkung sehr tiefer Temperaturen während der Umwandlung der  $\alpha$ -Form in die  $\beta$ -Form vielleicht doch noch geringe Mengen der  $\alpha$ -Modifikation erhalten bleiben, und diese nach ihrer Wiederverflüssigung, die Rückverwandlung der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form in längeren Zeiten (mehr als 5 Monaten) vielleicht nach Art der Autokatalyse durch stetig anwachsende Beschleunigung doch herbeizuführen vermögen, oder ob man es mit typischen Keimwirkungen durch Auslösung zu tun hat, müssen genauere Untersuchungen lehren. Ebenso müßten die im flüssigen Zustande zwischen beiden Formen anscheinend bestehenden Gleichgewichte, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und sehr wahrscheinlich auch von Katalysatoren (Salpeter-Schwefelsäure usw.) noch genauer studiert werden.

$\beta$ -Form ( $-3.6^\circ$  Schmp.). Umgekehrt wurde in zahlreichen Fällen beim *o*-Nitrotoluol niemals beobachtet, daß ein  $\alpha$ -Produkt ( $-9.4^\circ$  Schmp.) in solcher Kältemischung (bei  $-17^\circ$  bis  $-20^\circ$ ) von selbst in der  $\beta$ -Form ( $-3.6^\circ$  Schmp.) erstarrte. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von v. Ostromisslensky und in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben der deutschen Patentschrift 158219 fand diese Umwandlung bei reinen  $\alpha$ -Präparaten auch nicht statt, wenn die Flüssigkeit längere Zeit auf  $-4^\circ$  bis  $-10^\circ$  abgekühlt wurde.

Gibt man aber zu der bei  $-3.6^\circ$  schmelzenden  $\beta$ -Form, während sie sich im Schmelzen befindet, oder auch nach dem Schmelzen etwas der  $\alpha$ -Form im flüssigen Zustande, so sind solche Präparate, nach vollständiger Verflüssigung bei Zimmertemperatur für die  $\beta$ -Form nur von begrenzter Haltbarkeit und erstarren alsbald in Kältemischung aus Eis und Kochsalz (event. unter Kratzen) schon nach kurzer Zeit in der  $\alpha$ -Form ( $-9.4^\circ$  Schmp.).

Gemische der flüssigen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen, wenn sie kurz nach dem Zusammengeben in Kältegemische aus Eis und Kochsalz gebracht werden, erstarren zuerst in der in größter Menge vorhandenen Form, aber stets erscheinen zuletzt die Krystalle der  $\beta$ -Form ( $-3.6^\circ$  Schmp.), in die beim längeren Verweilen in der Kältemischung die ganze Masse sich umlagert.

Das oben erwähnte. den Höchster Farbwerken patentierte Verfahren: »zur Reinigung von *o*-Nitrotoluol, darin bestehend, daß man das technische *o*-Nitrotoluol bei einer zwischen  $-4^\circ$  und  $-10^\circ$  liegenden Temperatur teilweise krystallisieren läßt und die unterschiedenen Krystalle von der Mutterlauge trennt«, ist daher nur ausführbar, wenn auf irgend eine Weise Keime der  $\beta$ -Modifikation — wie ich für wahrscheinlich halte im flüssigen Zustande — sich zuvor in dem technischen, zunächst aus der  $\alpha$ -Form bestehenden *o*-Nitrotoluol bilden und dieses dann sehr bald darauf zum Erstarren gebracht wird.

Nach den Beobachtungen des Hrn. Dr. L. Berndt in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ist eine solche Möglichkeit der Bildung von Keimen der  $\beta$ -Form durch Kontakt des *o*-Nitrotoluols mit Salpeter-Schwefelsäure und nach denen von v. Ostromisslensky durch Überhitzung und darauffolgende rasche Abkühlung desselben gegeben.

Diese Erscheinungen, daß dem bei  $-9.4^\circ$  schmelzenden *o*-Nitrotoluol auch im flüssigen Zustande durch bestimmte Bedingungen (Schütteln mit Salpeter-Schwefelsäure oder Überhitzen der Dämpfe) die Fähigkeit erteilt werden kann, in einer neuen Form vom Schmp.  $-3.6^\circ$  zu erstarren, sprechen meines Erachtens im gleichen Maße wie die weiter oben beschriebenen Erscheinungen für das Bestehen zweier Modifikationen des *o*-Nitrotoluols im flüssigen Zustande.

Man kann gewiß nicht einwenden, daß in diesen Fällen in den Flüssigkeiten Keime der festen Substanzen erhalten blieben und diese die beschriebenen Erscheinungen auslösten. Eine derartige Annahme ist bei überschnolzenen Lösungen verständlich, nicht aber bei einer einheitlichen Substanz, die so weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird.

Daß ich geneigt bin, die besprochene Isomerie beim *o*-Nitrotoluol und anderen Benzolderivaten auf Bewegungsverschiedenheiten der Atome innerhalb der Moleküle beruhend — als Motoisomerie — aufzufassen, habe ich früher in diesen Berichten ausführlich erörtert (a. a. O.). Man kann sie von den Erscheinungen möglicher Polymorphie aber nur dann scharf trennen, wenn Unterschiede in den Eigenschaften auch im flüssigen Aggregatzustande nachweisbar sind. Deshalb habe ich es auch für besonders wichtig erachtet, noch weitere Beweise für das Bestehen solcher Modifikationen im flüssigen Zustande zu suchen. Bis jetzt habe ich bei den beiden *o*-Nitrotoluolen andere als die beschriebenen Verschiedenheiten im flüssigen Zustande indessen ebenso wenig aufzufinden vermocht als es v. Ostromisslensky gelungen ist. Auch ich habe im spez. Gewicht und dem Brechungsexponenten keine Verschiedenheiten aufgefunden; vielleicht deshalb nicht, weil die Verschiedenheiten bei diesen äußerst feinen Isomeren viel kleiner sind als die möglichen Versuchsfehler der angewandten Methoden. Ich zweifle aber nicht, daß bei irgend welchen anderen Eigenschaften solche Verschiedenheiten wohl noch aufzufinden sein werden. Nach den bis jetzt vorliegenden Andeutungen dürfte insbesondere die innere Reibung Aufklärung schaffen, vielleicht auch die Lichtabsorption; und schließlich sollten viele solcher Isomeren auch im flüssigen Zustande verschiedene Energieinhalte haben, müßten also Verschiedenheiten bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen ergeben.

Nachdem durch meine Beobachtungen — über die lange andauernde Erhaltbarkeit der beiden Formen des *o*-Nitrotoluols im verflüssigten Zustande bei Zimmertemperatur — die Grundlage für derartige experimentelle Prüfungen gefunden wurde, sollen solche Versuche in Angriff genommen werden.

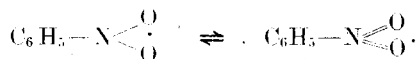
Dafür, daß die Bestimmung der inneren Reibung für die Erkennung von Motoisomerie von Bedeutung sein wird, liegen vielleicht schon Anhaltspunkte in Beobachtungen vor, die im Jahre 1901 von Johannes Mühlenbein <sup>1)</sup> in Ostwalds Laboratorium unter Leitung von J. Wagner beim Nitrobenzol gemacht wurden. Nach Mühlen-

---

<sup>1)</sup> Über die innere Reibung von Nichtelektrolyten, Dissertation, Göttingen 1901, S. 57 u. ff.

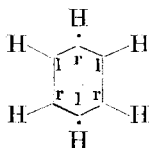
bein ergeben sich beim Nitrobenzol zwei verschiedene Werte für die Reibung, je nachdem ein frisch destilliertes oder ein nach dem Destillieren mehr als 5 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrtes Nitrobenzol gebraucht wurde. Mühlenbein schließt daraus, »daß Nitrobenzol, frisch destilliert, sich in einem anderen Zustande befindet als nach etwa 5 Stunden«.

Mühlenbein glaubt annehmen zu sollen, daß die Isomerie durch die Nitrogruppe bedingt wird im Sinne der beiden Formeln:



Ich glaube, daß auch hier wie bei den *o*-Nitrotoluolen Motoisomerie vorliegt, hervorgerufen durch die Bewegungen der Kohlenstoffatome innerhalb des Benzolkerns.

Nach meiner Annahme (a. a. O.) rotieren im Benzolkern (unter Zugrundelegung der Kekulé'schen, räumlich gedachten Formel) die Kohlenstoffatome je um Achsen, die die Wasserstoffatome des Benzolkerns mit den Kohlenstoffatomen verbinden, und die in ihren Verlängerungen im Mittelpunkt des regulären Sechsecks zusammentreffen, so daß die Kohlenstoffatome 1, 3, 5 links und 2, 4, 6 rechts herum (oder umgekehrt) rotieren:

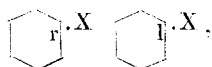


Durch diese Rotation kommt ein Wechsel der Doppelbindung im Benzolkern im Sinne einer Oszillation zustande.

Wie der Kekulé'schen Benzolformel durch diese Bewegungsannahmen eine Form gegeben wird, in der sie — wie ich glaube — alle anderen Benzolformeln weit übertrifft — wie durch solche Bewegungsannahmen die Reaktionen bei den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe und beim Benzol von den gleichen Gesichtspunkten aus aufgefaßt werden und dabei doch die Grundverschiedenheiten der beiden Reihen (in der Fettreihe hohes, wenn auch, je nach den Bewegungen der Kohlenstoffatome, abgestuftes Additionsvermögen einzelner Doppelbindungen, ferner Konjugierung bei benachbarten Doppelbindungen im Sinne der Thieleschen Partialvalenzentheorie, und in der Benzolreihe völlig reduziertes Additionsvermögen) klar hervortreten, soll hier nicht nochmals erörtert werden.

Es liegt mir heute vielmehr daran, zu zeigen, daß die Motoisomeren, die sich aus einer solchen Annahme in der Benzolreihe ergeben, wohl geeignet sind, zur Erklärung des rätselhaften und doch recht häufigen Auftretens verschiedener isomerer Formen, und zwar von Formen, die, dem von mir abgeleiteten Bilde entsprechend, von äußerst feiner Isomerieart sein sollten, und die sich in der Tat auch in Bezug auf ihre Eigenschaften, soweit unsere jetzigen Kenntnisse reichen, fast nur durch die Verschiedenheit der Schmelzpunkte und des Energieinhalts — vielleicht auch durch Verschiedenheiten der inneren Reibung — voneinander unterscheiden.

Anfangs habe ich es für unwahrscheinlich gehalten, daß man Motoisomeren bei Monosubstitutionsderivaten der Benzolreihe auffinden würde nach Art der Formeln



bis mir durch freundliche Vermittlung des Hrn. Prof. G. Bredig die Beobachtung Mühlenbeins beim Nitrobenzol bekannt wurde. Auch jetzt glaube ich, daß hier nur in solchen Fällen Motoisomerie möglich ist, in denen der Substituent selbst eine gewisse asymmetrische räumliche Gruppierung seiner Atome besitzt und dadurch eigene innere Bewegungsart erhält. Solches wird z. B. bei den Gruppen  $\cdot\text{NO}_2$ ,  $\cdot\text{CH}:\text{O}$ ,  $\cdot\text{CH}:\text{CH}.\text{X}$ ,  $\cdot\text{COOH}$ ,  $\cdot\text{CO}.\text{X}$ ,  $\cdot\text{NH}_2$ ,  $\cdot\text{OH}$  usw. der Fall sein. Man kann sich denken, daß diese Gruppen Einflüsse schaffen, die die Rotationsgeschwindigkeit der Benzolkohlenstoffatome entweder vergrößern oder verkleinern, so daß bei solchen Monosubstitutionsderivaten der Benzolreihe Isomere mit verschiedenem Energieinhalt vorliegen können<sup>1)</sup>. Wenn diese Annahme zutrifft, würde z. B. bei der von Mühlenbein beobachteten Umwandlung des frisch destillierten Nitrobenzols innerhalb der angegebenen 5 Stunden wahrscheinlich Wärme frei werden, was durch das Experiment zu prüfen ist.

Die aus der aufgestellten Motoformel des Benzols unter solchen Gesichtspunkten ableitbaren Isomeren würden sich bei den Mono- und Disubstitutionsprodukten gemäß folgender Übersicht ergeben: a und b mögen dabei Substituenten gewöhnlicher Art sein, a<sub>1</sub> und b<sub>1</sub> solche von der Art der Nitrogruppe.

<sup>1)</sup> Motoisomeren, wie sie in der Fettreihe vielleicht bei Monochlor-essigsäure,  $\beta$ -Dibrompropionsäure, Stearin usw. vorliegen (vergl. O. Lehmann, Molekularphysik Bd. I, S. 196, 197 und 198) werden dadurch am Ende auch erklärlich.



Substituent		Mono-		Disubstitution					
		a	a <sub>1</sub>	a	a <sub>1</sub>	a	a <sub>1</sub>	a <sub>1</sub>	
Zahl der möglichen Moto- isomeren	Nur Verbindungen mit verschiedenem Energieinhalt um- fassend	1	2	1	3	1	2	4	für Ortho-, Para- u. Meta- reihe gültig.
	Auch Verbindungen mit gleichem Energieinhalt um- fassend	2	4	1	4	2	4	8	
				2	6	2	4	8	

Ob Isomere, bei denen keine Verschiedenheiten in den Energieinhalten ableitbar sind, überhaupt existieren, und wenn dies der Fall ist, in was für Eigenschaften sich bei ihnen Unterschiede in den isomeren Formen zeigen werden, bleibt abzuwarten.

Solche Isomere unterscheiden sich am Modell nur dadurch, daß sie infolge entgegengesetzter Rotation der Benzolkohlenstoffatome nicht deckbar sind. Die hierdurch bedingte äußerst feine (nur in Bewegungsunterschieden bestehende) Asymmetrie könnte optische Isomerie, im Sinne der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, hervorrufen. Obwohl nun in der Benzolreihe optische Isomeren bisher vergeblich gesucht worden sind, habe ich es doch für nützlich gehalten, auch in dieser Richtung einige Versuche gerade bei solchen möglicherweise motoasymmetrischen Verbindungen anzustellen. Eine derartige Untersuchung führte ich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Tsakalotos bei den von Gräbe, Guillard<sup>1)</sup> und von Gräbe<sup>2)</sup> allein beschriebenen zwei Formen der Benzil-*o*-carbonsäure aus. Spaltungsversuche der Cinchonin- und Brucinsalze der weißen Modifikation der Benzil-*o*-carbonsäure haben bisher indessen zu optisch-aktiven Säuren nicht geführt. Die Untersuchung, welche durch den Fortgang des Hrn. Tsakalotos von Heidelberg unterbrochen wurde, ergab übrigens Beobachtungen der Umwandlung der beiden Formen ineinander, welche unsere anfängliche Erwartung, daß gerade diese Säuren zu derartigen Spaltungsversuchen besonders geeignet sein würden, enttäuschten. Näheres über den Gegenstand soll später nach Fortsetzung dieser Studien auch mit anderem im Zusammenhange mitgeteilt werden.

Größere Sicherheit bei derartigen Untersuchungen wird erst gewonnen werden, wenn Unterschiede in den Eigenschaften der Schmelzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **21**, 2003 [1888].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **23**, 1344 [1890].

solcher Stoffe allgemeiner beobachtet werden, und wenn Schmelzen gefunden werden, die auch eine gewisse Beständigkeit bei vorsichtigen chemischen Eingriffen besitzen.

Solche einigermaßen beständige und infolge des Gehalts einer Amidogruppe auch reaktionsfähigere Schmelzen liegen anscheinend bei zwei von mir beobachteten Formen des *o*-Chloranilins ( $\alpha$ -Form ca.  $-14^{\circ}$ ;  $\beta$ -Form ca.  $-3.5^{\circ}$ ), sowie auch beim *o*-Toluidin nach v. Ostro-misslensky (a. a. O.) vor, der eine Schmelzpunktdifferenz der beiden Formen von  $6^{\circ}$  angibt, aber die Schmelzpunkte selbst nicht anführt. Nach meinen Beobachtungen schmilzt die  $\alpha$ -Form des *o*-Toluidins bei ca.  $-21^{\circ}$ . Ich erhielt die  $\alpha$ -Form bis jetzt stets, wenn im Vakuum destilliertes *o*-Toluidin mit fester Kohlensäure und Äther unterkühlt wurde. Kühlte ich aber überhitzte kleine Proben des *o*-Toluidins rasch in dem gleichen Kältebade ab, so entstand häufig noch eine zweite Modifikation, die  $\beta$ -Form, die bei ca.  $-15.5^{\circ}$  schmolz. Die kleine Menge der  $\beta$ -Form konnte dann durch Eingießen von unterkühltem flüssigem *o*-Toluidin beliebig vermehrt werden.

Auch hier konnte die im Kältegemisch völlig in die  $\beta$ -Form von  $-15.5^{\circ}$  Schmp. umgewandelte Substanz bei Zimmertemperatur geschmolzen werden und behielt im flüssigen Zustande die  $\beta$ -Form im längst beobachteten Falle 20 Tage lang bei. Nach dieser — und kürzerer — Zeit erstarrte die Schmelze bei oft wiederholten Beobachtungen in der Regel im Kältegemisch aus Eis und Kochsalz ( $-20^{\circ}$ ) wieder in der  $\beta$ -Form (Schmp.  $-15.5^{\circ}$ ).

Beim *o*-Chloranilin und *o*-Toluidin scheinen mir daher auch chemische Umsetzungen bei niedrigen Temperaturen mit beiden Schmelzen am Platze. Es erscheint möglich, daß aus den beiden isomeren Schmelzen (unter besonderen Vorsichtsmaßregeln) z. B. verschiedene zugehörige isomere Säurederivate erhalten werden, wenn man bedenkt, daß auch das Acetanilid von O. Lehmann bereits in zwei verschieden schmelzenden Formen beobachtet wurde.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.