

dungen. Und ebenso wie sich auf Grund unserer Erfahrungen über den Zusammenhang zwischen Sättigungszustand und Lichtabsorption die Farbe des Moleküls NO_2 auf seine abnorm ungesättigte Natur, d. h. auf seinen hohen Gehalt an Affinitätsenergie, zurückführen läßt, so dürfen wir, wie ich glaube, auch für sein Ebenbild, das wahre Triphenylmethyl, lediglich in seinem Charakter als freies Radikal die Ursache der Färbung sehen.

Der eigentümliche Einfluß der drei Phenylgruppen auf den Zustand des Methankohlenstoffatoms entspränge also allein dem ungesättigten Charakter der Benzolkerne, wie ja auch das Stickstoffdioxyd nur der Kombination des Stickstoffs mit den beiden Sauerstoffatomen seine Eigenart in Reaktionsweise und Farbe, letztere ohne jeden chromogenetischen Faktor, verdankt. Damit würden alle Bemühungen, zur Erklärung der Farbe beim Triphenylmethyl chinoide Bindungsverschiebungen heranzuziehen, überflüssig. Gesättigt — in den Triphenylmethanderivaten — zeigt das Radikal Triphenylmethyl optisch wie chemisch durchaus geänderte Eigenschaften; in gleicher Weise ist auch in den Nitrokörpern, den Nitraten und Nitriten die Natur des Radikals Nitroxyl eine von Grund aus andere geworden.

446. W. Manchot und J. R. Furlong: Über Isomerie bei Anilen (Schiffschen Basen).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg].

(Eingegangen am 5. August 1909).

Die bei der Kondensation aromatischer Aldehyde mit primären aromatischen Aminen entstehenden »Anile« sollten zufolge der Theorie von Hantzsch und Werner in zwei stereoisomeren Formen existieren. »Solche Fälle von Isomerie — schreiben V. Meyer und Jacobson¹⁾ — konnten indes bisher in keinem Falle mit voller Sicherheit nachgewiesen werden, trotzdem zahlreiche darauf hinzielende Versuche angestellt wurden«. In der Tat hat ein Mitarbeiter von Jacobson, Steinbrenck²⁾, eine Anzahl von Anilen zu diesem Zweck dargestellt und untersucht, aber keine Isomerie auffinden können.

Später haben Hantzsch und Schwab³⁾ in den Schmelzpunkterscheinungen des Benzyliden-*p*-toluidins Andeutungen der Existenz

¹⁾ Organ. Chem., II. Bd., S. 509.

²⁾ Dissertation Heidelberg 1896.

³⁾ Diese Berichte 34, 822 [1901].

verschiedener Modifikationen gefunden. Den bisher deutlichsten Fall von Dimorphie hat Anselmino¹⁾ an dem Produkt aus *p*-Homosalicylaldehyd und Anilin beschrieben. Aber auch in letzterem Fall ist nicht klargestellt, ob es sich um chemische Isomerie oder nur um physikalische Polymorphie handelt (vergl. unten).

Gelegentlich einer zu anderen Zwecken erfolgten Darstellung²⁾ von Anilin der *p*-Amidobenzoesäure und ihres Äthylesters haben wir einen neuen Fall von sehr ausgebildeter Dimorphie aufgefunden, welcher uns in Anbetracht der großen Seltenheit solcher deutlichen Fälle ein gewisses Interesse zu bieten scheint, zumal sich hier unseres Erachtens mit Sicherheit erkennen läßt, daß chemische Isomerie, nicht etwa bloß physikalische Polymorphie, vorliegt.

Das Anil aus Salicylaldehyd und *p*-Amido-benzoesäure-äthylester existiert in zwei ganz verschiedenen Formen, einer gelben und einer roten. Die gelbe Form erhält man u. a. durch Zusammenbringen konzentrierter alkoholischer Lösungen der Komponenten und rasches Krystallisieren durch Reiben mit dem Glasstab, die rote am besten durch sehr langsame Krystallisation verdünnterer Lösungen (Näheres unten). Die gelbe Modifikation besteht aus flachen Tafeln von sechsseitigem Umriß, welche je nach der Ausbildung der zwei Paare paralleler Endflächen mehr nach der Länge oder nach der Breite entwickelt sind. Die einzelnen Krystalle sind unter dem Mikroskop betrachtet ganz farblos, größere Mengen erscheinen dem bloßen Auge gelblich bis gelb. Die rote Modifikation besteht aus langen prismatischen Krystallen mit etwa rechtwinklig abgeschnittenen Enden. Die Kanten sind durch stumpf aufgesetzte Flächen zugeschärft. Der einzelne Krystall erscheint unter dem Mikroskop je nach seiner Dicke intensiv gelb bis orangerot gefärbt. Größere Mengen sind für das bloße Auge orangerot. Die beiden Formen werden im Folgenden kurz mit gelb und rot unterschieden.

Krystallhabitus und Farbe sind somit ganz verschieden, außerdem sind verschieden Löslichkeit und Schmelzpunkt. Zusammensetzung und Molekulargewicht sind dagegen gleich.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3989 [1905]; **40**, 3465 [1907].

²⁾ Den äußeren Anstoß zu dieser Untersuchung gab eine briefliche Anfrage meines Freundes, Dr. Paul Runge in Hamburg, welcher Auskunft wünschte über die Natur von Substanzen, die er durch Zusammenbringen eines Oxyaldehydes mit einem Phenol und dem Äthylester der *p*-Amidobenzoesäure erhalten hatte. Als ich zum Vergleich einige Anile der *p*-Amidobenzoesäure und ihres Esters darstellte, fiel mir das veränderliche Aussehen der Produkte auf und veranlaßte mich, seiner Ursache nachzugehen. M.

Gelbe Modifikation: 0.1104 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.2789 g Sbst.: 13.45 ccm N (28°, 744 mm).

Rote Modifikation: 0.1201 g Sbst.: 0.3134 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.3519 g Sbst.: 16.3 ccm N (20°, 746 mm). — 0.2160 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.37, H 5.57, N 5.20,
Gef. gelb » 71.42, » 5.56, » 5.18,
» rot » 71.17, » 5.65, » 5.17, 5.20.

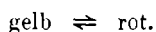
Die gelbe Modifikation schmilzt bei raschem Erhitzen glatt bei 87.5°, die rote Modifikation dagegen schmilzt bei 83° für einen Moment, wird aber, ohne daß es zur vollständigen Verflüssigung kommt, unter Gelbwerden sofort wieder fest und schmilzt dann aufs neue bei 87.5°.

Es möchte hiernach nahe liegen, die Existenz eines Umwandlungspunktes bei ca. 83° zu vermuten. Im Zusammenhang damit erhebt sich die Frage: Handelt es sich hier um physikalische Dimorphie mit Umwandlungspunkt oder um chemische Isomerie? Die Antwort muß dahin lauten, daß chemische Isomerie vorliegt, denn die beiden Modifikationen sind chemisch verschieden. Dieser Schluß wird durch die Erscheinungen der Umwandlung der beiden Modifikationen in einander gestützt, welche sonst nicht verständlich sein würden.

Der Beweis für die chemische Verschiedenheit beruht auf Folgendem: Wie immer man die Verbindung synthetisiert, ob in siedendem Alkohol oder bei -15°, das primäre Reaktionsprodukt ist stets die gelbe Form. Aldehyd und Amin wurden in siedendem Alkohol gelöst und das Produkt durch Abkühlen unter der Wasserleitung zur sofortigen Krystallisation gebracht. Die Abscheidung enthielt keine Spur der roten Krystalle. Andererseits, was noch beweisender ist, wurde die Synthese in einer Kältemischung bei -15° ausgeführt. Auch jetzt erhielt man nur die gelbe Form. Erst nach einiger Zeit, schneller, wenn nach längerem Stehen die Temperatur gegen 0° gestiegen war, wurden rote Krystalle bemerkt. Die rote Form entstand also primär nicht, obgleich sie bei der Krystallisationstemperatur durchaus beständig ist. Sie kann nicht auf dem Wege der Synthese erhalten werden, sondern nur durch Umlagerung, während die gelbe Form direkt durch Synthese entsteht. Damit ist bewiesen, daß die beiden Formen chemisch verschieden sind, denn dieser Schluß ist offenbar gleichwertig mit demjenigen, den man aus dem verschiedenen Verhalten zweier Isomeren gegen dasselbe chemische Agens zu ziehen pflegt:

Synthese \rightarrow gelb \rightleftharpoons rot.

Die beiden Formen lassen sich durch Krystallisation aus Lösungsmitteln gegenseitig in einander umwandeln. Es besteht somit in den Lösungen das Gleichgewicht



Nur ist zur Einstellung dieses Gleichgewichts Zeit erforderlich und zwar mehr Zeit, wenn die Lösung bei niedriger Temperatur (Kältemischung, Zimmertemperatur) sich selbst überlassen ist, als wenn dies bei höherer Temperatur geschieht. Dies ist ohne weiteres einleuchtend, da ja die Reaktion gelb \rightarrow rot durch Temperaturerhöhung ebensowohl beschleunigt wird wie der umgekehrte Vorgang. Man beobachtet nämlich tatsächlich Folgendes: Erhitzt man die rote Modifikation in konzentrierter amyalkoholischer Lösung nur für einen Moment zum Sieden (129°) und kühlt dann sofort unter der Wasserleitung ab, so bekommt man sie größtenteils wieder zurück. Hat man jedoch einige Zeit im Sieden erhalten und kühlt dann ab, so erhält man jetzt nur die gelbe Form. Erhitzt man andererseits eine konzentrierte Lösung der gelben Modifikation in Spirit oder Amylalkohol zum Sieden und kühlt rasch ab, so bekommt man nur gelbe Krystallisation. In allen diesen Fällen muß man durch Reiben mit dem Glasstab, event. Impfen sofortige Krystallisation erzwingen.

Läßt man den gelben Krystallbrei mit der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur stehen, so sieht man nach einiger Zeit, meist nach einigen Stunden, rote Krystalle in der Masse auftreten, und bei weiterem Stehen verschwindet fast die ganze Menge der gelben Krystalle wieder, indem zugleich fortgesetzt die rote Form auskrystallisiert. Die gleichen Erscheinungen treten ein, wenn die alkoholische Lösung vom Siedepunkt auf ca. 40° abgekühlt wird: erst gelbe, dann rote Krystallisation; nur tritt letztere hier etwas schneller auf als bei Zimmertemperatur.

Bei diesen Umwandlungen spielen jedenfalls die geringere Löslichkeit der roten gegenüber der gelben Form, ferner die Änderungen der Löslichkeiten mit der Temperatur und die Konzentration der Lösungen eine Rolle.

Bereitet man nämlich eine Lösung der gelben Form in kochendem Alkohol, so wird die dem Gleichgewicht gelb \rightleftharpoons rot entsprechende Quantität von roter Form sich zwar rasch bilden, aber eine Quantität derselben, welche bei einer niedrigeren Temperatur noch zur Abscheidung von roter Form genügt hätte, wird bei höherer Temperatur hierfür nicht ausreichen. Da das Gleichgewicht stark nach links liegt — und vielleicht bei Temperaturerhöhung noch mehr nach links geschoben wird — so muß sich beim Abkühlen und raschen Krystallisieren zunächst die gelbe Form als die fast allein in der Lösung vorhandene ausscheiden. Infolge der viel geringeren Löslichkeit bei der

niedrigeren Temperatur wird sich auch eine zunächst sehr geringe Menge der roten Form abscheiden, oder aber es wird dies sehr bald eintreten, wenn das Lösungsmittel durch Eindunsten vermindert wird.

Infolge des Auskrystallisierens der roten Form muß sich zunächst die in der Lösung befindliche gelbe Substanz zur Herstellung des Gleichgewichts in die rote umwandeln; die Lösung wird also nicht mehr mit gelber Substanz gesättigt sein und daher von den zuerst ausgeschiedenen gelben Krystallen, mit denen sie in Berührung geblieben ist, allmählich immer mehr auflösen. Auf diesem Wege wird sich durch das Lösungsmittel hindurch schließlich die ganze oder nahezu ganze gelbe Substanz in die rote umwandeln.

Es macht keine Schwierigkeit zu verstehen, daß beim langsamen Krystallisieren einer übersättigten oder sehr verdünnten Lösung die Abscheidung der roten Form auch ohne vorheriges Sichtbarwerden der gelben Form stattfinden kann, wenn es unterlassen wird, sofortiges Auskrystallisieren der gelben Form herbeizuführen. Läßt man endlich Benzol- und Ätherlösungen der beiden Isomeren eintrocknen, so findet je nach Temperatur und Zeitdauer der Verdunstung größere oder geringere Umwandlung der angewandten Substanz in die isomere Form statt.

Diese Eigentümlichkeiten der Lösungen müssen bei der Bestimmung des Molekulargewichts und der Löslichkeit und bei der Prüfung, ob chemische oder physikalische Isomerie vorliegt, berücksichtigt werden. Es darf daher für letzteren Zweck nicht, statt wie oben, so verfahren werden, daß man die beiden Modifikationen auf verschiedenes Verhalten gegen das gleiche Agens prüft. Denn hierbei muß gelöst oder verflüssigt werden, und man weiß dann nicht, ob nur eines der beiden Isomeren und welches, oder ob beide reagiert haben. Daher sind die von Anselmino in dem von ihm beschriebenen Fall angestellten Versuche, bei welchen die beiden Formen bei verschiedenen Temperaturen in Reaktion gebracht und aus dem Reagieren oder Nichtreagieren auf chemische Verschiedenheit geschlossen wurde, nicht beweiskräftig. Die Beweiskraft fehlt diesen Versuchen des genannten Autors übrigens schon deshalb, weil ja auch eine eindeutige Substanz sich gegen ein und dasselbe Agens bei verschiedenen Temperaturen verschieden verhalten kann.

Die Bestimmung des Molekulargewichts muß nach dem oben Gesagten für die gelbe Modifikation bei hoher, für die rote bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Gelbe Form. In siedendem Benzol: Sbst.: 0.2082 g, Benzol 19.37 g. Siedepunktserhöhung 0.11°.

Rote Form. Sbst.: 0.1481 g, Benzol 12.1 g. Gefrierpunktserniedrigung 0.27°.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. M 269. Gef. gelb 264, rot 240.

Beide Formen sind also monomolekular.

Die Bestimmung der Löslichkeiten ist infolge der Umwandlungen der beiden Modifikationen in einander ziemlich schwierig. Eine etwas größere Löslichkeit der gelben Form läßt sich erkennen, wenn man aus einer Bürette zu gewogenen Mengen vorsichtig Toluol oder Xylol, die sehr rasch lösen, hinzufügt, bis gerade Lösung erfolgt. Deutlicher wird der Unterschied, wenn man ein Gemenge beider Isomeren mit einer unzureichenden Menge Alkohol von 40—50° zusammenbringt. Es bleibt dann nur rote Substanz übrig. Zur genaueren Bestimmung kann man das gewöhnlich benutzte Verfahren, bei welchem bis zur vollständigen Sättigung gewartet wird, nicht anwenden. Man muß vielmehr vergleichen, wieviel von der überschüssig anzuwendenden Substanz bei gleicher Temperatur nach gleichen Zeiträumen sich löst.

Bei der Ausführung benutzten wir den Apparat von Pawlewski¹⁾ mit einer kleinen Abänderung, welche Probenahmen nach gemessenen Zeiten gestattete.

100 g Alkohol (90 %) lösten bei 15.0°:

nach	gelbe Substanz	rote Substanz
3 Min.	1.140 g	0.936 g
20 »	0.946 »	0.941 »

Bei dem Versuch mit gelber Substanz waren nach ca. 10 Minuten fast nur noch rote Krystalle sichtbar. Bei dem Versuch mit roter Substanz waren nur rote Krystalle zu sehen.

Die Löslichkeit der gelben Substanz ist zuerst deutlich größer, wie die der roten, nimmt aber dann ab. Die Löslichkeit der roten Substanz nimmt dagegen ein wenig zu. Schließlich bekommt man von beiden Körpern aus praktisch die gleiche Löslichkeit. Dies muß ja auch der Fall sein, wenn sich wirklich in den Lösungen mit der Zeit ein Gleichgewicht einstellt. Diese Versuche nahmen bei mehrfacher Wiederholung stets den gleichen Verlauf; sie liefern somit eine Bestätigung der oben entwickelten Auffassung über die Vorgänge in den Lösungen.

Durch diese Auffassung werden schließlich auch die Umwandlungen der beiden Substanzen beim Erhitzen ohne Lösungsmittel erklärlich. Bei der Annäherung an 83° verflüssigt sich die rote Substanz, und das Gleichgewicht wird sich bei der hohen Temperatur rasch einstellen. Die bei 83° noch feste, gelbe Substanz scheidet sich aber sofort wieder aus, und es wandelt sich dann, ähnlich wie in den

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1040 [1899].

Lösungen, nahezu der ganze Rest um, daher der Farbenwechsel. Beim Abkühlen der Schmelze kann die rote Form nur dann neben der gelben deutlich auftreten, wenn Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts ist, d. h. wenn langsam gekühlt wird. In der Tat sieht man in letzterem Falle die roten Krystalle deutlich in der Schmelze. Auch hier kommt vielleicht wieder Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur in Betracht.

Durch die vorstehende Untersuchung ist die Frage, ob bei den Anilen R.CH:N.R chemische Isomerie auftritt, im Prinzip gelöst. Da nun Strukturisomerie ohne neue Hypothesen kaum aufzustellen ist, erscheint die Annahme von Stereoisomerie gegeben. Auf der so gewonnenen Grundlage kann man jetzt mit einer gewissen Berechtigung in den Andeutungen von Dimorphie, welche bei einigen Anilen beobachtet wurden, Anzeichen von chemischer Isomerie erblicken, während diese Andeutungen bisher hierfür nicht genügten. Nur selten scheinen eben Umwandlungsgeschwindigkeiten, Löslichkeiten und Schmelzpunkte bei den Anilen so günstig zu liegen, daß eine Trennung und chemische Unterscheidung der Isomeren möglich ist. Nach unseren Versuchen genügen schon geringfügige Änderungen im Molekül, um diese Bedingungen im ungünstigen Sinne zu verschieben. Hierauf werden wir demnächst zurückkommen.

**447. Georg Reif: Über die *Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-indol-dicarbon-
säure und die *Pr*-1(*N*),(2,3)-Methyl-amino-indol-carbonsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1909.)

Die Versuche, ein Aminoderivat des Indols mittels der Hofmannschen oder Curtiusschen Reaktion zu erhalten, waren, soweit ich die Literatur verfolgen konnte, bisher fast durchweg resultatlos. So haben z. B. Piccinini und Salmonini¹⁾ beim Abbau der Indolcarbonsäure nach Curtius zwar das Hydrazid und das Azid schön krystallinisch erhalten, beim Verseifen des Urethans bekamen sie jedoch nur harzige Produkte. Bekanntlich sind nun die Indolcarbonsäuren recht beständige Körper; es lag deshalb der Gedanke nahe, daß es durch Abbau einer *Pr*-2,3-Indol-dicarbon-säure möglich sein würde, zu einem Aminoderivat des Indols zu gelangen, das außer

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1902, I, 1229.