

513. W. Manchot: Über Isomerie bei Anilen (Schiffschen Basen). III. Hrn. Anselmino zur Erwiderung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Zwischen dem von Furlong und mir¹⁾ beschriebenen Isomeriefall bei Anilen und einem von Anselmino²⁾ beobachteten besteht eine gewisse Ähnlichkeit, die noch größer sein würde, wenn nicht die Beobachtungen Anselminos teilweise sowohl mit den unserigen, wie mit sich selbst in Widerspruch ständen. Ich hatte deshalb mit Hrn. Furlong schon vor unserer letzten Veröffentlichung einige Versuche mit Anselminos Substanzen angestellt, dieselben jedoch bisher nicht mitgeteilt, weil wir Hrn. Anselmino die Möglichkeit lassen wollten, veranlaßt durch unsere Beobachtungen etwa noch nicht publizierte weitere Versuche mitzuteilen oder aber seine Angaben infolge unserer Mitteilungen zu modifizieren. Dieser Standpunkt kommt jetzt natürlich nicht mehr in Betracht, da Hr. Anselmino³⁾ neuerdings, indem er zugleich erklärt, seine Versuche nicht fortsetzen zu können, glaubt, unsere Versuche auf Grund seiner früheren Angaben bemängeln zu können, ohne selbst irgend welche neue Versuche anzuführen.

Wenn er zunächst gegen unsere Molekulargewichtsbestimmungen einwendet, daß wir in denselben Fehler verfallen seien, den wir ihm vorgehalten haben, nämlich den, nicht eindeutige Lösungen benutzt zu haben, so scheint Hr. Anselmino den Zweck dieser Molekulargewichtsbestimmungen nicht richtig verstanden zu haben. Ihr Zweck war nicht, wie bei den von uns beanstandeten Versuchen Anselminos, chemische Verschiedenheit zu konstatieren, sondern sicher zu stellen, ob die ganze Verschiedenheit der Anile nicht überhaupt nur auf Verschiedenheit des Molekulargewichts beruhe. Wir benutzten hierzu Bedingungen, unter welchen einerseits die gelbe, andererseits die rote Form nach unseren Vorversuchen weit überwiegend vorhanden war. Wenn nun eine der beiden Substanzen ein höheres Molekulargewicht als das der empirischen Formel besessen hätte, so hätte man entweder in dem einen oder im anderen Falle ein höheres Molekulargewicht, zum mindesten eine ganz erhebliche Überschreitung des einfachen Molekulargewichts erhalten müssen. Dies war aber nicht der Fall. Somit war einwandfrei klargestellt, daß beide Anile einfaches Molekulargewicht haben.

Da Hr. Anselmino es vollständig unterlassen hat, diese allererste Voraussetzung für jede weitere Diskussion über Isomerie zu erfüllen, so hat Hr.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 3030, 4383 [1909]. Ich möchte bei dieser Gelegenheit nachtragen, was versehentlich unerwähnt blieb, daß Hr. Furlong auch an den diese Berichte **43**, 949 [1910] beschriebenen Versuchen mit Guajakol beteiligt war.

²⁾ Diese Berichte **38**, 3989 [1905]; **40**, 3465 [1907].

³⁾ Diese Berichte **43**, 462 [1910].

Furlong nach dem gleichen Prinzip wie früher auch das Molekulargewicht der beiden Anile aus *p*-Homosalicylaldehyd und Anilin ermittelt.

Gelbe Form. In siedendem Benzol: Sbst. 0.3118 g, Benzol 19.1 g, Siedepunkterhöhung 0.198°.

Rote Form. Sbst. 0.3155 g, Benzol 12.74 g, Gefrierpunktserniedrigung 0.635°.

$C_{14}H_{13}ON$. Mol.-Gew. Ber. 211. Gef. gelb 222, rot 207.

Die beiden Anile Anselminos sind also erst jetzt als monomolekular sichergestellt.

Der »springende Punkt« ist für Hrn. Anselmino, daß wir nach der Synthese in siedendem Alkohol durch Abkühlen sofortige Krystallisation herbeiführen. »Nach meinen Erfahrungen« — heißt es weiter — »ist aber die Krystallisationstemperatur von bestimmendem Einfluß auf das entstehende Produkt und dieser Umstand darf nicht außer acht gelassen werden«.

Leider enthalten aber die Angaben von Anselmino gerade in Bezug auf diesen »springenden Punkt« einige Irrtümer. Hr. Anselmino hat nämlich angegeben¹⁾, »daß man aus beiden Substanzen nur eindeutige Lösungen erhält, und zwar ist unter 33° der gelbe Körper gelöst und über 34° der rote. Nach diesem Gesichtspunkt wurden denn auch die Versuche, verschiedene Umwandlungsprodukte zu erzielen, angestellt«.

In Wirklichkeit existiert aber diese vermeintliche Temperaturgrenze Anselminos gar nicht. Bereitet man eine heiße konzentrierte Lösung der gelben Substanz Anselminos in Alkohol und kühlt auf 34° ab, so erhält man immer noch ausschließlich die gelbe Substanz, wenn man nur dafür sorgt, daß sofortige Krystallisation eintritt²⁾. Dies gelingt sogar noch oberhalb 40°. Je nach der Krystallisationstemperatur und der Konzentration der Lösung dauert es jedoch nur wenige Minuten oder Bruchteile von Minuten, bis die gelbe Substanz wieder verschwunden und dafür rote Substanz auskrystallisiert ist. Diese Aufeinanderfolge geht um so rascher vor sich, je höher die Krystallisationstemperatur ist, indem nach unseren früheren Ausführungen die Faktoren, welche die Umwandlungen beeinflussen, bei höherer Temperatur schneller wirken. Es liegt somit auf der Hand, daß, je höher die Krystallisationstemperatur ist, man sich um so mehr beeilen muß, die Krystallisation herbeizuführen, wenn man die gelbe Substanz überhaupt noch zu Gesicht bekommen will. Damit verschwindet denn auch der in Hrn. Anselminos Angaben (a. a. O.) enthaltene Widerspruch, daß trotz dieser angeblichen Temperaturgrenze von 33° auch weit unterhalb derselben die rote Form auskrystallisieren kann.

Da somit diese Temperaturgrenze nicht existiert, vielmehr Gleichgewichts-isomerie vorliegt³⁾, so sind auch alle Versuche Anselminos, oberhalb und unterhalb dieser Temperaturgrenze ein verschiedenes Verhalten der Lö-

¹⁾ Diese Berichte 40, 3468 [1907].

²⁾ Diese Substanzen neigen sehr zur Bildung übersättigter Lösungen.

³⁾ Vgl. K. Schaum, Die Arten der Isomerie. Habilitationsschrift, Marburg; ferner Kruyt, diese Berichte 43, 542 [1910].

sungen gegenüber chemischen Agenzien zu konstatieren, als Beweismittel völlig hinfällig. Daß die genaue Feststellung der Umwandlungsvorgänge zunächst wichtiger war, als Versuche nach der Art Anselminos, geht hieraus deutlich hervor. Übrigens sei Hrn. Anselmino gegenüber noch bemerkt, bezüglich der Darstellung von Derivaten, daß wir zwei verschiedene Chlorhydrate beschrieben und die unseren Äthylestern entsprechenden Säuren und Methylester genau untersucht haben.

Als ein für das Verständnis der Erscheinungen wichtiges Moment wurde von uns für unsere Anile angeführt, daß die rote Substanz die schwerer lösliche ist. Hr. Anselmino¹⁾ sagt dagegen von der Löslichkeit seiner Anile: »Unterhalb 33° bekommt man dieselben Werte, einerlei ob man von röter oder von gelber Substanz ausgeht.« Ich habe mich indessen überzeugt, daß, wie schon der bloße Augenschein lehrt, auch von den Anilen Anselminos der rote Körper der schwerer lösliche ist. Die Differenz liegt nur daran, daß Hr. Anselmino den Umwandlungserscheinungen der beiden Körper bei seiner Löslichkeitsbestimmung nicht genügend Rechnung getragen hat.

Hr. Withers erhielt nach dem früher angewandten Verfahren folgende Werte (im Mittel): 10 ccm Alkohol lösten bei 0° 0.085 g gelbes Anil $C_{14}H_{13}ON$ (nach 105 Minuten), 0.071 g rotes Anil $C_{14}H_{13}ON$ (nach 120 Minuten).

0° wurde gewählt, weil, wie früher gezeigt, die Löslichkeit der gelben Substanz mit der Zeit abnimmt und sich der Löslichkeit der roten Substanz nähert, indem sich gelb in rot umwandelt. Will man also Verschiedenheit beobachten, so ist es vorteilhaft, eine niedrige Temperatur zu wählen, weil dann die Umwandlungen, welche das Gleichwerden der Löslichkeit bewirken, verzögert werden.

Wenn nicht Gleichgewichts-isomerie, sondern physikalische Isomerie vorläge, so müßte es doch einen Umwandlungspunkt geben; als solcher könnte nur die nahe den Schmelzpunkten liegende Temperatur in Betracht kommen, bei welcher in unserem Falle die rote Substanz gelb wird (33°), während bei Anselminos Substanzen umgekehrt die gelbe Form (oberhalb 60°) rot wird.

Der Verlauf der Synthese ergibt aber, daß kein Umwandlungspunkt vorliegt, denn wenn man in der Kälte die Synthese des Anils $C_{14}H_{13}ON$ aus *p*-Homosalicylaldehyd und Anilin ausführt, so entsteht auch hier wieder schließlich die gelbe Form; diese Krystallisation wandelt sich aber beim Stehen mit der Flüssigkeit allmählich in die rote Form um. Man hätte also dann, wenn man physikalische Isomerie annehmen wollte, den kuriosen Fall, daß eine Substanz innerhalb ihres eigenen Beständigkeitsgebietes und 70° unterhalb ihres Umwandlungspunktes und ohne den Umwandlungspunkt jemals berührt zu haben, sich in die Form eines 70° höher liegenden Gebietes umgelagert hätte. Da dies absurd wäre, so folgt, daß eben schon durch den Verlauf der Synthese (Synthese \rightarrow gelb \rightleftharpoons rot) die Isomerie der beiden Formen als chemische sich erweist. Anselminos Einwand gegen unseren Schluß aus der Synthese ist also hinfällig.

¹⁾ a. a. O. S. 8467.

Nur bei chemischer Gleichgewichts-isomerie ist es ferner erklärlich, daß trotz Gleichheit der Umwandlungserscheinungen in den Lösungen beim Erhitzen die Umwandlung in der Nähe der Schmelzpunkte bei dem einen Isomerenpaar gerade umgekehrt wie bei dem anderen vorläuft, nämlich in einem Falle von gelb nach rot, in dem anderen von rot nach gelb.

Endlich ist noch anzuführen, daß man von einheitlicher roter oder gelber Substanz ausgehend ein Gemenge beider Isomeren bekommt, wenn man Lösungen in Äther oder anderen leicht flüchtigen Lösungsmitteln nach einigem Stehen zur raschen Verdunstung bringt. In verdünnten Lösungen findet also Umwandlung nach beiden Richtungen (gelb \rightleftharpoons rot) statt.

Während somit vollständig aufrecht erhalten werden muß, daß Mancho und Furlong chemische Isomerie bei ihren Anilen sicher gestellt haben, wogegen dies Hrn. Anselmino, wie er selbst zugibt, nicht gelungen ist, — ist diese Frage zu unterscheiden von der anderen: Welche Ursache dieser chemischen Isomerie zugrunde liegt. Ich habe früher Stereoisomerie im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie angenommen, weil mir diese Annahme die geringeren Schwierigkeiten zu bieten schien. In der 2. Mitteilung wurde aber bemerkt, daß die Isomerie mit der Gegenwart eines orthoständigen, nicht esterifizierten Hydroxyls zusammen zu hängen scheint. Letzteres würde mehr für Strukturverschiedenheit (Bildung einer chinonartigen Substanz mit CO-Gruppe) sprechen. Andererseits tritt aber die Isomerie nicht bei allen Schiff'schen Basen von *o*-Oxybenzaldehyden auf, sondern es hat auch die Amin-Komponente einen großen Einfluß. Ob dieser letztere nur ein gradueller ist, soll weiter geprüft, auch soll die Darstellung von Derivaten der Isomeren weiter verfolgt werden.

514. Heinrich Wieland: Über die Bildung der Knallsäure aus Alkohol.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 14. November 1910.)

Im 4. Heft des laufenden Jahrgangs dieser »Berichte« (S. 754) bringt Hr. L. Wöhler einige Einsprüche gegen den Inhalt einer Monographie der Knallsäure, die ich im Herbst vorigen Jahres in der Ahrens'schen Sammlung habe erscheinen lassen¹⁾. Der Artikel von Wöhler ist betitelt »Zur Geschichte der Knallsäure-Chemie«. Der Autor macht mir darin zum Vorwurf, daß ich es unterlassen habe, schon in dem kurzen historischen Teil meiner Arbeit die von ihm festgestellte Molekulargröße der Fulminate und damit der Knallsäure selbst als wichtigen Bestandteil der Knallsäure-Forschung zu erwähnen. Ich will gleich einräumen, daß mir die Gründe, die Hr. Wöhler für die Bedeutung und Wichtigkeit der von ihm ausgeführten Molekularge-

¹⁾ Die Knallsäure, Bd. XIV, Heft 11/12, Verlag F. Enke, Stuttgart 1909.