

Anlagerung von
Methylamin an 1-Phenyl-2-methyl-äthylendioxyd¹⁾.

1.6 g des Oxydes aus Ephedrin wurden mit überschüssigem wäßrigem Methylamin in alkoholischer Lösung 12 Stunden in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde zur Entfernung des Lösungsmittels und des unverbrauchten Methylamins im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Der Rückstand gab nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und nach dem Ausschütteln mit Äther (zur Beseitigung einer Spur eines neutralen Produktes) etwa 2 g eines krystallinischen Hydrochlorids. Daraus resultierten beim Umlösen aus einem Gemisch von Essigester und Äthylalkohol 1.1 g derber Krystalle von der verlangten Zusammensetzung $[C_9H_{10}O + NH_2 \cdot CH_3 + HCl]$.

0.2320 g Sbst.: 0.1659 g AgCl.

$C_{10}H_{15}ON, HCl$. Ber. Cl 17.62. Gef. Cl 17.69.

Diesem *Hydrochloride* liegt ein Gemisch von einfach methylierten 1.2-Hydraminen zugrunde. Denn die Anlagerung von Methylamin kann, wie erst später bei anderer Gelegenheit erörtert werden soll, zu strukturisomeren Basen der Formel I und II führen; dazu tritt noch die Möglichkeit stereochemischer Umlagerungen. Hier ist allein von Wichtigkeit, daß das Hydrochlorid keinen scharfen Schmelzpunkt (148—149°, Rest bei 165°) besaß und noch optische Aktivität, $[\alpha]_D^{19} = +24.2^\circ$ ($c = 3.1395$), aufwies.

109. Einar Billmann: Über Isomerie und Polymorphie.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 9. März 1911)

Die vorliegende Mitteilung ist durch die Beschäftigung mit den polymorphen Gattungen der Allozimtsäure²⁾ und die sich daran anknüpfenden Mitteilungen von Liebermann³⁾ und von Kruyt⁴⁾ verursacht worden. Veranlaßt wurde sie aber durch die Publikation

¹⁾ Über die Anlagerung von Methylaminen an Äthylendioxyde, z. B. an das inaktive 1-Phenyl-2-methyl-äthylendioxyd vergleiche J. Hallensleben, Inaug.-Dissertation, Jena 1911. Die entsprechenden Versuche, ausgehend von dem in der Literatur noch nicht beschriebenen 1-Phenyl-2-amino-propan-1-ol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, vom Schmp. 103°, sind von Hrn. Hunnius begonnen worden.

²⁾ B. 42, 182 und 1443 [1909]; 43, 568 [1910].

³⁾ B. 42, 1027 und 4659 [1909]; 43, 411 [1910]. ⁴⁾ B. 43, 540 [1910].

von Hantzsch¹⁾ über eine neue Art von Isomerie, die Hantzsch Homochromisomerie benennt. Sie zerfällt demgemäß in 2 Teile: eine Diskussion des Isomerie- und Polymorphie-Begriffes und einen nach meiner Meinung gültigen Beweis dafür, daß die von Hantzsch behauptete neue Isomerieart bis auf weiteres nur als Polymorphie anzusehen ist.

I.

Kruyt hat neuerdings (l. c.) vom Standpunkte der Phasenlehre eine Klassifikation der Isomeren gegeben, in welcher die Polymorphie nicht im Gegensatz zur Isomerie aufgefaßt, sondern als eine der Isomeriearten betrachtet wird. Diese Betrachtungsweise führt zu folgenden 3 Klassen von Isomeren:

- a) Phasenisomerie,
- b) Komponentenisomerie,
- c) Dynamische Isomerie,

wo »Phasenisomerie« gleich Polymorphie ist, während Komponentenisomerie die gewöhnliche Isomerie zwischen isolierten, in einander sich nicht spontan umwandelnden Isomeren bedeutet, und »Dynamische Isomerie« ungefähr dasselbe sagt wie »Tautomerie«.

Diese Klassifikation ist nun, wie aus Kruyts Abhandlung hervorgeht, in mancher Hinsicht von Interesse und verdient schon deshalb beachtet zu werden, weil sie die Phänomene von einem anderen Gesichtspunkt aus als dem strukturchemischen betrachtet. Dagegen scheint es mir als unberechtigt, wenn Kruyt seine Klassifikation für logischer hält, als die strukturchemische und sogar behauptet, daß man die Klassifikation als Beweis für Strukturformeln benutzt in Fällen, wo mehr »Isomere« als die theoretisch möglichen existieren.

Die Wahrheit ist ja, daß Beobachtungen dazu geführt haben, daß man für gewisse Körper die Zustände annehmen mußte, welche jetzt mit den Begriffen Polymorphie, Isomerie und Tautomerie bezeichnet werden. Ihre Berechtigung ist somit nicht nur die immerhin nicht zu vernachlässigende historische, sondern auch die rein und gut naturwissenschaftliche, daß die Begriffe notgedrungen als einfachste Erklärung gemachter Beobachtungen geschaffen sind. Man wollte dies nicht, sondern mußte es in allen Fällen tun. Und noch weniger hat man eine Klassifikation gewollt; die Beobachtungen haben eine solche gegeben, die eigentümlicherweise mit der phasentheoretischen von Kruyt übereinstimmt.

Man darf indessen nicht in dieser Übereinstimmung einen Beweis für die Richtigkeit der benutzten Dreiteilung finden. Vielmehr ist es

¹⁾ B. 43, 1651 [1910].

so, daß sowohl die Phasenlehre wie auch die Strukturchemie nur eine Zweiteilung brauchen können, und zwar so, daß phasentheoretisch die »Tautomerie« (nach Kruyt »dynamische Isomerie«) ein Fall der Phasenisomerie ist, während sie strukturchemisch von der gewöhnlichen Isomerie nicht verschieden ist. Es ist ja nämlich so, daß polymorphe Körperpaare oder Körpergruppen sich den die Phasen berücksichtigenden Kriterien gegenüber absolut auf die gleiche Weise verhalten wie tautomere Körper, während andererseits die zur Annahme der gewöhnlichen, strukturchemischen Isomerie führenden Beobachtungen ganz derselben Art sind wie die, welche in einigen Fällen zur Annahme einer Tautomerie zwingen.

Betrachten wir nämlich den Gegenstand vom Standpunkt der Phasenlehre, dann ist es für polymorphe sowohl als für tautomere Körperpaare (oder Körpergruppen) charakteristisch, daß zwei (oder mehrere) Körper bekannt sind, die nur im festen Zustande verschieden sind, während sie im flüssigen Zustande (geschmolzen, verdampft oder gelöst) identisch sind. Die Unterschiede zwischen Schmelzen oder Lösungen polymorpher Körper, die nach ihrem chemischen Verhalten nur eine Komponente enthalten, und Schmelzen oder Lösungen tautomerer Körper, die aus mehreren Komponenten bestehen, kommen bei dieser Betrachtungsweise gar nicht zum Vorschein. Denn man kann tautomere Körper ebenso wie polymorphe durch Schmelzen und Impfen in einander verwandeln und die Lichtabsorptionsverhältnisse, elektrische Leitfähigkeiten usw. der Schmelzen oder Lösungen werden identisch sein, gleichgültig, von welchen der tautomeren Körper ausgegangen wurde. Dieses ist offenbar auch Hrn. Kruyt ganz klar, und ich verstehe deshalb nicht, daß er die Dreiteilung vom Standpunkt der Phasenlehre vorschlagen kann. So lange das chemische Verhalten der Körperpaare nicht in Betracht gezogen wird, besteht somit ganz und gar kein Unterschied zwischen Polymorphie und Tautomerie, und im Spezialfalle, daß von den im flüssigen Zustande chemisch nachweisbaren isomeren Verbindungen nur eine einzige im festen Zustande existiert oder bisher als existierend gefunden wurde, wird vom Standpunkte der Phasenlehre sogar nur ein einziger monomorpher Körper vorliegen.

Allein genommen, kann uns die Phasenlehre somit nicht helfen. Dem physikalischen Chemiker sagt sie zwar, daß z. B. bei Untersuchungen über Umwandlungsphänomene polymorphe und tautomere Körper durch einander benutzt werden können. Für die Zwecke des Organikers versagt aber diese Klassifikation total.

Betrachten wir dann den Gegenstand vom Standpunkte der Strukturchemie, dann sehen wir leicht, daß wir auch hier nur mit

zwei Begriffen operieren dürfen: Polymorphie und Isomerie. Zwei Körper A und B mit identischer Zusammensetzung der Molekel (also auch identischem Molekulargewicht) sind entweder identisch gebaut (Polymorphie) oder verschieden (Isomerie). »Tertium non datur« muß ich hier festhalten gegenüber Kruyts Behauptung eines »tertiums« (l. c. 540). Die Körper A und B sind nämlich als isomer anzusehen, sobald Eigenschaften beobachtet sind, die nicht durch eine einzige Konstitutionsformel in üblicher Weise erklärt werden können; so lange aber derartige Beobachtungen nicht vorliegen, würde es ganz unwissenschaftlich sein, rein spekulativ zwei oder mehrere Konstitutionsformeln anzunehmen. Zu den Beobachtungen, welche die Annahme derartiger Konstitutionsverschiedenheiten zweier gleich zusammengesetzter Körper naturwissenschaftlich berechtigen können, sind natürlich nicht nur die Ergebnisse chemischer Umsetzungen zu rechnen. Vielmehr werden gerade auf diesem Gebiete Untersuchungen über konstitutive Eigenschaften (Leitvermögen, optische Eigenschaften usw.), die ohne Änderung der untersuchten Körper gemacht werden können, gute Dienste leisten.

Beobachtungen und nur Beobachtungen sind es also, die zur Annahme einer Isomerie zwingen können. Wenn aber der Zwang da ist, dann ist es ganz gleichgültig, ob die Beobachtungen mit zwei getrennten Körpern gemacht wurden, oder ob es ein anscheinend einheitlicher Körper war, welcher als ein Gemisch zweier Körper reagierte. Denn im letzten Falle müssen wir annehmen, daß ein Gemisch tatsächlich vorliegt, wie einheitlich das Material auch in anderen Hinsichten scheinen mag.

Ich habe diese Entwicklung so ausführlich gemacht, um recht deutlich hervortreten zu lassen, daß Isomerie nur durch das Vorhandensein ungleicher konstitutiver Eigenschaften beobachtet werden kann. Gedeutet wird sie demgemäß auch nur auf eine einzige Weise: durch die Annahme verschiedener Konstitutionen. Dies gilt unter allen Umständen, und es ist deshalb ganz unberechtigt, wenn man beim Klassifizieren an die Seite der gewöhnlichen Isomerie eine andere »dynamische Isomerie« (Tautomerie, Desmotropie usw.) stellt. Isomer sind zwei Körper, die gleich zusammengesetzt, aber ungleich konstituiert sind, und die Isomerie ist ein der chemischen Statik zugehöriger Begriff. Daß Körper aber in andere Körper verwandelt werden können, ist ein Phänomen, welches der chemischen Dynamik oder Kinetik zugehörig ist, und hat an und für sich nichts mit Isomerie zu schaffen. Nur der Spezialfall, daß ein Molekül eines Körpers in ein Molekül eines anderen Körpers verwandelt wird, setzt begreiflicherweise voraus, daß die beiden

Körper gleich zusammengesetzt, d. h. isomer sind. Und je nachdem die Umwandlung reziprok ist oder nicht, und weiter, je nachdem von den Körpern beide oder nur einer isoliert worden ist, kommen wir zu den Kombinationen, welche mit den nichtssagenden Namen »Tautomerie«, »Desmotropie«, »Allelotropie«, »Pseudomerie« usw. bezeichnet werden. Diese nach und nach und ganz willkürlich gewählten und noch willkürlicher benutzten Wörter verschleiern die Wahrheiten, die durch die wertvollen Arbeiten von Claisen, Knorr, Rabe, Küster u. a. errungen worden sind. Die Wurzel des Übels ist, glaube ich, daß diese Wörter sprachlich eine Klassifikation ermöglichen, die naturwissenschaftlich unmöglich ist, und dies wird deshalb auch weggelassen, wenn wir Bezeichnungen verwenden, die klar hervortreten lassen, daß wir bei Tautomerie, Desmotropie usw. nicht an Arten von Isomerien, sondern an Arten von Isomerisationen denken. Ganz natürlich und ohne Verwendung nichtssagender Wörter können die Phänomene auf folgende Weise bezeichnet werden.

Isomerisation bezeichnet die Umwandlung von einem Körper A in einen anderen gleich zusammengesetzten Körper B.

Spontane Isomerisation liegt unter gewissen Umständen vor (d. h. bei gewissen Temperaturen und in gewissen Phasen — geschmolzen, gasförmig oder gelöst), wenn unter diesen Umständen A in B oder B in A verwandelt wird ohne nachweisbare Bildung anders zusammengesetzter Zwischenkörper. A und B sind unter den betreffenden Umständen spontan isomerisierbar. Die Isomerisation ist einseitig, wenn sie z. B. so verläuft, daß A ganz verschwindet, indem es vollständig in B verwandelt wird; dann ist A labil und B stabil.

Wenn aber, gleichgültig ob von A oder von B ausgegangen wird, unter bestimmten Umständen ein Gemisch entsteht, worin sowohl A wie auch B nachgewiesen werden kann, dann haben wir reziproke Isomerisation zwischen A und B, die unter diesen Umständen reziprok isomerisierbar sind.

Bei dieser Einteilung werden, wie man sieht, gar keine neuen Wörter oder Begriffe verwendet, sondern nur die Tatsachen mit den sonst üblichen und deshalb selbstverständlichen Namen bezeichnet. Und es darf nicht vergessen werden, daß es von den Umständen abhängt, ob zwei isomere Körper, die überhaupt isomerisierbar sind, bei der Isomerisation ein Gleichgewicht erreichen, bei dem beide nachweisbar sind, oder ein solches, bei dem nur einer der Isomeren nachgewiesen werden konnte mit den dafür benutzten Untersuchungsmethoden. Denn auch von der Art und Schärfe dieser Untersuchungsmethoden hängt das ab, was beobachtet wird;

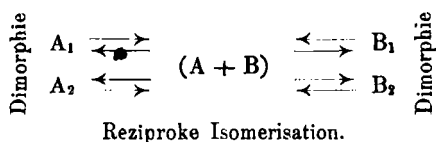
zwei Körper, die bisher als labil und stabil aufgefaßt werden mußten, können bei neuen und schärferen Untersuchungen unter sonst schon benutzten Bedingungen sich auf einmal als reziprok isomerisierbar äußern. Und gleichfalls wird es möglich sein, daß zwei als dimorph erklärte Körper durch fortgesetzte Untersuchungen Eigenschaften äußern, die eine reziproke Isomerisation zeigen. Polymorphie liegt ja nämlich vor, wenn zwei oder mehrere Körper in festem Zustand verschieden sind, während sie gelöst, geschmolzen oder in Dampfform identisch sind und unter diesen Umständen auch keine Eigenschaften zeigen (d. h. gezeigt haben), welche nicht durch eine einzige Formel erklärbar sind. Schon der negative Inhalt dieser Definition führt notgedrungen dazu, daß die Erklärung »Polymorphie« für manche Körper eine Art Quarantäne sein muß, in welcher sie verharren müssen, bis weitere Untersuchungen die bedeutend positivere Diagnose: Isomerie und reziproke Isomerisation gestatten.

Einen Fall dieser Art haben wir, glaube ich, in den beiden Formen des Methyl-phenyl-pikramids. Die Untersuchungen von Hantzsch haben nicht gezeigt, daß diese zwei Gattungen chemisch verschieden sind, sondern nur den Beweis dafür gebracht, daß sie in Lösungen identisch sind. Und ich werde unten zeigen, daß sie durch Schmelzen und Impfen in einander glatt und quantitativ verwandelt werden können und somit — so lange Beweise für Isomerie noch fehlen — als dimorph aufgefaßt werden müssen. Der Farbunterschied zwischen den beiden Formen ist nämlich so gering, daß auch Hantzsch denselben nicht als Beweis für Isomerie anführt.

Endlich darf nicht vergessen werden, daß Polymorphie und reziproke Isomerisation sehr wohl neben einander auftreten können und dabei die Verhältnisse komplizieren. Es ist möglich, daß wir bei den von Hantzsch beschriebenen 4 Formen des *o*-Tolyl-2,4-dinitranilins, $(\text{NO}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3(o)$, eine derartige Komplikation haben. Diese Verbindung existiert nämlich nach Hantzsch in 2 gelben und 2 orangen Gattungen, die geschmolzen oder gelöst optisch identisch sind, keine chemischen Unterschiede zeigen und in einander verwandelt werden können.

Für eine Isomerie zwischen den zwei gelben — seien sie A_1 und A_2 genannt — liegen somit gar keine Gründe vor. Sie sind als dimorphe Gattungen einer einzigen chemischen Verbindung aufzufassen, so lange konstitutive Unterschiede nicht nachgewiesen werden. Auf gleiche Weise sind die 2 orangen Formen auch bis auf weiteres als dimorphe Gattungen anzusehen. Seien sie B_1 und B_2 genannt. A_1 und A_2 sind aber schon wegen ihrer Farbe als isomer mit B_1 und B_2 zu betrachten.

Weiter aber hat Hantzsch gefunden, daß die Lösungen von A_1 , A_2 , B_1 und B_2 identisch sind. Da aus solchen Lösungen je nach den Umständen alle 4 Gattungen erhalten werden können, sind die isomeren Körper also unter diesen Umständen reziprok isomerisierbar. Aus A_1 und A_2 würden, wenn sie nicht isomerisierbar wären, Schmelzen oder Lösungen entstehen, die eine einzige Verbindung A enthielten, aus B_1 und B_2 würde gleichfalls eine B entstehen. Die reziproke Isomerisation bewirkt aber, daß in Fällen beim Lösen oder Schmelzen ein Gemisch von A und B ($A + B$) gebildet wird, dessen Gehalt an beiden Körpern von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur usw. abhängt, weshalb die Farbe der Lösungen die gleiche ist, welche der Gattungen auch gelöst wurde, aber mit den verschiedenen Lösungsmitteln stark variiert und auch beim Erhitzen der Lösungen sehr geändert wird. Aus einer solchen, nur zwei isomere Körper enthaltenden Lösung kann begreiflicherweise je nach den Umständen eine jede der zwei isomeren Verbindungen auskristallisieren und zwar in jeder der zwei Formen jedes dieser zwei Isomeren, also in den zwei gelben und in den zwei orangen Gattungen, indem sich das beim Kristallisieren gestörte Gleichgewicht unter Bildung der auskristallisierten Verbindung wieder einstellt. Schematisch kann das Verhalten auf folgende Weise ausgedrückt werden:



Gelegentlich einer Mitteilung über Ketone vom Typus der Benzal-desoxybenzoine hat sich Stobbe¹⁾ neuerdings auch theoretisch mit den Begriffen Isomerie und Polymorphie beschäftigt. Die Betrachtungen, welche dabei gemacht werden, stimmen in mehreren Hinsichten mit den oben mitgeteilten Anschauungen überein, ohne jedoch mit diesen ganz zusammenzufallen. So möchte ich z. B. von der Behauptung Stobbes Abstand nehmen, daß Fälle vorliegen können, in welchen wir uns auf der »Grenze zwischen Isomerie und Polymorphie« befinden. Ein solches Grenzgebiet existiert nach den von mir vertretenen Anschauungen überhaupt nicht, indem Isomerie und Polymorphie Phänomene ganz verschiedener Art sind. Denn die Unterschiede zwischen Isomeren sind mit einem viel benutzten Wort als intramolekular zu bezeichnen, während zwischen polymorphen Gattungen intermolekulare Unterschiede bestehen. Für die intramolekularen Unterschiede

¹⁾ A. 374, 237 [1910].

sind strukturechemische oder stereochemische Formulierungen aufzufinden, für die intermolekularen Unterschiede haben wir bisher nur sehr unsichere Erklärungen. Ein ganz wesentlicher Fortschritt würde es aber sein, wenn die von Tammann bei seinen Versuchen über Eismodifikationen vertretenen Anschauungen sich als allgemein anwendbar erweisen sollten. Denn die auch ganz unmittelbar sehr wahrscheinliche Hypothese, daß Polymorphien, welche durch Bildung assoziierter Molekeln bedingt sind, eine Umwandlungstemperatur zeigen müssen, scheint ja eine Klassifikation der Polymorphien experimentell zugänglich zu machen.

II.

Wie schon ausgeführt, hat Hantzsch (l. c.) neuerdings die Existenz einer neuen Art von Isomerie, die sogenannte Homochromisomerie, behauptet. Homochromisomere sollen in festem Zustande verschieden sein. Ihre Lösungen sind identisch, und auch die festen Körper zeigen nur hinsichtlich Schmelzpunkt und Krystallform und wohl auch hinsichtlich Löslichkeit Unterschiede; ihre Farben sind aber nicht verschieden. Ich finde, wie gesagt, in den Angaben von Hantzsch ganz und gar nichts, was die Annahme einer neuen Isomerieart begründen könnte. An der Hand des Körpers, an welchem nach Hantzsch die neue Isomerie am deutlichsten realisiert sein soll, nämlich dem Methyl-phenyl-pikramid, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, möchte ich nun zeigen, daß der gewöhnliche Polymorphiebegriff zur Erklärung der Tatsachen vollständig ausreicht. Nebenbei seien einige mit den Angaben von Hantzsch nicht übereinstimmende Beobachtungen mitgeteilt.

Das Methylphenylpikramid wurde zuerst von Turpin¹⁾ mit dem Schmp. 108—110° erhalten, während Sudborough und Picton²⁾ den Schmp. 128—129° fanden und deshalb annahmen, daß die erste Angabe falsch sei. Hantzsch hat nun gefunden, daß beide Formen des Amins tatsächlich existieren und gibt weiter an, daß das 108°-Amin stets erhalten wird, wenn bei der Synthese Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird, während das 128°-Amin auf dieselbe Weise aus Benzollösungen entstehen soll³⁾.

Hierzu sei nur bemerkt, daß auch Sudborough und Picton nicht Benzol, sondern Alkohol benutzten, indem sie angeben, nach Wedekinds⁴⁾ Verfahren gearbeitet zu haben; und dieser Forscher

¹⁾ Soc. 1891, 716. ²⁾ Soc. 1906, 593 (Hantzsch gibt S. 83 an).

³⁾ Um Kürze zu erreichen, werde ich die Bezeichnungen 108°-Amin und 128°-Amin benutzen.

⁴⁾ B. 33, 434 [1900].

stellt das Amid dar, indem er eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Methylanilin und 1 Mol. Pikrylchlorid 1 Stunde lang erhitzt, die Lösung langsam erkalten läßt und den Niederschlag wiederholt aus Alkohol krystallisiert. Wedekind erhielt dabei ein bei 108—110° unscharf schmelzendes Präparat, während Sudborough und Picton auf dieselbe Weise das 128°-Amin erhielten.

Die einschlägige Literatur spricht somit deutlich gegen die von Hantzsch gegebene Erklärung.

Ich selber habe dreimal nach Wedekinds Verfahren gearbeitet. Das erste Mal erhielt ich das 108°-Amin. Bei der zweiten und dritten Darstellung war aber das 128°-Amin im Laboratorium vorhanden, und bei diesen beiden Darstellungen wurde sofort das 128°-Amin erhalten. Ob hier wie seinerzeit bei der Darstellung der Allozimtsäure⁵⁾ nicht gewollte Impfungen eingetreten sind, muß dahingestellt bleiben; doch halte ich es für sehr wahrscheinlich. Jedenfalls ist festgestellt worden, daß beide Formen aus Alkohollösungen entstehen können.

Wie sich Benzollösungen verhalten, kann ich nicht sagen; Hantzsch behauptet ja, daß das 128°-Amin entstehen soll, wenn man Benzol bei der Synthese als Lösungsmittel verwendet, gibt aber gar keine Einzelheiten an. Unten soll gezeigt werden, daß es zum mindesten unwahrscheinlich ist, daß dieses Lösungsmittel die Bildung des 128°-amins fördern kann.

Hantzsch hat das Verdienst, die Existenz der beiden Formen des Amins festgestellt zu haben, und weiter hat er verschiedene Verfahren angegeben, durch welche diese Formen nach Belieben in einander verwandelt werden können. Einige dieser Angaben konnte ich bestätigen; namentlich gelingt es leicht, durch Krystallisation aus Aceton das 128°-Amin in das 108°-Amin zu verwandeln, und die von Hantzsch angegebene Umwandlung des 108°-amins in 128°-Amin durch Erhitzen auf ca. 100° verläuft auch nach meinen Erfahrungen immer glatt. Auch bei noch niedrigeren Temperaturen gelingt diese Umwandlung; einen Umwandlungspunkt habe ich dilatometrisch gesucht, jedoch bisher ohne Erfolg.

Wenn aber Hantzsch angibt, daß das 108°-Amin durch Krystallisation aus Benzol in das 128°-Amin verwandelt wird, dann stimmt dieses mit meinen Beobachtungen gar nicht überein. Hantzsch gibt zwar die näheren Versuchsumstände nicht an, ich setze aber voraus, daß er das Benzol nicht durch Erhitzen, z. B. auf dem Wasserbade, verdampfte, da er doch selber gezeigt hat, daß die Umwandlung durch ein solches Erhitzen bewirkt wird. Das 108°-Amin wird nun nicht nur nicht ohne Erhitzen durch Umkrystallisation aus

Benzol in das 128°-Amin verwandelt, es wird vielmehr die umgekehrte Metamorphose dadurch bewirkt.

Belege:

1. 2 g 108°-Amin wurden in siedendem Benzol gelöst; beim Verdampfen des Benzols bei gewöhnlicher Temperatur wurde 108°-Amin wiederum erhalten. Auch eine versuchte Impfung mit 128°-Amin änderte das Resultat nicht.
2. 0.5 g 128°-Amin in 5 ccm Benzol. Beim Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisierte das 108°-Amin.
3. 2 g 128°-Amin in 4 ccm Benzol gaben auf dieselbe Weise 108°-Amin.
4. 2 g 128°-Amin in 3 ccm Benzol gaben gleichfalls 108°-Amin.

Gegenseitige Umwandlungen durch Schmelzen und Impfen.

Wie schon gesagt, können das 108°-Amin und das 128°-Amin durch Schmelzen und Impfen in einander verwandelt werden.

Die Umwandlung des 108°-amins in 128°-Amin gelingt glatt, wenn man das geschmolzene 108°-Amin mit ein wenig des 128°-amins impft. Bei der umgekehrten Umwandlung muß aber sorgfältiger verfahren werden, da man hier bei Temperaturen arbeitet, bei welchen beide Formen bestehen können; namentlich muß man dafür sorgen, daß keine Keime des 128°-amins anwesend sind, d. h. man muß erstens sicher sein, daß das in Arbeit genommene 128°-Amin vollständig zum Schmelzen gebracht wird, und zweitens, daß das zum Impfen benutzte 108°-Amin keine Spur 128°-Amin enthält. Wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, gelingt die Umwandlung ganz glatt. Als Beispiel sei folgender Versuch angeführt:

In ein kleines Reagiergläschen wurde ein zusammengerollter Streifen Papier eingesteckt und durch das so gebildete Röhrchen wurden 0.1 g 128°-Amin in das Reagiergläschen gebracht, ohne daß die Wände des Glases mit dem Amin in Berührung kamen. Das Ganze wurde nur einige Minuten in einem Bade von 145—140° erhitzt und dann in einem anderen Bade rasch auf 103—100° abgekühlt. Die Papierrolle wurde herausgezogen, die Schmelze mit ein wenig 108°-Amin versetzt und mit einer »sterilen« Platinstange gut durchgerührt. Dabei erstarrte die Masse und war nun 108°-Amin. Dieses wurde dann geschmolzen und bei etwa 114° mit ein wenig 128°-Amin geimpft, indem letzteres, um Infektionen der Seiten des Glases zu vermeiden, durch ein Papierröhrchen eingebracht wurde. Die Masse erstarrte dann wiederum, war aber nun 128°-Amin. Dieses wurde dann nochmals in 108°-Amin auf die oben beschriebene Weise verwandelt, und das 108°-Amin wurde wiederum in 128°-Amin übergeführt. In wenigen Minuten waren diese 0.1 g Methylphenylpikramid somit zweimal 108°-Amin und dreimal 128°-Amin, und zwar sind diese Umwandlungen jedesmal vollständig. Denn durch Kontrollversuche habe ich festgestellt, daß die auf diese Weisen erhaltenen erstarrten Massen immer entweder ausschließlich

108°-Amin oder ausschließlich 128°-Amin enthalten. Und bei zahlreichen Wiederholungen des Versuches mit kleineren Abänderungen scheiterte die Umwandlung des 108°-amins in 128°-Amin nie und die des 128°-amins in 108° Amin nur einmal. Und in diesem letzten Falle wurde gefunden, daß das Impfmateriale nicht zuverlässig gewesen war. Bei einer Wiederholung mit derselben Substanz, aber mit einem frisch krystallisierten 108°-Amin, gelang die Umwandlung sofort.

Gegenseitige Umwandlung durch Schmelzen ohne Impfen.

Hantzsch hat gefunden, daß das 108°-Amin sowohl beim Erhitzen auf etwa 100° (also noch fest) wie auch beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das 128°-Amin verwandelt werden kann; meine Erfahrungen stimmen hierin mit Hantzsch überein. Außerdem habe ich aber gefunden, daß auch die umgekehrte Umwandlung leicht realisiert werden kann, wenn kleine Mengen des 128°-amins kurze Zeit über dessen Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch in Eiswasser abgekühlt werden. Natürlich ist es dabei notwendig, für ein vollständiges Schmelzen des 128°-amins zu sorgen, da sonst keine spontane Krystallisation eintritt, sondern durch Impfen 128°-Amin entsteht.

Belege.

4 in Capillarröhrchen eingeschmolzene Proben 128°-Amin wurden 2 Minuten lang in ein auf 140° erhitztes Bad ganz eingetaucht und dann in Eiswasser gebracht. Alle vier Proben erstarrten dann spontan zu 108°-Amin.

110. M. Nierenstein: Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. IV. Über Galloyl-ellagsäure¹⁾.

(Eingegangen am 25. März 1911.)

Bjolibeschsky²⁾ machte vor einigen Jahren die interessante Beobachtung, daß die Gerbsäure von *Polygonum bistarti* beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ellagsäure und Gallussäure zerfällt. Diese Tatsache ist insofern von Interesse, als sie einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der »Blume«-Bildung resp. Ablagerung von Ellagsäure in der Pflanze liefert. Es kommen demgemäß für den Mechanismus der »Blume«-Bildung folgende Vorgänge in Betracht:

1. Oxydation der Digallussäure-Komponente des Tannin-Gemenges über Luteosäure zur Ellagsäure³⁾.

¹⁾ B. 40, 4575 [1907]; 42, 353 [1909]; 43, 1267 [1910].

²⁾ Pharm. Journ. 22, 3 [1900].

³⁾ Nierenstein, B. 41, 3015 [1908]; 42, 353 [1909].