

Messungstemperatur . . . . .	75.8°	77.3°	61.4°	56.2°	51.3°	50.8°
Ableswinkel für die Linie C	51° 1'	50° 54'	49° 54'	49° 28'	49° 7'	49° 2'

Nach der letzten Messung erstarrte die Schmelze, anscheinend durch bloße Erschütterung, vielleicht auch durch ungewollte Impfung zu der ursprünglichen 68°-Säure. Sie wurde daher nochmals geschmolzen und die Messungen, wie oben, wiederholt. Daß es diesmal gelang, die Schmelze bis auf 22.6° zu unterkühlen, ist einem besonders glücklichen Umstande zuzuschreiben.

Messungstemperatur . . . . .	72.5°	55.8°	46.2°	44.6°	32.8°	30.1°	22.6°
Ableswinkel für die Linie C	50° 45'	49° 24'	48° 38'	48° 28'	47° 35'	47° 22'	46° 46'

Die aus diesen Werten konstruierte Kurve (auch in Fig. 1) ist ebenfalls eine gerade Linie, die allerdings nicht genau mit der ersten zusammenfällt, ihr aber doch auf der ganzen Strecke parallel läuft. Der Abstand der beiden Kurven ist sehr gering und jedenfalls bedingt durch die verschiedene Herkunft der Untersuchungsobjekte und durch eine geringe, der zuletzt untersuchten Säure anhaftende Beimengung.

Trotz dieser kleinen Unstimmigkeit folgt aus den Versuchsergebnissen, daß die Schmelzen der Allo- und Isozimtsäuren in einem Temperaturbereich von etwa 50° die gleiche Refraktion haben, und daß sie daher als optisch identisch zu bezeichnen sind.

### 358. Hans Stobbe: Umwandlungen der Allo- und Isozimtsäuren im Schmelzflusse und in kristalliner Form.

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Die Erfahrungen, die ich bei der Untersuchung der drei *m*-Nitrobenzal-desoxybenzoine<sup>1)</sup>, an ihren Schmelzflüssen und bei ihren Umwandlungen in kristalliner Form gesammelt habe, waren die Veranlassung, auch die Allo- und die beiden Isozimtsäuren in gleicher Richtung zu studieren. Ich habe mich dabei teilweise einiger bisher nicht angewandter Hilfsmittel bedient, und glaube, daß gerade die auf diesen Wegen gewonnenen Resultate weitere Bestätigungen und mehrfache Ergänzungen der wertvollen Arbeiten von Liebermann<sup>2)</sup>, Biilmann<sup>3)</sup>, Erlenmeyer sen. und jun.<sup>4)</sup>, Paal<sup>5)</sup> und Stoermer<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> A. 874, 257 [1910].

<sup>2)</sup> B. 42, 1027, 4659 [1909]; 43, 411 [1910] und früher.

<sup>3)</sup> B. 42, 182, 1443 [1909]; 43, 569 [1910].

<sup>4)</sup> A. 287, 16 [1895]; spätere Zitate siehe bei Biilmann, B. 42, 184 [1909].

<sup>5)</sup> In Gemeinschaft mit Hartmann, B. 42, 3930 [1909].

<sup>6)</sup> B. 42, 4869 [1909].

bilden werden. Die Untersuchung, bei der ich mich der Mitarbeit des Hrn. Fritz Reuß zu erfreuen hatte, gliedert sich in vier Abschnitte, die zweckmäßig in folgender Reihenfolge zu besprechen sind:

1. Umwandlungen durch Impfen unterkühlter Schmelzflüsse,
2. Umwandlungen in krystalliner Form bei Gegenwart von Impfkristallen,
3. Umwandlungen in krystalliner Form ohne Impfung,
4. Umwandlungen durch Schmelzen und Wiedererstarren bei Abwesenheit von Impfkristallen.

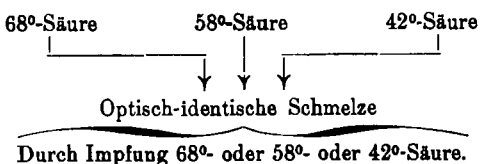
Die zu diesen Versuchen dienende Allozimtsäure (Liebermann) war dargestellt teils nach Paal<sup>1)</sup> durch Halbreduktion der Phenylpropiolsäure mit Wasserstoff und Palladiumsol, teils aus einem Anilinsalz, das mir Hr. C. Liebermann gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Schmelzpunkt des ersten Präparates 68°, des zweiten 67—68°. Die Isozimtsäure (Liebermann) verdanke ich zum Teil Hrn. E. Biilmann. Das Präparat schmolz zwischen 56—58°. Ein anderes Präparat, aus der nach Paal bereiteten Allo-Säure, schmolz etwas schärfer. Von der Isozimtsäure (Erlenmeyer sen.) hatte mir Hr. C. Liebermann eine kleine Probe in wohlausgebildeten Krystallen gütigst überlassen. Ein anderer Teil wurde aus der nach Paal bereiteten Allo-Säure hergestellt. Beide Präparate schmolzen bei 42°.

#### I. Umwandlung der Allo- und Isozimtsäuren durch Impfen unterkühlter Schmelzflüsse.

Obschon Impfversuche der Schmelzflüsse der drei Säuren, zuerst von Biilmann und später von Liebermann, immer mit gleichem Erfolge ausgeführt worden sind, so haben wir sie doch sehr häufig wiederholt, um die Krystallisationserscheinungen beim Erstarren der unterkühlten Schmelzen kennen zu lernen. Wir arbeiteten, unter Einhaltung der so eingehend beschriebenen und erprobten Maßregeln gegen ungewollte Impfungen, immer in weiten Capillarröhrchen mit sterilem Watterverschluss und schmolzen die darin eingeschlossenen Kryställchen je einer der drei Säuren durch Erwärmen des ganzen Röhrchens in einem Victor Meyerschen Ofen bei einer Temperatur, die den Schmelzpunkt der jeweiligen Krystalle nur um wenige Grade überstieg. War eine Schmelze bis auf Zimmertemperatur unterkühlt, so wurde sie mit einem Krystall einer der drei Säuren geimpft. In allen Fällen wuchs der Impfkristall weiter. Die allmählich erstarrte Schmelze hatte den Schmelzpunkt des Impfkristalls. Eine Ausnahme wurde nie

<sup>1)</sup> B. 42, 3932 [1909].

konstatiert. Wir bestätigen also die Beobachtungen Biilmanns und Liebermanns und kommen unter Berücksichtigung der Ergebnisse der voranstehenden Abhandlung<sup>1)</sup> zu dem Schlusse, daß die optisch-identischen Schmelzflüsse der Allo- und Isozimtsäuren durch Impfung beliebig zu irgend einer der drei Säuren erstarren. Man kann also durch Schmelzen und nachfolgendes Impfen der unterkühlten Schmelzflüsse die höchstschmelzende Säure in die niedriger schmelzenden Säuren und umgekehrt verwandeln, ein Verfahren, daß bei Schutz vor ungewollten Impfungen nie versagt.



## II. Umwandlungen in krystalliner Form bei Gegenwart von Impfkristallen.

Ein Versuch in dieser Richtung liegt bereits vor. Liebermann hat größere Krystalle der 58°-Säure mit 68°-Säurekrystallen in einer Glasstöpselflasche vermischt und beobachtet, daß die 58°-Krystalle nach 6—7 Tagen porzellanartig geworden waren, während die 68°-Krystalle klar geblieben waren. Der Versuch ist aber nach Liebermann nicht beweisend für die Impfung, da eine andere Probe der gleichen, stets gegen Infektion und gegen Licht geschützten 58°-Säure in derselben Zeit auch porzellanartig geworden war.

Erste Versuchsreihe. Die Anordnung für diese erste Versuchsreihe war folgende. Wir beschickten 18 weite Schmelzröhrchen, je sechs davon mit einer der drei Drillingssäuren in möglichst gut ausgebildeten Krystallen. Sie blieben zunächst 4 Monate lang mit Watterverschluss unberührt im Dunkeln stehen. Nach dieser Zeit war der äußere Habitus sämtlicher Krystalle unverändert. Der Schmelzpunkt war bei jeder Serie gleich geblieben, wie die Prüfung je eines der mit 68°, 58°- und 42°-Säure beschickten Röhrchens ergab.

1. In ein Röhrchen mit glasglänzenden Krystallen der 42°-Säure wurde ein glänzender Krystall der 68°-Säure gegeben, so daß sich beide berührten. Schon nach ganz kurzer Zeit beginnt der der 68°-Säure benachbarte 42°-Säurekrystall von der Berührungsstelle aus trübe zu werden. Die Trübung schreitet allmählich in der ganzen Reihe der 42°-Säurekrystalle fort und ist bei Zimmertemperatur

<sup>1)</sup> Stobbe und Reuß. Die Lichtrefraktion der Allo- und Isozimtsäuren (voranstehende Abhandlung).

(ca. 20°) in etwa 5 Minuten vollendet. Der ganze Rohrinhalt schmilzt bei 68°. Am besten kann man diese Erscheinung mit der Lupe beobachten, wenn man das Röhrchen der Länge nach auf schwarzes Glanzpapier legt. Es scheint dann so, als ob vom 68°-Säurekrystall aus ein Schleier langsam über die 42°-Säurekrystalle hinweggezogen würde. Der 68°-Säurekrystall bleibt klar wie zuvor.

Arbeitet man bei 30°, so erfolgt die Umwandlung schneller; in einem Falle waren mehrere 42°-Säurekrystalle in zwei Minuten trübe geworden.

2. Berührt man 42°-Säurekrystalle mit einem 58°-Säurekrystall, so erfolgt in gleicher Weise unter Trübung die Umwandlung zur 58°-Säure. Der ganze Rohrinhalt schmilzt bei 58°.

3. Und bringt man schließlich die 58°-Säure in Berührung mit einem Krystall der 68°-Säure, so erfolgt auch hier die Umwandlung in die 68°-Säure in kurzer Zeit. Der Vorgang läßt sich jedoch äußerlich nicht so gut verfolgen, weil die Krystalle der 58°-Säure nicht so glänzend sind, wie die der 42°-Säure.

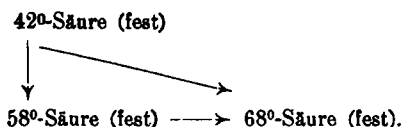
Alle diese Versuche wurden je fünf Mal, immer mit demselben Erfolge, ausgeführt. Die unter 1. und 2. angeführten eignen sich in vortrefflicher Weise zu Demonstrationen in großem Kreise; man braucht nur die Röhrchen mit den Krystallen vor und während der Infektion auf einen Wandschirm zu projizieren.

Liegt die zu infizierende Säure nicht in großen Krystallen vor, sondern nur in Pulverform, so vollzieht sich selbstverständlich im Beisein eines höher schmelzenden Impfkrystalls auch die Umlagerung in die höher schmelzende Gattung. Solche Versuche wurden von uns, ganz ebenso wie bei den *m*-Nitrobenzal-desoxybenzoinen, in großer Zahl ausgeführt. Wir haben dabei beobachtet, daß die Infektion in dem Krystallpulver lange nicht so schnell fortschreitet, wie in einem dem Volumen nach gleich großen, kompakten Krystall. Die vielen Zwischenräume zwischen den Körnchen verlangsamen, wie zu erwarten war, die Infektionsgeschwindigkeit. Hat man z. B. Schmelzröhrchen mit dem feinen Krystallpulver einer niedriger schmelzenden Gattung etwa 1 cm hoch angefüllt und legt man darauf einen Krystall der 68°-Säure, so erfolgt natürlich Infektion, aber doch so langsam, daß beim allmählichen Erwärmen die untersten Lagen des Pulvers bei der Temperatur der niedrigeren Schmelzpunkte verflüssigt werden können; erst später machen die oberen, bereits infizierten Lagen die untere Schmelze erstarren, so daß nunmehr alles zum zweiten Male erst bei 68° schmilzt.

Zweite Versuchsreihe. Beobachtung der Impferscheinungen unter dem Polarisationsmikroskop. Diese Versuche

wurden auf unsere Bitte von Hrn. Prof. Schaum geleitet; dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten. Da die eben beschriebenen Änderungen der kompakten Krystalle unter dem Mikroskop nicht sonderlich gut zu beobachten waren, mußte in anderer Weise verfahren werden. 42°-Säure wurde auf dem Objektträger geschmolzen, die noch warme Schmelze mit einem Deckgläschen bedeckt und die dünne, dazwischen liegende Schicht wieder in krystalline 42°-Säure übergeführt. Diese feste Säureschicht wurde nun bei Zimmertemperatur am rechten Rande mit 58°-Säure, am linken Rande mit 68°-Säure berührt. Beide Impfsäuren wuchsen langsam fort, jede für sich die erreichbare 42°-Säure allmählich verzehrend. Bei der Begegnung der 58°-Säure und 68°-Säure schienen beide zuerst indifferent gegeneinander zu sein. Erst als um wenige Grade (bis weit unterhalb 58°) erwärmt wurde, wuchs die 68°-Säure in die 58°-Säure hinein und zehrte sie vollständig auf, so daß schließlich nur noch die 68°-Säure übrig blieb.

Die Beobachtungen dieser beiden Versuchsreihen, sowohl die in den Schmelzröhrchen als auch die im Polarisationsmikroskop zeigen unzweideutig, daß die 68°-Säure die stabilste, die 58°-Säure die weniger stabile und die 42°-Säure die labilste der drei Drillingssäuren ist. Die beiden labilen Säuren sind in Gegenwart der stabilen nicht existenzfähig. Die Zustandsänderungen erfolgen also immer nur in einer Richtung, niemals umgekehrt, wahrlich ein treffendes Beispiel für die Monotropie dreier Individuen. Man veranschaulicht diese Tatsachen am besten durch folgendes Bild:



Die Umwandlungswärme beim Übergang von Iso-(42°)-Säure in Allo-(68°)-Säure.

Beim Übergang der labilen festen Isosäuren in die stabile feste Allosäure muß Wärme frei werden. Wir haben dies mit der spärlichen Menge des uns verfügbaren Materials ohne besondere Hilfsmittel sehr deutlich beobachten können. In einem zugeschmolzenen Rohre wurde 1 g 68°-Säure geschmolzen, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, das Rohr geöffnet und die unterkühlte Schmelze mit 42°-Säure geimpft. Die Impfsäure wuchs schnell weiter und brachte den ganzen Rohrinhalt in kurzer Frist zum Erstarren. Plötzlich trat, vielleicht durch ungewollte Impfung, die 68°-Säure auf, die die 42°-Säure mit großer Geschwindigkeit verzehrte. Die bei diesem

Vorgang freigewordene Wärme erhöhte die Temperatur des Rohr-  
inhaltes bis auf 55—60°.

### III. Umwandlungen in krystalliner Form ohne Impfung.

Im vorigen Abschnitte ist gezeigt worden, daß die Umwandlung der beiden labilen krystallinen Isozimtsäuren in die krystalline stabile Allo-Säure bei Gegenwart von Impfkristallen durch Temperatursteigerung beschleunigt wird. Wir versuchten daher, ob ein gleiches auch ohne Impfung in absehbarer Zeit zu erreichen sei.

Bei Zimmertemperatur sind alle drei Säuren in aseptischen Gefäßen sehr lange haltbar. Ich habe bei meinen, in der Dunkelheit aufbewahrten Präparaten in anderthalb Jahren keine Veränderung konstatiert.

Für die Versuche bei erhöhter Temperatur wurden 5 Röhrchen mit 42°-Säure 80 Stunden lang auf 37° (Victor Meyerscher Ofen, Heizflüssigkeit Äther), desgleichen 4 Röhrchen mit 58°-Säure 30 Stunden auf 52° (Heizflüssigkeit Petroläther) erwärmt. Auch hierbei war keine Umwandlung in die stabile Allo-Säure eingetreten; der Inhalt aller Röhrchen zeigte den ursprünglichen Schmelzpunkt. Fast sollten weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben werden, als wir, angeregt durch einige im nächsten Abschnitte beschriebenen Beobachtungen, niedere Temperaturen auf die krystallinen Drillingssäuren einwirken ließen.

Versuche bei —80°. 1. Zugeschmolzene Röhrchen, gefüllt mit 42°-Säure, zuerst 120 Minuten, dann 60, 30 und sogar nur 5 Minuten lang im Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt. In allen Fällen Umwandlung in die 68°-Säure. Keine Ausnahme bei neun Einzelversuchen.

2. Zugeschmolzene Röhrchen, gefüllt mit 58°-Säure, in gleicher Weise gekühlt.

	1 Röhrchen,	10 Minuten	gekühlt,	Schmp.	58°,
1	»	15	»	»	58°,
2	»	1 Stunde	»	»	58°,
1	»	2 Stunden	»	»	58°,
2	»	3	»	»	68°,
1	»	4	»	»	68°.

3. Zugeschmolzene Röhrchen, gefüllt mit 68°-Säure in gleicher Weise gekühlt. Keine Veränderung. Ursprünglicher Schmelzpunkt.

Versuche bei —180°. Hierzu wurden möglichst große Krystalle aller drei Säuren in aseptische Röhrchen eingeschmolzen und in flüssige Luft getaucht.

1. 42°-Säure war fast momentan in 68°-Säure verwandelt.

2. 58°-Säure war in 10 Minuten in Allo-Säure verwandelt. Die Allo-Säure schmolz nicht ganz scharf, da wir für diesen Versuch die

Biilmannsche Isosäure (Schmp. 56—58°) verwandt hatten. Auch sonst schmolz die aus diesem Präparate auf irgend welche Weise entstandene Allosäure zwischen 65° und 68°, weil die geringe, der 58°-Säure anhaltende Beimengung auch den Schmelzpunkt der daraus entstandenen, höher schmelzenden Säure erniedrigt.

3. Die 68°-Säure blieb nach achtstündiger Kühlung unverändert.

Rein äußerlich dokumentieren sich die Umwandlungen der niedriger in die höher schmelzenden Säuren dadurch, daß die ursprünglich glänzenden Krystalle nach der Kühlung milchig getrübt erscheinen, geradeso wie bei den im vorigen Abschnitte beschriebenen Impfversuchen der krystallinen Säuren. Die 68°-Säurekrystalle waren nach der Kühlung ebenso glänzend wie zuvor.

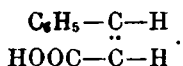
Diese Tatsachen sind so überraschend und so ungewöhnlich, daß es schwer fällt, eine Deutung zu finden. Man kann hier vorläufig nur Vermutungen äußern. Es ist erwiesen, daß die 42°-Säure und die 58°-Säure durch starke Abkühlung die 68°-Säure liefern, die erste schneller als die zweite<sup>1)</sup>; also Übergang der labilen Säuren in die stabile 68°-Säure, wie bei den Impfungen der Krystalle, niemals umgekehrt. Wir wissen, daß diese irreversiblen Zustandsänderungen mit einer großen positiven Wärmetönung verbunden sind. Wie, wenn nun bei den vorliegenden Versuchen die starke Wärmeentziehung, die dadurch bedingte Volumverminderung der Krystalle und die Vermehrung ihres Innendruckes die äußerlich erkennbaren Änderungen des Krystallgefüges hervorriefen? Wie, wenn die in den Krystallen der labilen Säuren mit großer Spannung zusammengehaltenen Moleküle sich unter dem äußeren Zwange nach einem bevorzugteren Punktsysteme zu Gebilden der stabilen Allo-Säure anordneten?

Eine solche mechanische Vorstellung gewinnt an Wahrscheinlichkeit bei den sehr nahen krystallographischen Beziehungen der Drillings-säuren (Haushofer, Fock, Söllner, Böggild). Sie wird ferner noch gestützt durch einige beiläufige Beobachtungen anderer Forscher. So schreibt z. B. Liebermann, daß die 42°-Säure bei 3 Minuten langem Reiben in einer Achatschale unverändert bleibt und erst bei weiterem 7 Minuten langem Reiben in eine bei 65—66.5° schmelzende Allo-Säure übergeht. Die Isosäure (Schmp. 57°) sei unter diesen Umständen viel beständiger. Sie zeigte nach einem 1/2-stünd. Reiben in der Achatschale und nach gelegentlichem Reiben im Laufe von

<sup>1)</sup> Hierbei ist natürlich nicht notwendig, daß die Umwandlung in der Versuchszeit eine vollständige, bis in das Innerste des Krystalls sich erstreckende ist; genügen doch die winzigsten Teilchen von 68°-Säure, um alles bei der Schmelztemperatur dieser Säure zu verflüssigen.

9 Tagen keine Änderung, wurde aber bei weiterem Reiben am 10. Tage in die bei 67° schmelzende Allo-Säure verwandelt<sup>1)</sup>.

Wenn hierbei keine ungewollten Infektionen vorliegen, so würden alle diese Befunde mit den Resultaten meiner Kühlversuche aufs beste übereinstimmen. Immer, sei es durch Reibung, sei es durch Kühlung<sup>2)</sup>, wird die labilste 42°-Säure, schneller als die weniger labile 58°-Säure, in die stabile Allo-Säure verwandelt. Die beiden labilen Säuren erscheinen hiernach nur als metastabile Formen einer einzigen, allen drei Individuen gemeinsamen, chemischen Verbindung, der trimorphen *cis*-Zimtsäure,



Ist diese mechanische Vorstellung und der »Trimorphismus« nun aber die einzige und erschöpfende Deutung dieser Vorgänge? Ist nicht etwa die große Wärmetönung bei dem Übergange der metastabilen Formen in die stabile Form letzten Endes doch auf intramolekulare Vorgänge, also »Isomerisationen« zurückzuführen? Isomerisationen sind chemische Reaktionen, deren Geschwindigkeiten, wie allbekannt, mit Steigerung der Temperatur wachsen. Wie hier in diesem Falle? Wir sahen, daß die labilen Säuren an keimfreien Orten bei Zimmertemperatur jahrelang, bei Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt nahe sind, tagelang und wahrscheinlich noch länger unveränderlich sind, daß sie dagegen bei einer um ca. 100° resp. 200° tieferen Temperatur in Minuten umgewandelt werden. Wir haben hier also Vorgänge vor uns, die durch Temperaturerniedrigung eine ganz enorme Beschleunigung erfahren, und die sich also von den übrigen chemischen Reaktionen, bei denen ein Temperaturabfall von 200° und mehr eine vielmillionenfache Verzögerung hervorrufen würde,

<sup>1)</sup> Ferner sind wohl auch hierher zu rechnen die von Liebermann und Erlenmeyer jun. beobachteten Umwandlungen von 42°- und 58°-Säure in 68°-Säure beim Berühren mit Platinspatel und schließlich auch die »ohne erkennbare Ursache« verlaufenden gleichen Umwandlungen bei Gelegenheit mikroskopischer Untersuchungen, bei denen ja sehr wohl die scharfen Kanten der Deckgläschen die Krystalle geritzt haben können.

<sup>2)</sup> Auf eine plötzliche Kühlung infolge von Verdunstungskälte sind vielleicht die Beobachtungen Biilmanns zurückzuführen, nach denen 42°-Säurekrystalle beim Befeuchten mit Petroläther in 58°-Säure übergehen; vielleicht auch die Beobachtungen von Liebermann und Trucksäb, nach denen Krystalle der 42°-Säure beim Abfiltrieren von der Mutterlauge blind wurden unter Übergang in die 68°-Säure. Beides natürlich unter der Voraussetzung, daß keine ungewollten Impfungen stattgefunden haben. (Infektionen übersättigter Lösungen oder krystalliner Säuren).



ganz wesentlich unterscheiden; sie sind daher auch nicht ohne weiteres als solche anzusprechen<sup>1)</sup>).

Wägt man nun die Argumente für und wider Trimorphie und Isomerie gegeneinander ab, so wird man auf Grund unserer in diesem Abschnitt geschilderten Befunde der ersteren Auffassung den Vorzug geben müssen. Man wird ihr so lange beizupflichten haben, als nicht später einmal auf anderen Wegen<sup>2)</sup> die molekulare Verschiedenheit der Drillingsäuren unzweideutig und einwandsfrei nachgewiesen ist. Tritt aber ein solcher Fall ein, so wird man nicht umhin können, diesen durch Temperaturniedrigung beschleunigten »chemischen Reaktionen« ein ganz besonderes Studium zu widmen und sie in Parallele zu bringen versuchen mit anderen ähnlichen Vorgängen. Die bis jetzt bekannten sind meines Wissens recht spärlich. Ich erwähne deren zwei, von denen ich den ersten bei einem ganz oberflächlichen Literaturstudium fand, und von denen der zweite mir bei einer gelegentlichen Unterredung von Hrn. Prof. Dr. Böttger mitgeteilt wurde.

Nach Pickering und Perkin<sup>3)</sup> gibt es vier Formen der Chlor-essigsäure ( $\alpha$ -Säure, Schmp. 61.18°;  $\beta$ -Säure, Schmp. 56.01°;  $\gamma$ -Säure, Schmp. 50.05°;  $\delta$ -Säure, Schmp. 43.75°). Das Auftreten dieser vier Gattungen ist abhängig von der Temperatur, und zwar begünstigt niedere Temperatur die Bildung der höher schmelzenden stabileren Formen. Hat man z. B. die  $\gamma$ -Säure durch vorsichtiges Abkühlen der Schmelze gewonnen, so braucht man das sie bergende Gefäß nur in kaltes Wasser zu tauchen oder die Innenseite mit dem Thermometer zu reiben, um die stabilere  $\beta$ -Gattung entstehen zu sehen. Rein äußerlich dokumentiert sich der Vorgang durch ein Opakwerden der vorher glänzenden Krystalle. Ich habe diese Vorgänge so speziell angeführt, um zu zeigen, daß hier ganz dieselben Erscheinungen durch dieselben Ursachen (Kühlung, mechanische Reize) zu Tage treten, wie bei den metastabilen Isozimtsäuren.

Der zweite Fall bezieht sich auf die Umwandlung des weißen in das graue Zinn. Dieser Vorgang wird sowohl durch Infektion, durch Erschütterungen, als auch durch Temperaturniedrigung wesentlich beschleunigt. Nach E. Cohen<sup>4)</sup> liegt das Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen, je nach der Herkunft und Reinheit des Zinns, bei 0° oder -40° oder -45°.

<sup>1)</sup> Auch die Hypothese, daß aus den beiden Isosäuren zunächst ein nur bei tiefen Temperaturen existierendes Zwischenprodukt, etwa eine vierte Säure X, gebildet würde, die ihrerseits beim Erwärmen spontan 68°-Säure liefert, bringt vorderhand keinen Vorteil für das Verständnis dieser Vorgänge.

<sup>2)</sup> Vergl. den folgenden Abschnitt.

<sup>3)</sup> Soc. 67, 671 [1895].      <sup>4)</sup> Ph. Ch. 35, 597.

Ich werde selbstverständlich eine möglichst große Zahl hierher gehöriger Stoffe auf ihr Verhalten gegen tiefe Temperaturen untersuchen, z. B. die beiden  $\beta$ -Aminocrotonsäureester, die nach Behrend, Meyer und Buchholz <sup>1)</sup> ganz ähnliche Umwandlungserscheinungen zeigen, wie die hier besprochenen Verbindungen. Ich bitte daher, mir dieses neue Arbeitsfeld für einige Zeit gütigst überlassen zu wollen.

#### IV. Umwandlungen durch Schmelzen und Wiedererstarren bei Abwesenheit von Impfkristallen.

C. Liebermann und E. Biilmann haben beobachtet, daß der Schmelzfluß der 42°-Säure beim Abkühlen wieder zur 42°-Säure erstarrt, daß ferner die Schmelze der 58°-Säure (bei Ausschluß jeden Impfkristalls) auch die 42°-Säure liefert und zwar ganz gleich, ob sie vorher auf 62°, 80° oder 105° sekunden- oder minutenlang erhitzt wird, ob sie bis auf Zimmertemperatur oder mit Eiswasser gekühlt wird, oder ob sie aus einigen Milligrammen oder aus mehreren Zentigrammen der kristallinen 58°-Säure gewonnen worden war.

Während man nun also bei den beiden Isosäuren immer zu der gleichen 42°-Säure kommt, zeigen diese beiden Forscher, ebenfalls übereinstimmend, daß die Schmelze der 68°-Säure entweder auch zur 42°-Säure, manchmal aber auch zur 68°-Säure erstarrt, daß hier also der Erstarrungsvorgang in zwei Richtungen verlaufen kann. Obwohl nun eine schier unzählbare Menge von Versuchen ausgeführt worden ist, um die Bedingungen zur sicheren Erlangung des einen oder des anderen Erstarrungsproduktes auszukundschaften, so scheint mir, wenn ich den augenblicklichen Stand der Angelegenheit richtig überschaue, die endgültige Lösung dieses Problems noch nicht geglückt zu sein. Man kann nach den vorliegenden Berichten nur soviel sagen, daß die Erhitzungsdauer und die Erhitzungstemperatur der Schmelze wahrscheinlich nicht ausschlaggebend sind, daß aber die Menge der geschmolzenen 68°-Säure von Einfluß auf das Erstarren zur 42°-Säure oder zur 68°-Säure zu sein scheint. Als Belege hierfür sei aus den zitierten Arbeiten Folgendes angeführt: Hat man eine Schmelze aus nur einigen Milligrammen der 68°-Säure 30, 60 bis 300 Sekunden lang auf 72° oder 80° erhitzt, so erstarrt die Schmelze beim Abkühlen auf Zimmertemperatur oder auf  $-14^{\circ}$  fast immer zur 42°-Säure, nur ausnahmsweise zur 68°-Säure. Hat man dagegen größere Substanzmengen — 50, 100, 300 bis 1000 mg — in Zeiten von 10 Minuten bis zu mehreren Stunden auf 80–105° erhitzt, so erstarrt die Schmelze weit häufiger zur 68°-Säure als zur 42°-Säure.

<sup>1)</sup> A. 314, 200.

Faßt man nun alle diese Ergebnisse zusammen, so kommt man zu dem Schlusse, daß aus den Schmelzen aller Drillingssäuren bei Temperaturen von  $0^{\circ}$  bis  $-14^{\circ}$  zur Hauptsache die labilste Gattung ( $42^{\circ}$ -Säure) auskrystallisiert, und daß nur ausnahmsweise, bei Anwendung größerer Mengen der  $68^{\circ}$ -Säure, auch die stabilste Gattung gewonnen wird. Daß die labilste Gattung in der Regel zuerst auskrystallisiert, steht in bester Übereinstimmung mit sehr vielen anderen analogen Fällen, bei denen aus Dämpfen, Schmelzen, Lösungen oder aus den Derivaten irgend eines krystallinen Stoffes unter geeigneten Bedingungen zuerst dessen labile Form abgeschieden wird, die sich dann mehr oder weniger schnell in die stabile Form umwandelt. Das Krystallisieren der Allo- und Isozimtsäureschmelzen zur  $42^{\circ}$ -Säure ist also ein weiteres Beispiel für diese eigentlich selbstverständliche, zuerst aber wohl von Ostwald in präziser Form ausgesprochene Gesetzmäßigkeit.

Daß aber andererseits auch direkt die stabilste Gattung auftritt, und daß dies nur dann geschieht, wenn die Schmelze aus der  $68^{\circ}$ -Säure gewonnen wird, ist angesichts der von uns nachgewiesenen optischen Identität der drei Schmelzen auffallend und deshalb von größter Wichtigkeit.

Wir hielten daher für angezeigt, uns eingehender mit den Schmelzflüssen der Drillingssäuren zu beschäftigen, und zwar unter vollkommenem Ausschluß von Impfkeimen und unter möglichster Modifizierung ihrer Erstarrungsbedingungen. Es sollte vornehmlich ermittelt werden, welchen Einfluß die Temperatur während der Unterkühlung der Schmelzen und bei dem Erstarrungsvorgange selbst auf die Natur des Erstarrungsproduktes hat. Der besseren Übersicht wegen werden zunächst die Vorgänge bei den beiden labilen Isosäuren geschildert.

Die Erstarrungsprodukte der Schmelzflüsse der beiden Isozimtsäuren ( $42^{\circ}$ -Säure und  $58^{\circ}$ -Säure).

Bei der Beschränktheit des uns verfügbaren Untersuchungsmateriales nahmen wir für jeden Versuch nur einige Milligramme einer jeden Säure. Sie wurden in Schmelzröhrchen eingeschmolzen, die einen Durchmesser von 2—3 mm hatten, und die, wie früher, in verschiedenen Thermostaten auf die Schmelztemperatur und darüber erhitzt werden konnten. Auf diese Weise wird das Rückbleiben jedweder krystalliner Impfkrystalle vermieden.

Unterkühlung der Schmelzen bis auf Zimmertemperatur oder  $0^{\circ}$ . Das Erstarren der Schmelzen erfolgt bei der Kühlung bis auf  $0^{\circ}$  manchmal plötzlich, manchmal erst nach Minuten oder gar, trotz heftigster Erschütterungen, erst nach Stunden oder Tagen.

Die Schmelzen zeigten also in den Röhren<sup>1)</sup> Unterkühlungserscheinungen, die schon früher beobachtet worden sind, und die natürlich den Fortgang der Untersuchung sehr behinderten. Ich habe aber absichtlich die Krystallisationsvorgänge nicht durch Öffnung der Röhren und durch Reibung mit Platindrähten beschleunigen wollen, um jede ungewollte Impfung auszuschließen.

Das Erstarrungsprodukt war in jedem Falle die 42°-Säure. Wir können also die Beobachtungen Liebermanns und Biilmanns in allen Stücken bestätigen.

Unterkühlung der Schmelzen im Eis-Kochsalz-Gemisch. Die Schmelzen der beiden Isosäuren erstarren im Eis-Kochsalz-Gemisch durchschnittlich schneller als bei 0° und darüber. Das Erstarrungsprodukt war meist die 42°-Säure, zuweilen aber auch die 58°-Säure, die bisher meines Wissens von anderen Forschern unter diesen Umständen nicht erhalten worden ist. Setzt die Erstarrung der unterkühlten Schmelze ein, so kann man schon aus der Krystallisationsgeschwindigkeit erkennen, welche der beiden Säuren erscheinen wird. Die Krystalle der 58°-Säure wachsen schnell durch die ganze Schmelze; sie sind undurchsichtig. Die 42°-Säure mit ihren durchsichtigen Blättchen krystallisiert langsamer.

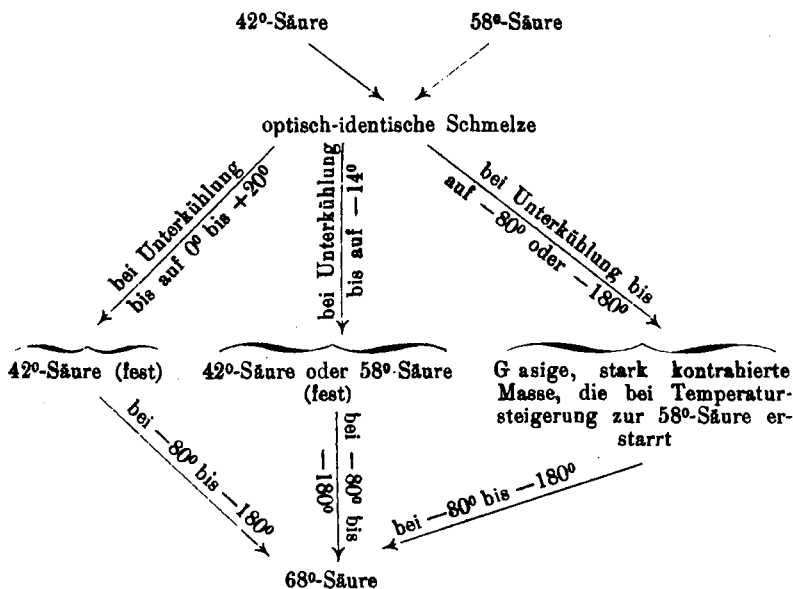
Unterkühlung der Schmelzen im Äther-Kohlensäure-Gemisch und in flüssiger Luft. Beim Eintauchen der Schmelzen in diese Kühlflüssigkeiten zeigte sich in keinem Falle, auch nicht bei stundenlangem Verweilen, irgendwelche Neigung zur Krystallisation. Aus der bei Zimmertemperatur noch beweglichen Schmelze wird eine glasige, amorphe Masse gebildet, an deren Oberfläche infolge der starken Volumverminderung eine trichterförmige Vertiefung erscheint. Hebt man die Schmelze aus der Kühlflüssigkeit heraus, so verschwindet die Einbuchtung allmählich mit steigender Temperatur, und dann setzt, nach Herstellung der nicht mehr vertieften Oberfläche, meist ganz plötzlich ein sehr schnelles Erstarren ein. Das Erstarrungsprodukt war immer die 58°-Säure. 42°-Säure und 68°-Säure wurden niemals beobachtet. Diese Tatsachen sind so zu deuten, daß die stark komprimierte, glasige Schmelze des kleinen Volumens und der großen inneren Reibung wegen keine Krystallisation gestattet; sie gerät erst bei mäßiger Erhöhung der Temperatur in einen Zustand, der nach dem Vorangegangenen günstig für das Auftreten der 58°-Säure ist.

Könnte man die plötzliche Erstarrung so lange verzögern, bis die Schmelze die Temperatur von 0° angenommen hätte, so würde voraussichtlich die 42°-Säure als Erstarrungsprodukt auftreten, weil ja dann

<sup>1)</sup> Ganz anders wie in dem Zylinder des Refraktometers (vorige Abhandlung) oder in weiteren Reagensröhren (Biilmann).

das Volumen der Schmelze nach den obigen Versuchen der Krystallisation dieser Gattung günstig wäre. Und würde schließlich umgekehrt die Schmelze schon bei  $-80^{\circ}$  oder bei  $-180^{\circ}$  fest werden, so müßte die etwa primär ausgeschiedene Säure spontan in die  $68^{\circ}$ -Säure übergehen, da nur diese allein bei dieser tiefen Temperatur existenzfähig ist. Diese letztere Voraussetzung hat sich durch einen kleinen Kunstgriff bestätigen lassen. Von den in einem zugeschmolzenen Röhrchen übereinander geschichteten  $42^{\circ}$ -Säurekrystallen wurden nur die zu unterst liegenden geschmolzen und dann das Ganze im Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlt. Die Schmelze erstarrte diesmal schon im Kühlgefäß, schmolz aber bei  $68^{\circ}$ . Es hatten also die übrig gebliebenen, nicht geschmolzenen Krystalle zwar die Schmelze angeimpft, aber nicht etwa zur  $42^{\circ}$ -Säure, sondern, wie nach dem vorigen Abschnitt zu erwarten war, zur  $68^{\circ}$ -Säure, weil sie ja selbst durch die tiefe Temperatur bereits in  $68^{\circ}$ -Säure umgewandelt worden waren.

Alle diese Vorgänge lassen sich sehr gut durch folgendes Schema veranschaulichen.



Man hat es also unter Einhaltung verschiedener Erstarrungsbedingungen in der Hand, die beiden labilen Iso-säuren durch Schmelzen und Wiedererstarren **ohne jede Impfung** in einander zu verwandeln, wobei es vollkommen gleichgültig ist, von welcher der krystallinen Säuren man ausgeht. Daß man die beiden festen, labilen Säuren dann durch

bloße Abkühlung in die stabile 68°-Säure überführen kann, folgt aus dem vorigen Abschnitte. Ich habe diese Übergänge hier nochmals in die Tabelle aufgenommen, um im Zusammenhange zu zeigen, wie alle metastabilen Zustände schließlich immer dem stabilen Zustande zustreben.

#### Die Erstarrungsprodukte des Schmelzflusses der Allo-Säure (68°-Säure).

Diese sehr zahlreichen Versuche wurden genau so ausgeführt wie mit den beiden Isosäuren. Wir haben hier die Schmelzen vor der Kühlung verschiedene Zeiten lang auf verschiedene Temperaturen erhitzt.

Unterkühlung der Schmelze bis auf Zimmertemperatur oder 0°. Die Erstarrungsprodukte waren, wie bei Liebermann und bei Biilmann, teils 42°-Säure, teils 68°-Säure. So fanden wir z. B. nach vorherigem, 4—5 Minuten langem oder weit längerem Erhitzen meist 42°-Säure, seltener 68°-Säure; ja selbst bei den längsten Erhitzungszeiten (2½ Stunden auf 75° und 2¼ Stunden auf 85°) neben dem häufigeren Auftreten von 42°-Säure immer wieder die 68°-Säure. Diese Befunde sind abermals eine Stütze dafür, daß nicht erst ein längeres Erhitzen der Schmelze eine Umlagerung der 68°-Säure in die 42°-Säure zur Folge hat.

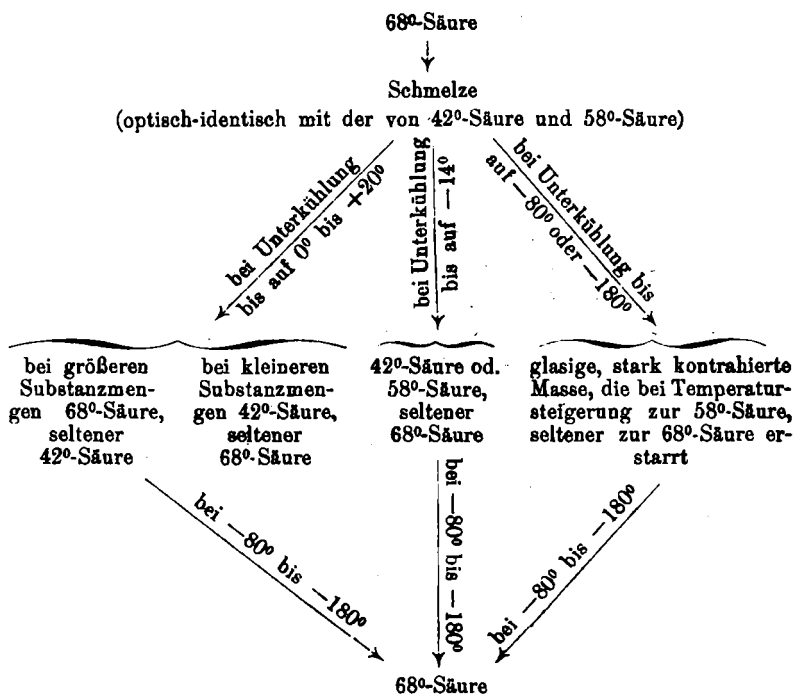
Unterkühlung der Schmelze im Eis-Kochsalz-Gemisch, in Äther-Kohlensäure-Mischung und in flüssiger Luft. Die äußeren Erscheinungen waren bei diesen sehr zahlreichen Kühlversuchen dieselben wie bei Verwendung der beiden Iso-Säuren. Die einzige Abweichung war, daß bei allen Temperaturen außer der 42°-Säure oder der 58°-Säure ausnahmsweise die 68°-Säure auftrat. Ich verzichte der Raumersparnis wegen auf die Wiedergabe der einzelnen Versuchsergebnisse und veranschauliche die ganze Kette aller Ummwandlungsmöglichkeiten (auch unter Berücksichtigung der Resultate Liebermanns und Biilmanns) durch das auf S. 2753 abgedruckte Schema.

Überblickt man nun diese und die vorige Tabelle, so erkennt man, daß die beiden labilen (42°- und 58°-) Säuren sich sehr nahe stehen, daß dagegen die 68°-Säure doch eine Sonderstellung einnimmt.

Man gewinnt ohne weiteres den Eindruck, daß die Verschiedenheit der krystallinen 68°-Säure und der 42°- und 58°-Zwillingsäuren doch zuweilen in den Schmelzflüssen erhalten bleibt<sup>1)</sup>, und daß also die Vorgeschichte der Schmelzen der drei Säuren doch von Einfluß auf die Natur der Erstarrungsprodukte sein kann. Das besagt aber nichts anderes, als daß die Schmelzflüsse selbst nicht

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu die Bemerkungen von Hantzsch, B. 44, 2008 [1911].

»unter allen Umständen und zu allen Zeiten«<sup>1)</sup> gleich zu sein brauchen und daß ihre bisher ermittelte Identität, insbesondere ihre »optische Identität« in Wirklichkeit nicht immer vorhanden ist. Man kommt hiernach zu der Vermutung, daß die optischen Konstanten der drei Säuren so sehr angenähert oder die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei der Schmelzung zuweilen so groß sind, daß man mit Hilfe der bisher angewandten Methode der Bestimmung der Lichtrefraktion unter den von uns eingehaltenen Bedingungen<sup>2)</sup> keine Differenzen zu konstatieren vermag.



Während ich also auf Grund ihrer Umwandlungen in krystalliner Form (voriger Abschnitt) zu dem Ergebnis kommen mußte, daß die Drillingsäuren drei Gattungen einer trimorphen *cis*-Zimtsäure seien, komme ich aus den eben geschilderten Befunden zu der Folgerung, daß hier zwei chemisch verschiedene, isomere Säuren vorliegen, die monomorphe Allozimtsäure (68°) und

<sup>1)</sup> Siehe meine voranstehende Mitteilung über »Isomerie und Polymorphismus«, ferner auch A. 374, 257 [1910].

<sup>2)</sup> Siehe die voranstehende Abhandlung.

die dimorphe Isozimtsäure (58° und 42°). Mit diesem Zwitter-schlusse scheint mir der derzeitige Stand der Allo- und Isozimtsäure-Frage, auch unter Berücksichtigung aller übrigen, von anderen Seiten gewonnenen Ergebnisse, am besten charakterisiert zu sein. Die endgültige Entscheidung zwischen den sich widersprechenden Folgerungen muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, Hrn. Geheimrat Liebermann und Hrn. Professor Biilmann für die gütige Überlassung kleiner Proben der Isosäuren, und Hrn. Fritz Reuß für die eifrige experimentelle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

### 359. Ludwig Knorr und Paul Roth:

Über den Methyläther des Kodeins und sein Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung.

#### XII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Morphins von Ludwig Knorr.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1911.)

Während die Alkylierung des Phenolhydroxyls im Morphin und seinen Isomeren bekanntlich leicht nach verschiedenen Methoden bewerkstelligt werden kann, ist ein Ersatz des Wasserstoffatoms im Alkoholhydroxyl des Morphins oder Kodeins durch Alkylreste bis jetzt nicht geglückt.

Es lag nahe, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung solcher Äther des Kodeins die Halogenokodide zu verwenden.

Diese tauschen bekanntlich beim Kochen mit verdünnten Säuren überraschend leicht das Halogen gegen Hydroxyl aus unter Bildung von Isokodein<sup>1)</sup>, Pseudokodein<sup>2)</sup> und Allo-pseudokodein<sup>3)</sup>.

Gegen alkalische Reagenzien sind die Halogenokodide viel beständiger.

<sup>1)</sup> Lees, P. Ch. S. 23, 200; Soc. 91, 1408 [1907]; C. 1907, II, 1249.

<sup>2)</sup> Merck, B. 24 Ref., 643 [1891]; Göhlich, Ar. 231, 262 [1893]; Knorr und Hörlein, B. 39, 4409 [1906].

<sup>3)</sup> Knorr, Hörlein, Grimme, B. 40, 3844 [1907]; Lees, Soc. 91, 1408 [1907].