

Erkalten des Kolbeninhalts wird dieser filtriert und der Filtrerrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Man erhält so eine alkoholische Lösung des Dibenzylcyanamids, welches durch Verdampfen des Alkohols als glasige Masse erhalten wird. Durch Umlösen aus viel Petroläther gewinnt man es in großen, wasserhellen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 53.5° (korr.). Die Ausbeute betrug 9.8 g krystallisiertes Produkt oder 45% der Theorie.

0.2451 g Sbst.: 0.7278 g CO<sub>2</sub>, 0.1394 g H<sub>2</sub>O. — 0.2454 g Sbst.: 27.0 ccm N (20°, 739 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (222.13). Ber. C 81.04, H 6.35, N 12.61.

Gef. » 80.98, » 6.36, » 12.63.

Cyanamidnatrium und Benzylchlorid ergeben in absolut-alkoholischer Lösung beim Erhitzen ebenfalls Dibenzylcyanamid. Ist der Alkohol mit viel Wasser verdünnt, so geht das gebildete Dibenzylcyanamid sofort durch Wasseraufnahme in den unsymmetrischen Dibenzylharnstoff über.

#### Dibenzylamin-Chlorhydrat aus Cyanamidcalcium und Benzylchlorid.

14.6 g fein gemahlene technisches Cyanamidcalcium (50% CaCN<sub>2</sub> enthaltend) werden in 100 ccm 70-prozentigem Alkohol suspendiert, 25.3 g Benzylchlorid hinzugefügt und die Mischung ca. 12 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Als dann wird vom Ungelösten abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, das alkoholische Filtrat mit Salzsäuregas gesättigt und die so erhaltene Lösung im Autoklaven 4–5 Stunden auf 140° erhitzt, wobei sich Dibenzylamin-Chlorhydrat in großen Blättchen ausscheidet. Die Ausbeute betrug 13 g Dibenzylamin Chlorhydrat (55% der Theorie).

#### 419. Einar Billmann: Über Isomerie und Polymorphie. II.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit hat Hantzsch<sup>1)</sup> die Existenz einer ganz neuen Art von Isomerie, »Homochromisomerie«, behauptet. Homochromisomer sind nach Hantzsch u. a. die beiden Gattungen des Methylphenyl-pikramids, welche bei 108° resp. 128° schmelzen. Charakteristisch für Homochromisomere soll es sein, daß sie in festem Zustande verschieden hinsichtlich Schmelzpunkt, Löslichkeit usw. sind, während ihre Lösungen optisch identisch sind.

Ich habe dann die Existenz der behaupteten Isomerie bestritten und das Phänomen als Polymorphie erklärt<sup>2)</sup>. Dadurch veranlaßt, versucht nun Hantzsch<sup>3)</sup>, doch die Homochromisomerie aufrecht zu erhalten, und zwar indem er gegen meine Kritik einwendet:

<sup>1)</sup> B. 43, 1651 [1910].    <sup>2)</sup> B. 44, 827 [1911].    <sup>3)</sup> B. 44, 2001 [1911].

1. daß ich nicht eine nach Hantzsch existierende Erhaltung der Individualität der homochromisomeren Gattungen in Lösung berücksichtigt habe,

2. daß meine Kritik nur auf ein einzelnes seiner Paradigmen zielt, und

3. indem er nun durch einige Löslichkeitsbestimmungen die Unhaltbarkeit der Polymorphie-Annahme zu zeigen glaubt.

Zur Entkräftung dieser Einwände sei Folgendes bemerkt:

1. Die behauptete Erhaltung der Individualität der gelösten Gattungen wurde von Hantzsch nur dadurch nachgewiesen, daß es mit gewissen Lösungsmitteln möglich ist, die Gattungen unverändert umzukristallisieren. Dieses Verhalten wird ja aber ganz einfach durch die nun auch von Hantzsch beobachtete Infektion erklärt. Wenn nach Hantzsch das Arbeiten in besonderen Räumen und von besonderen Personen sich jetzt als notwendig ergeben hat, damit bei den Krystallisationen Infektionen vermieden werden, so versteht man, daß ein Auskristallisieren der gelösten Gattung recht allgemein wieder eintreten kann, wenn man nicht entweder ganz besonders wirksame Lösungsmittel verwendet oder auf andere Weise die größte Sorgfalt auf die Vernichtung aller Keime richtet. Zu den Lösungsmitteln, in welchen das Methyl-phenyl-pikramid besonders leicht löslich ist, gehören Aceton und Benzol, und selbst kalt bereitete Lösungen des 128°-Amids in diesen Solvenzien scheiden bei gewöhnlicher Temperatur ohne Ausnahme das 108°-Amid aus. Bei weniger wirksamen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol, muß man durch längeres Stehenlassen oder durch Erhitzen die Auflösung aller Keime sichern. Wenn aber Hr. Hantzsch hieraus schließt, daß die Umwandlung ein Zeitphänomen ist, deren Geschwindigkeit mit der Temperatur steigt, und daß die Umwandlung sich dadurch als eine rein chemische Reaktion, also eine Isomerisation, nicht eine Polymorphie erweist, dann dürfte diese Beweisführung schon deshalb unhaltbar sein, weil alle Lösungsprozesse Zeitphänomene sind, deren Geschwindigkeiten von der Temperatur beeinflußt werden.

Eine ähnliche Erhaltung der Individualität glaubt Hr. Hantzsch auch beim Schmelzen zu finden, indem er hervorhebt, daß das »gerade nur geschmolzene und dann erstarrte 108°-Amid beim Wiedererhitzen nie schon bei 128°, sondern unscharf zwischen 108° und 128° schmilzt; es muß erst einige Minuten im geschmolzenen Zustand erhalten werden, bis der höchste Schmelzpunkt und damit die totale Umwandlung in 128°-Amid erreicht ist. Somit sind sogar die ursprünglichen Schmelzflüsse der beiden nach Biilmann angeblich Polymorphen nicht iden-

<sup>1)</sup> l. c., S. 2004.

tisch, sondern enthalten sogar anfangs im flüssigen Zustande die beiden Formen neben einander; sie werden erst nach einiger Zeit identisch und bestehen dann beide aus dem 128°-Amid<sup>1)</sup>.

Die Unrichtigkeit dieser Betrachtung tritt recht deutlich hervor, wenn man daran erinnert, daß nach meinen, auch von Hrn. Hantzsch nicht bestrittenen Beobachtungen, das über seinen Schmelzpunkt erhitzte 128°-Amid bei spontaner Krystallisation bei niedriger Temperatur als 108°-Amid auskrystallisiert. Das, worauf es begreiflicher Weise auch hier vor allem ankommt, ist die vollständige Beseitigung aller Keime der Gattung, welche nicht erwünscht ist. Wird dafür gesorgt, dann krystallisiert bei niedriger Temperatur spontan das 108°-Amid. Erhitzt man aber das 108°-Amid einige Zeit auf eine zwischen 108° und 128° liegende Temperatur, dann fängt die Schmelze an, in der bei dieser Temperatur einzig möglichen Form zu erstarren, und man erhält ausschließlich das 128°-Amid. Begnügt man sich aber mit einem ganz kurzen Erhitzen auf 108°, so daß nicht alle Keime vernichtet werden, dann erhält man entweder ausschließlich 108°-Amid oder ein Gemisch der beiden Gattungen, und dies stimmt vollständig mit der Annahme einer Polymorphie.

Das gleichzeitige Auftreten und die gleichzeitige Krystallisation beider Gattungen sowohl aus Schmelzen wie aus Lösungen widerspricht ja nämlich gar nicht der Annahme einer Polymorphie. Nur kann hier wie bei reziprok isomerisierbaren Körperpaaren nur die stabile Gattung unbegrenzt lange bestehen.

Ich meine also, daß die von Hrn. Hantzsch behauptete Erhaltung der Individualität nur eine Erhaltung, von Impfkeimen ist, eine Anschauung, welcher vermutlich auch Hr. Hantzsch selber beitreten muß, da er ja nun die Wirkungen der Infektionen und somit auch die Notwendigkeit einer gründlichen Beseitigung aller Keime kennen gelernt hat.

2. Ein anderer Einwand seitens Hrn. Hantzsch ist, daß ich mich ausschließlich mit dem Methyl-phenyl-pikramid beschäftige. Dazu sei erstens bemerkt, daß ich glaube, den Gegenstand meiner Kritik ganz besonders loyal gewählt zu haben, da nach Hantzsch die Homochromisomerie eben bei diesem Körper am deutlichsten realisiert sein soll. Übrigens sind einige der von Hantzsch erwähnten Fälle, wie z. B. die Chlor-toluchinon-oxime, derart, daß ihre »Verschiedenheit nach allgemein geteilter Auffassung auf Stereoisomerie beruht<sup>1)</sup>, aber dann scheint doch die Einführung einer neuen Isomerie ganz unnötig. Denn das Verhalten, daß ihre Lösungen identisch sind — aus schon erwähnten Gründen sehe ich von Rezidiven ab — teilen

<sup>1)</sup> Hantzsch, l. c., S. 2002.

sie ja mit anderen reziprok isomerisierbaren Körperpaaren. Übrigens habe ich später versucht, meine Untersuchungen auf das von Hantzsch besprochene *o*-Tolyl-2,4-dinitranilin zu erweitern, aber eine Nachbearbeitung gelang nicht. Die Ursachen der Mißerfolge seien dahingestellt.

3. Endlich meint Hr. Hantzsch, daß »ein direkter positiver physiko-chemischer Beweis gegen die Polymorphie«<sup>1)</sup> auf Grund einiger Löslichkeitsversuche von ihm geliefert wird. Veranlaßt durch einen Hinweis von Hrn. Prof. Schaum bestimmt er die Löslichkeiten des 108°-Amids und des 128°-Amids in Alkohol bei 18° und findet dabei, daß das 128°-Amid das leichter lösliche ist, und er schließt dann daraus, daß die beiden Körper nicht polymorphe Gattungen sind, indem er schreibt (l. c., S. 2006):

»Daß aber danach eine Form vom höheren Schmelzpunkt zugleich die größere Löslichkeit besitzt, ist nach den hier nicht zu begründenden, allgemein anerkannten Theorien mit der Annahme von Polymorphie völlig unvereinbar«.

Ein Gesetz, wie das hier postulierte, existiert überhaupt nicht. Dagegen ist es ein Naturgesetz, daß von zwei Modifikationen eines Körpers bei einer gegebenen Temperatur die bei dieser Temperatur labile die leichter lösliche ist. Existiert eine bestimmte Umwandlungstemperatur, dann ist unter dieser Temperatur die eine Modifikation die labile und die leichter lösliche, und oberhalb der Umwandlungstemperatur ist die andere Modifikation die labile und leichter lösliche. Demgemäß kann die Umwandlungstemperatur durch Bestimmung der Löslichkeitskurven und ihren Schnittpunkt ermittelt werden. Diese elementaren Naturgesetze sollen nicht weiter erörtert werden; ein Hinweis auf Bakhuis-Roozeboom, *Heterogene Gleichgewichte*, Bd. II, S. 432 ff., wird hier genügen<sup>2)</sup>.

Nun weiß man, daß das 108°-Amid bei 100° in 128°-Amid verwandelt wird, und weiter nach Hantzsch (l. c., S. 2007—2008), daß bei der Versuchstemperatur der Löslichkeitsmessungen das 128°-Amid in 108°-Amid verwandelt wird, wenn Keime dieser Gattung anwesend sind. Somit liegt der Umwandlungspunkt zwischen 18° und 100°, und bei 18° ist das 128°-Amid das labile und deshalb auch das leichter

<sup>1)</sup> l. c., S. 2006.

<sup>2)</sup> Als ein bekannter Fall dieser Art sei auch das Verhalten der kristallinen Modifikationen des Schwefels erwähnt (Brønsted, *Ph. Ch.* 55, 371 [1906]). Auch auf die Abhandlung von R. Wegscheider: *Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie* (Sitzungsber. d. Wiener Akad. 109, 921 [1901]) sei aufmerksam gemacht.

lösliche. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist dagegen das 108°-Amid labil und leichter löslich.

Die Löslichkeitsbestimmungen sagen somit überhaupt nichts in der von Hrn. Hantzsch behaupteten Richtung, sie beweisen weder Isomerie noch Polymorphie.

Aus dem Angeführten geht hervor, daß ich an den von mir geäußerten Anschauungen über die völlige Unhaltbarkeit der Homochromisomerie nichts zu ändern habe, indem man nach wie vor die Gründe vermißt, welche zur Annahme einer neuen Isomerie zwingen können. Hinzugefügt sei nur noch, daß wenn Hr. Hantzsch glaubt, daß die Tatsache mir unbekannt sein sollte, daß auch die Umwandlung reziprok isomerisierbarer Körper in einander durch Impfen ihrer Lösungen oder Schmelzen bewirkt werden kann, er ganz übersehen haben muß, daß ich in meiner Abhandlung darüber schreibe: »Man kann tautomere Körper ebenso wie polymorphe Körper durch Schmelzen und Impfen in einander verwandeln« (l. c., S. 829). Weder ich noch andere benutzen — wie Hr. Hantzsch glaubt — Impfungen als Beweise für Polymorphie oder gegen Isomerie. Ein Kriterium für Polymorphie hat man in der Impfung nicht; vielleicht wird sie aber als eine *conditio sine qua non* benutzt werden können.

Endlich sucht Hr. Hantzsch auch die Zimtsäure-Frage in den Kreis seiner Spekulationen hinein zu ziehen. Ich betrachte die Frage als erledigt durch Liebermanns und meine Untersuchungen. Hier sei deshalb nur bemerkt, daß die Spekulationen, nach welchen die 42°-Säure als das »sauerste Isomere erscheint«, schon durch die von Bjerrum<sup>1)</sup> ausgeführten Messungen der Leitfähigkeiten als unrichtig bewiesen sind, indem alle drei Gattungen bei diesen Messungen als gleich starke Säuren sich erwiesen haben. Das Experiment läßt somit der Spekulation hier keinen Raum.

Vor kurzem erschien in diesen Berichten (S. 2739) eine Abhandlung von Hrn. Stobbe, welche mich zu einer Nachschrift veranlaßt. Hr. Stobbe hat durch sorgfältige optische Messungen teils früher<sup>2)</sup> und teils jetzt die Identität der drei Gattungen der Allozimtsäure auf ähnliche Weise bewiesen, wie dieses von Hrn. Bjerrum durch Leitfähigkeitsmessungen gemacht wurde. Außerdem hat Hr. Stobbe nun eine eigentümliche Stabilität der 68°-Säure bei ganz niedrigen Temperaturen gefunden, welche sehr interessant ist, aber als Beweis für oder gegen Polymorphie nicht benutzt werden kann und auch von Hrn. Stobbe nicht benutzt wird. Bei diesen Versuchen hat aber Hr. Stobbe eine ähnliche anscheinende Trägheit der 68°-Säure gegen-

<sup>1)</sup> B. 43, 571 [1910].

<sup>2)</sup> B. 43, 504 [1910].

über Umwandlungen beobachtet, wie sie auch von Liebermann und von mir mehrmals gefunden wurde, und er scheint der Ansicht zu sein, daß diese Trägheit doch eine Isomerie wahrscheinlich macht. Dazu sei erstens bemerkt, daß nicht alle Angaben, welche in Liebermanns oder meinen Mitteilungen gefunden werden können, ohne weiteres brauchbar sind, da wir ja erst nach und nach durch die Diskussion die bei Arbeiten dieser Art notwendigen Vorsichtsmaßregeln kennen lernten. Weiter dürfen Versuche mit größeren Substanzmengen — wie schon öfter hervorgehoben wurde — nicht mit solchen mit kleineren Mengen verglichen werden, weil mit der Substanzmenge auch die Wahrscheinlichkeit für die Bildung mehrerer Gattungen gesteigert wird<sup>1)</sup>. Da ganz kleine Mengen 68°-Säure keine Trägheit aufweisen, während größere diese weder durch Temperatursteigerung noch durch Andauern des Erhitzens einbüßen, so scheint es bei der vorhandenen geringen Kenntnis der Gesetze der spontanen Krystallisationen nicht angängig, diese unregelmäßigen Erscheinungen den Ergebnissen der genauen Messungen gegenüberzustellen. Endlich darf auch nicht vergessen werden, daß bei den meisten der mit größerer Sorgfalt gemachten Krystallisationsversuche die 68°-Säure beim Abkühlen ein Temperaturintervall (etwa 68—60°) passiert, welches die 58°-Säure, die bei den Versuchen nur auf etwa 60° erhitzt wurde, nicht passiert. Es kann gar nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, daß während dieser Passage die Keime entstehen, welche die Rezidive verursachen. Ist dies richtig, dann wird die 58°-Säure beim Erhitzen auf etwa 70° sich ähnlich wie die 68°-Säure verhalten. Der Vollständigkeit wegen sei endlich noch in diesem Zusammenhang an die Versuche von Smits, sowie von Smits und Leeuw<sup>2)</sup> erinnert; sie zeigen ja zwar, daß die Erstarrungsphänomene gewisser Schmelzen von der »Vorgeschichte« abhängig sein können, erfordern aber ganz andere Verfahren, als sie bisher bei dem hier besprochenen Körper angewandt worden sind.

Übrigens ist Polymorphie unzweifelhaft eine äußerst verbreitete Eigenschaft; so sei hier bemerkt, daß die Methyl-cumarinsäure außer in der gewöhnlichen, bei 91—92° schmelzenden Form noch in einer neuen, bei etwa 86° schmelzenden erhalten wurde, und daß auch das cumarsaure Äthyl dimorph zu sein scheint. Ich werde hierüber bald in anderem Zusammenhange Näheres mitteilen.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 42, 1444 [1909]. \* <sup>2)</sup> Ph. Ch. 77, 367 [1911].