

## Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die bei der Oxydation des natürlichen Cedrens mit Kaliumpermanganat oder Ozon gewonnene Ketosäure  $C_{13}H_{24}O_3$  ist eine Methylketosäure und läßt sich durch weiteren Abbau in eine Dicarbonsäure  $C_{14}H_{22}O_4$  vom Schmp.  $182,5^\circ$  überführen.

2. Die Cedren-dicarbonsäure,  $C_{14}H_{22}O_4$ , ist ein vorzügliches Erkennungsmittel für die Anwesenheit des Cedrens in einem ätherischen Öle, da man nur nötig hat, eine entsprechende Fraktion des ätherischen Öles, die in Frage kommt, mit Kaliumpermanganat oder Ozon zu oxydieren und die hierbei etwa entstehende Säure vom  $Sd_{p_{10}} = 200-220^\circ$  entweder mit alkalischer Bromlösung oder mit Salpetersäure weiter zu oxydieren; geringe Mengen Cedren liefern stets die feste Cedren-dicarbonsäure vom Schmp.  $182,5^\circ$

Breslau, Technische Hochschule, den 27. Januar 1912.

#### 44. A. Hantzsch: Zur Homochromisomerie der Methyl-phenyl-pikramide.

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

In seiner kürzlich publizierten zweiten Mitteilung »über Isomerie und Polymorphie«<sup>1)</sup> will Hr. Biilmann meine Einwände gegen seine Auffassung der von mir entdeckten Homochromisomerie als Polymorphie entkräften und zwar an dem speziellen Beispiele der zwei Methyl-phenyl-pikramide. Um mit dem Prinzipiellen zu beginnen, so erklärt Hr. Biilmann (l. c. S. 3154) »den Gegenstand seiner Kritik (die Methylphenylpikramide) ganz besonders loyal gewählt zu haben, da nach Hantzsch die Homochromisomerie bei diesen Körpern am deutlichsten realisiert sein soll«. Tatsächlich sind hier die bei den Pikramide nur die am besten charakterisierten homochromisomeren Nitraniline. Die am schärfsten individualisierten Homochromisomeren überhaupt sind die nicht durch Impfen in einander umzuwandelnden beiden Chlor-toluchinon-oxime Kehrmanns und die beiden Azo-phenole Willstätters. Gegenüber meinem Einwand, dies nicht beachtet zu haben, will sich Hr. Biilmann jetzt durch die Erklärung rechtfertigen, daß die Einführung einer neuen Isomerie deshalb unnötig sei, weil die erwähnten Oxime ja stereoisomer seien. Demgegenüber gilt Folgendes: Erstens sind durchaus nicht alle, sondern im Gegenteil nur sehr wenige Stereoisomere in Lösung optisch identisch, also homochromisomer. Zweitens ist die Stereoisomerie der Chlortoluchinonoxime nicht bewiesen, sondern nur aus Analogiegründen wahrscheinlich. Drittens ignoriert Hr. Biilmann auch neuerdings wieder vollständig die eigenartigste Homochromisomerie, die der Azo-phenole, und die von mir ermittelte Tatsache, daß diese im festen Zustand grünen und roten, also chromoisomeren Verbindungen optisch identische Lösungen

<sup>1)</sup> B. 44, 3152 [1911].

an sich und in Form ihrer Salze erzeugen, also nur in gelöstem Zustand Homochromisomere sind. Daß diese Phänomene nicht durch Stereoisomerie allein erklärt werden können und die nach Biilmann »ganz unnötige Einführung einer neuen Isomerie« doch nötig machen, ist wohl einleuchtend. Hrn. Biilmanns »besonders loyal gewähltes Vorgehen« besteht also darin, daß er mit unberechtigter Verallgemeinerung meines Satzes über die Homochromisomerie der Nitraniline und unter Ignorierung der anderen, nicht durch Impfen in einander umwandelbaren Homochromisomeren seine Behauptung von der Nichtexistenz der Homochromisomerie trotz meines Einspruchs aufrecht zu erhalten versucht — und zwar mit solcher Bestimmtheit, daß diese Behauptung auch in Referate<sup>1)</sup> übergegangen ist und Hrn. Kruyt<sup>2)</sup> veranlaßt hat, über die gar nicht diskutabile Homochromisomerie Diskussionen in Aussicht zu stellen. Gegen eine solche »Loyalität«, durch die der Kardinalpunkt der Frage vollkommen verschoben worden ist, darf wohl Einspruch erhoben werden. Diskutabel ist also die Homochromisomerie überhaupt nicht, sondern höchstens die der Nitraniline<sup>3)</sup>.

Um nun zu den Methyl-phenyl-pikramiden überzugehen, so soll nach Hrn. Biilmann »die von Hantzsch behauptete Erhaltung der Individualität nur eine Erhaltung von Impfkeimen« sein. Unter solchen Keimen sind hier natürlich feste Krystallindividuen von der Krystallform der beiden nach Biilmann dimorphen Pikramide zu verstehen. Wenn die beiden Formen also unverändert aus Alkohol unkrystallisiert werden können und darin das 128°-Amid nur sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen in das 108°-Amid übergeht, so sollen diese Zeitphänomene nicht chemisch auf Isomerisations-Geschwindigkeit, sondern vielmehr mechanisch dadurch erklärt werden, daß Alkohol ein »weniger wirksames Lösungsmittel« für die in der Lösung noch ungelösten festen Krystallkeime sei, und daß man deshalb »erst durch längeres Stehen oder Erhitzen die Auflösung aller Keime sichern muß«. Andere Medien, aus denen das 128°-Amid als 108°-Amid auskrystallisiert, sollen, wohl weil sie leichter lösen, »wirksamer« sein. Abgesehen von dieser willkürlichen Einteilung der Lösungsmittel ist es nicht verständlich, daß die in den weniger wirksamen Medien unherschwirrenden festen Krystallkeime noch längere Zeit brauchen sollten, um sich aufzulösen; und noch weniger verständlich ist es, daß sie nicht einmal beim Verdünnen dieser Lösungen rascher gelöst werden. Denn auch aus den nachträglich verdünnten Alkohol-Lösungen kommen beide Amide anfangs unverändert heraus. Und gegenüber der Erklärung Biilmanns dieser Phänomene durch den Ausspruch, daß »alle Lösungsprozesse Zeitphänomene sind«, ist zu betonen: es handelt sich hierbei

<sup>1)</sup> C. 1911, II, 1846.

<sup>2)</sup> B. 44, 2113 [1911].

<sup>3)</sup> Daß Hr. Biilmann sich mit den übrigen Modifikationen der Nitraniline bisher nicht beschäftigt hat, liegt nach seinem eigenen Geständnis (l. c. S. 3155) daran, daß er die vier verschiedenen Formen des *o*-Tolyl-dinitranilins nicht hat darstellen können. Die Ursachen dieser Mißerfolge sind aber nicht, wie der Autor schreibt, dahinzustellen, sondern angesichts meiner sehr oft und genau kontrollierten Versuche nur auf Seite des Hrn. Biilmann zu suchen

nicht um Lösungsprozesse, sondern um Prozesse in Lösungen. Und in diesen Lösungen sollen die darin angenommenen Krystallkeime noch lange, sogar längere Zeit zur Lösung gebrauchen, als die festen krystallisierten Amide? Und wie erklärt es sich nach Biilmanns Keimtheorie, daß die mit einander vermischten Alkohollösungen der beiden Amide beim Ausfällen auch wieder ein Gemisch der beiden festen Amide ergeben? Wie können nach Biilmann die in der Lösung des labilen Amids angeblich noch vorhandenen festen labilen Keime durch Berührung mit denen des stabilen Amids, d. i. beim Zusammenschütteln der Lösungen, noch intakt bleiben?

Derartige Annahmen können gegenüber der einfachen Auffassung, daß die beiden Amide Isomere sind, die sich als solche unverändert lösen und erst mit einer meßbaren Geschwindigkeit isomerisieren, als Gegengründe gegen die Isomerie wohl nicht ernsthaft genommen werden.

Zweitens spricht gegen Polymorphie, also für Isomerie, daß von den beiden Pikramiden gar nicht, wie es nach Biilmann der Fall sein sollte, »nur die stabile Gattung unbegrenzt lange besteht«. Tatsächlich bleiben beide Amide im festen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange neben einander bestehen, wie folgender Versuch zeigt: Wenn man den vorher auf etwa 150° erhitzten Schmelzfluß in einem engen U-Rohr abschreckt, so erstarrt er glasig amorph; impft man dann auf der einen Seite mit 128°-Amid und auf der anderen mit 108°-Amid, so wächst in der amorphen Masse das nach Biilmann bei gewöhnlicher Temperatur un stabile 128°-Amid sehr viel rascher als das angeblich stabile 108°-Amid. Und selbst wenn man dies auf verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit zurückführen wollte, so bliebe dann wieder unerklärt, warum denn an der Kontaktstelle, an der die beiden krystallinisch erstarrten Formen doch in der innigsten Berührung sind, die angeblich un stabile Modifikation nicht von der stabilen in letztere umgewandelt wird.

Denn es gibt keinen einzigen organischen Stoff, dessen dimorphe Formen unter solchen Bedingungen unverändert neben einander bestehen könnten.

Ebenso dokumentiert sich die bei Annahme von Polymorphie unerklärliche Stabilität und Koexistenz der beiden Pikramide darin, daß sich unter den von mir bereits angeführten Bedingungen sogar Lösungsgemische derselben herstellen lassen, aus denen sich wieder feste Gemische ausfällen lassen, die sich als solche durch die Unschärfe ihrer zwischen 108° und 128° liegenden Schmelzpunkte zu erkennen geben, ohne daß die doch auch hier nach Biilmann zu erwartenden Umwandlungen durch Keimwirkungen eintreten.

Zu meiner Darlegung, daß die größere Löslichkeit des 128°-Amids im Vergleich zu der des 108°-Amids mit der Annahme von Polymorphie unvereinbar sei, bemerkt Hr. Biilmann, »daß ein solches Gesetz überhaupt nicht existiert«. Allein dieser angegriffene Satz sollte, was allerdings nicht ausgesprochen wurde, für den Fall der Monotropie gelten, und war deshalb berechtigt, weil Hr. Biilmann den Beweis für Enantiotropie durch Bestimmung des Umwandlungspunktes »dilatometrisch gesucht hat, aber bisher ohne Erfolg« (l. c. S. 835), so daß die Pikramide bisher für monotrop gelten konnten.

Durch den folgenden Versuch konnte nun zwar der Umwandlungspunkt nicht direkt bestimmt, wohl aber seine Existenz indirekt, und zwar in Alkohol-

lösung nachgewiesen werden. Denn in siedendem Alkohol haben sich die Stabilitätsverhältnisse der beiden Formen umgekehrt; das darin bei gewöhnlicher Temperatur stabile 108°-Amid wird darin labil, also in 128°-Amid umgewandelt. Dies wurde kryoskopisch folgendermaßen nachgewiesen:

Zwei Beckmannsche Siedeapparate mit elektrischer Heizung wurden gleichzeitig mit je 15 cem Alkohol und sodann der eine Apparat mit einem Überschuß von 128°-Amid, der zweite mit solchem von 108°-Amid beschiekt. Beim Sieden ergaben sich nach 10—15 Minuten die Siedepunktdepressionen:

1. für die gesättigte Alkohollösung vom 128°-Amid  $\Delta = 0.231^\circ$ .
2. » » » » » » 108°-Amid  $\Delta = 0.289^\circ$ .

Letztere Lösung war also anfangs, entsprechend der größeren Depression, eine gesättigte Lösung des leichter löslichen Amids; aber während der Siedepunkt der Lösung des 128°-Amids konstant blieb, ging der der Lösung des 108°-Amids allmählich herab, war nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden auf  $0.239^\circ$  (etwa den der Lösung des 128°-Amids) gefallen und blieb nun ebenfalls konstant. Als dann war das 108°-Amid in der Lösung und im Bodenkörper vollständig in 128°-Amid übergegangen, aber wieder erst nach einer relativ langen Zeit, die auf Isomerisation hinweist.

Aber obwohl hiernach zuzugeben ist, daß die Löslichkeiten nicht mehr gegen Polymorphie sprechen, so spricht doch auch die Existenz eines Umwandlungspunktes ebensowenig gegen Isomerie. Denn auch bei wahren Isomeren ist ein solcher beobachtet worden; so z. B. bei den farblosen und gelben (chromoisomeren) Formen des Dioxy-terephthalsäureesters und seines Dichlor-Derivates<sup>1)</sup>, die auch Hr. Biilmann als Isomere anerkennen wird, da er die Isomerie der gelben und roten Nitraniline zugibt.

Kurz zusammengefaßt, trotz der Einwürfe Biilmanns spricht gegen die Polymorphie, also für die Isomerie, der beiden Methylphenylpikramide:

1. Die Zeitphänomene bei der Umwandlung in Alkohollösung, die durch Biilmanns Keimtheorie nicht erklärt werden können.

2. Die auch von Biilmann zugegebene Fähigkeit beider Formen, aus gewissen Medien bei konstanter Temperatur unverändert zu krystallisieren.

3. Die enorme Stabilität der beiden Formen gegen einander, also die Unfähigkeit der labilen Form, sich in die stabile umzuwandeln, und die Tatsache, daß beide Formen unscharf schmelzende Gemische erzeugen.

Wären die beiden Methylphenylpikramide dimorph, so würden sie jedenfalls einen so singulären Fall von Polymorphie darstellen, daß der Nachweis verlangt werden müßte, wie diese Eigentümlichkeiten nur durch Verschiedenheit der Krystallstruktur hervorgebracht werden können. Bei Annahme von Isomeren fallen dagegen diese Schwierigkeiten dahin — und deshalb sind auch die Methylphenylpikramide nach wie vor als Homochronisomere anzusehen.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. J. Lifschitz, statte ich für seine Mitwirkung meinen besten Dank ab.

<sup>1)</sup> O. Lehmann. Molekularphysik, 1888.