

9. J. van Alphen: Die Dimorphie des 2.4-Dinitro-anisols.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden.]

(Eingegangen am 19. November 1929.)

Der Schmelzpunkt des 2.4-Dinitro-anisols wird in der Literatur mit einer Ausnahme (vergl. w. u.) zu 85—88° angegeben. Cahours¹⁾, der dieses Präparat als erster herstellte, fand 85—86°, und diese Zahl wird von Körner²⁾ bestätigt. Post und Mertens³⁾ bestimmten später den Schmp. zu 88°, und diesen Wert findet man dann fast durchweg in der neueren Literatur⁴⁾. Wohl am schärfsten ist der Schmp. jedoch von Holleman und Wilhelmy⁵⁾ und nach ihnen von Blanksma⁶⁾ bestimmt worden. Diese Autoren geben übereinstimmend den Wert 86.9° (korr., Thermometer in der Flüssigkeit) an. Louis Desvergues⁷⁾ hat aber vor einigen Jahren allen diesen Präparaten Mangel an Reinheit zum Vorwurf gemacht und den Schmp. seinerseits zu 94.58° bestimmt.

In der Sammlung des hiesigen Laboratoriums fand sich nun ein altes Präparat (von Schuchardt), das ebenfalls bei rund 95° schmolz. Andere, jüngere und frisch hergestellte⁸⁾ Präparate (aus 1-Chlor-2.4-dinitro-benzol und Na-Methylat) schmolzen aber alle bei 86—87°.

Um diese Unstimmigkeit aufzuklären, wurden die folgenden Versuche angestellt: a) Der genaue Schmp. des 2.4-Dinitro-anisols ergab sich zu 94.55° (korr., Thermometer in der Flüssigkeit). Ließ man die Schmelze vorsichtig erstarren, so verflüssigte sie sich bei erneutem Anwärmen größtenteils schon bei 86.9—87.0°, um dann unter plötzlicher Erhöhung der Temperatur wieder fest zu werden. Der Schmp. war nunmehr wieder bis auf 94.55° gestiegen. Dieses Festwerden strahlte von einigen Punkten (Keimen) aus. Einmal gelang es, die Masse vollständig bei 86.9° zu verflüssigen. Durch Impfen mit der höher schmelzenden Modifikation erstarrte die Flüssigkeit sogleich.

b) Das Produkt, von welchem Prof. Blanksma (l. c.) den Schmp. zu 86.9° bestimmt hatte, war noch vorhanden. Eine erneute Bestimmung ergab wieder denselben Wert. Durch Impfen der Schmelze mit der höher schmelzenden Form erhöhte sich die Verflüssigungs-Temperatur bis auf 94.55°. Auch Umkrystallisieren aus Alkohol (im selben Raume, in welchem mit der stabilen Form gearbeitet wurde) hatte den gleichen Effekt.

c) Die krystallographischen Konstanten der Form vom Schmp. 86.9° sind von Prof. Jaeger⁹⁾ bestimmt worden. Hr. cand. chem. Werther hatte nun die Güte, die großen Krystalle vom Schmp. 94.55°, die beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung entstanden waren, für mich zu messen. Obgleich ebenfalls monoklin, war das Achsen-Verhältnis ganz ver-

¹⁾ A. 69, 236 [1849].

²⁾ Kekulé, Lehrb. d. organ. Chemie III, 77.

³⁾ B. 8, 1552 [1875].

⁴⁾ z. B. A. F. Holleman u. F. E. van Haeften, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 40, 97 [1921]; W. Borsche, B. 56, 1489 [1923]; J. Fröger u. C. Eicker, Journ. prakt. Chem. [2] 116, 26 [1929].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 21, 439 [1902].

⁶⁾ Chem. Weekbl. 11, 28 [1914]; C. 1914, I 574.

⁷⁾ Moniteur scient. [5] 14, 249 [1924]; C. 1925, I 837.

⁸⁾ In einem anderen Arbeitsraum.

⁹⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 40, 564 [1905].

schieden, so daß die beiden Formen krystallographisch sicher nicht miteinander identisch¹⁰⁾ sind.

d) Wurde ein wenig 2.4-Dinitro-anisol unter einem Deckglas geschmolzen und an einer Seite mit der Form von Schmp. 94.55° angeimpft, so sah man unter dem Mikroskop langsam dicke Nadeln dieser Modifikation anwachsen. Bei weiterer Abkühlung schossen aber Nadeln der Form vom Schmp. 85.9°, wohl viele zehnmal schneller, durch das Gesichtsfeld.

f) Die Krystalle vom Schmp. 94.5°, die durch Verdampfen einer Lösung erhalten wurden, waren durchsichtig, die Krystalle aus der Sammlung, also das ursprüngliche Präparat, dagegen trübe und undurchsichtig. Wahrscheinlich war also im Laufe der Zeit die labile in die stabile Form übergegangen.

Zusammenfassend können wir sagen: Der Vorwurf der Unreinheit, den Desvergues (l. c.) den früher zur Schmp.-Bestimmung des 2.4-Dinitro-anisols verwendeten Präparaten gemacht hat, ist unbegründet. Wie sovieler andere Äther, z. B. Diäthyläther¹¹⁾, 2.3.5.6-Tetranitro-anisol¹²⁾ und Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther¹³⁾, ist auch 2.4-Dinitro-anisol dimorph¹⁴⁾. Die labile Form vom Schmp. 86.9° hat aber die größere Krystallisations-Geschwindigkeit und ist deshalb bisher fast ausschließlich beschrieben worden. Nur aus im technischen Maßstabe hergestellten (Desvergues) oder aus sehr alten Präparaten kann man die stabile Form vom Schmp. 94.55° erhalten. Einmal dargestellt, vergiftet diese letztere Form dann den ganzen Arbeitsraum, so daß nunmehr nur noch unter ganz bestimmten Vorsichtsmaßregeln die labile Form wieder erhalten werden kann.

10. Seizo Kanao: *l*-Nor-ephedrin (Über die Bestandteile der chinesischen Droge „Ma Huang“, VII. Mittel. ¹⁾).

(Eingegangen am 21. November 1929.)

In der vorausgegangenen Abhandlung ist festgestellt worden²⁾, daß die vier Alkaloide *d*-Iso-ephedrin, *l*-Methyl-ephedrin, *d*-Methyl-iso-ephedrin und *d*-Nor-iso-ephedrin neben *l*-Ephedrin in dem in Petschili einheimischen „Ma Huang“ vorhanden sind, während Nagai bei seiner ersten Untersuchung dieser Droge nur das *l*-Ephedrin darin entdeckte³⁾. Dies liegt wahrscheinlich an der verschiedenen Herkunft der Pflanze. Durch weitere Untersuchung habe ich jetzt noch eine Base, nämlich

¹⁰⁾ Eine diesbezügliche Mitteilung wird an anderer Stelle erscheinen.

¹¹⁾ Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. 25, 312 [1911].

¹²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 23, 115 [1904].

¹³⁾ vergl. hierzu meine Kontroverse mit Schorigin: B. 60, 2370 [1927], 61, 276, 2519 [1928]. Zu dieser möchte ich anfügen, daß ich inzwischen, dank der Güte des Hrn. Hardy, Southampton, Impfmateriale bekommen habe und nun ebenfalls bei 114° schmelzende Präparate dieses Äthers erhielt.

¹⁴⁾ Systematische Untersuchungen zum Polymorphismus hat C. Weygand, A. 472, 143 [1929], angestellt.

¹⁾ VI. Mitteilung: Nagai u. Kanao, Journ. Pharmac. Soc. Japan 559, 845 [1928]; C. 1928, II 2553. ²⁾ l. c. ³⁾ Journ. Pharmac. Soc. Japan 120, 109 [1892].