

Auf Grund der besprochenen Befunde und unabhängig davon, wie sie durch Analogieschlüsse und Hypothesen erklärt werden können, verdienen 1) die Aufteilung der „Affinitätsgrößen“ in zwei Gruppen (eine zusammenfassende ältere Benennung), 2) die Einordnung der Reaktionen nach dem chemischen Verhalten und 3) das Vorkommen des relativen Reaktions-Minimums bei den β -Verbindungen⁴⁹⁾ (in erweitertem Sinne) eine besondere Beachtung, weil die Voraussage vielleicht nicht zu gewagt ist, daß gerade diese Minima ein Mittel darbieten, um den gegenseitigen innermolekularen Einfluß der Atome und Atomgruppen unter vergleichbaren Umständen zahlenmäßig, etwa wie mit Hilfe einer empfindlichen Waage, fassen zu können.

80. Jan van Alphen: Über die Polymorphie des Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äthers.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden, Holland.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1937.)

Die HHrn. Funakubo und Matsui haben kürzlich den Triphenyl-*p*-tolyl-äther hergestellt¹⁾ und finden nur die Modifikation vom Schmp. 114°. Sie meinen, daß die von mir gefundene Modifikation vom Schmp. 81⁰²⁾ nur Triphenylmethyl-äthyläther gewesen sei. Ich möchte daher feststellen:

1) Bevor der rohe Äther aus Alkohol umkrystallisiert wurde, war geprüft worden, daß er chlorfrei war und also sicher kein Triphenyl-chlor-methan enthielt. 2) Der Äther, Schmp. 81°, gab bei der Hydrolyse *p*-Kresol und Triphenylcarbinol. 3) Er schmolz, mit Triphenylmethyl-äthyläther gemischt, bei 68—69°, gab also eine Schmp.-Depression von ungefähr 13°. 4) Der Äther konnte in eine Form vom Schmp. 95° und diese wieder durch Impfen in die Form vom Schmp. 81° verwandelt werden. 5) Durch Impfung mit einer Spur der Form vom Schmp. 114° erhöhte sich der Schmp. beider Formen auf 114⁰³⁾.

Triphenylmethyl-*p*-tolyl-äther ist also trimorph (Schmp. 84°, 95°, 114°), obwohl die HHrn. Funakubo und Matsui die niedriger schmelzenden Formen nicht erhalten konnten⁴⁾.

⁴⁹⁾ Die β -Verbindungen scheinen auch in anderer Hinsicht Überraschungen mit sich zu bringen. Im hiesigen Laboratorium hatte Lektor R. Ceder (Annal. Universität. Aboensis (A) II, Nr. 4 [1926]), gelegentlich bei einigen Schmelzpunktsbestimmungen das Trübwerden zweier Malonsäure-ester beobachtet. Bei Wiederholung der Versuche mit mehreren Malonsäure-estern ist diese Beobachtung von Frl. stud. Irma Mikkilä bestätigt worden. Die homologen Dicarbonsäure-ester zeigen diese Erscheinung nicht. Die Arbeit wird mit einfachen Hilfsmitteln fortgesetzt. Eine merkwürdige Erscheinung trat weiter bei Vakuumdestillation eines β -Alkoxy-propionsäure-esters im direkten hellen Sonnenlicht ein: ein sonst leicht destillierbares Präparat wurde dabei in eine klare undestillierbare Masse verwandelt.

1) B. 70, 2440 [1937]; P. Schorigin, B. 60, 2370 [1927]; 61, 2519 [1928].

2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 287 [1927] (C. 1927 II, 562); B. 61, 276 [1928].

3) B. 63, 95 [1930], Fußnote 13.

4) vgl. dazu auch J. van Alphen, B. 63, 94 [1930]; 64, 1819 [1931] und betr. weitere Beispiele von dimorphen Verbindungen: J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 179, 361, 453 [1932].