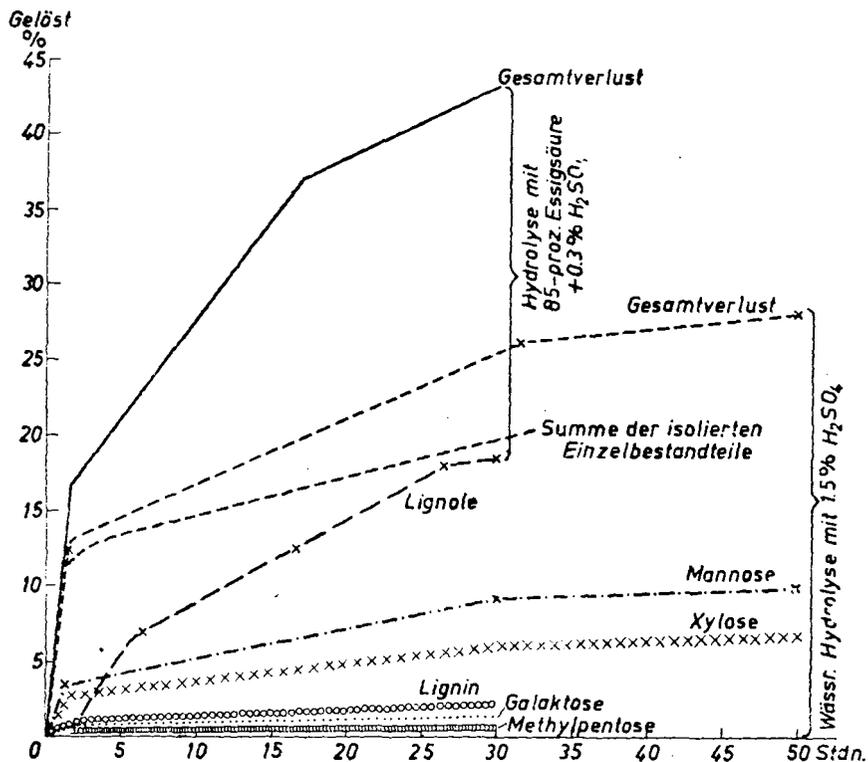


säure als in Wasser ist, und zweitens, daß alle Kurven zwei Knicke haben, die sie als Resultanten dreier zugleich verlaufender Auflösungsvorgänge erscheinen lassen. Letztere verlaufen für alle einzelnen Hydrolysate analog. Es scheint, daß hier auch die verschiedene Löslichkeit der einzelnen Lignol-



Abbild. 2. Hydrolysegang von Fichtenholz in Essigsäure u. Wasser durch wenig H₂SO₄. (A. Foulon und O. Hansen.)

Fractionen zum Ausdruck kommt. Auch die relativen Zuckermengen sind daraus zu ersehen. Solche analog 2-mal geknickte Kurven zeigten die Hölzer von Kiefer, Buche, Pappel, Linde (andere wurden bisher nicht daraufhin angesehen) ebenfalls, jedoch jede in einer etwas anderen Form.

131. Adelheid Kofler: Zur Polymorphie organischer Stoffe: Acridin, Brenzcatechin, Diphenylamin und Korksäure.

Aus d. Pharmakognost. Institut d. Deutschen Alpen-Universität Innsbruck. (Eingegangen am 1. Juli 1943.)

Bei der Aufstellung der Schmelzpunktstabellen¹⁾ wurde bei einigen Stoffen, darunter Acridin, Brenzcatechin, Diphenylamin und Korksäure, Polymorphie ohne nähere Angaben verzeichnet. Im folgenden wird die Polymorphie der genannten Stoffe beschrieben.

¹⁾ L. Kofler, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Beih. Ztschr. Ver. Dtsch. Chemiker, Nr. 46 [1942].

Acridin (5 Modifikationen): I) 110°, kristallisiert aus der Schmelze oder aus Lösungsmitteln in derben Balken mit Austritt einer optischen Achse; großer Achsenwinkel, geringe Dispersion.

II) 110°—, bildet aus der Schmelze dünne Stengel mit anomalen Interferenzfarben; Achsenebene längs, Achsenwinkel klein, sehr starke Dispersion.

III) 109.5°, liefert stengelige derbstrahlige Sphärolithe; gerade Auslöschung mit α' längs; wandelt sich am raschesten in V um, Sekundärgefüge strauchartig.

IV) 109°, gibt derbstrahlige Sphärolithe, Einzelkrystalle schief auslöschend; Umwandlung in V von mehreren Zentren aus, Sekundärgefüge mosaikartig.

V) 106°, entsteht selten spontan in derben, rechteckigen Krystallen; sonst immer durch Umwandlung aus III, IV und auch II.

Die Schmelzpunkte der vier ersten Modifikationen liegen sehr nahe beisammen; der Schmelzpunkt von II liegt nur ganz wenig, aber deutlich erkennbar unter dem von I (daher wurde ein Minuszeichen dahinter gesetzt). Die Modifikationen lassen sich aber morphologisch und durch das gegenseitige Verhalten gut voneinander unterscheiden. II, III und IV verhalten sich gegenüber V enantiotrop, mit Umwandlungspunkten zwischen 80 und 90°. Es ist daher bei Raumtemperatur Form V die nach I beständigste Modifikation. V ist im mikroskopischen Präparat unbegrenzt ohne Umwandlung in I haltbar.

Bei rascher Abkühlung einer Schmelze (Auflegen des Präparates auf einen Metallblock) kristallisiert am häufigsten III in derbstrahligen Sphärolithen mit gerader Auslöschung; nach einiger Zeit (besonders in der Wärme bei etwa 40°) entstehen darin neue Herde von V, welche III zu trüben, derben Balken umwandelt. Rückverwandlung erfolgt ab 90—95°. V kann auch primär entstehen in Form derber, viereckiger Krystalle. Meist aber bildet sich V spontan in III oder besonders leicht an den Grenzen von III zu IV, aber auch an Grenzen von anderen instabilen Formen. IV entsteht neben III bei rascher Abkühlung auf einem kalten Metallblock und kann von III durch die teilweise Verfilzung der Radiärstrahlen sowie durch die schiefe Auslöschung derselben gut von III unterschieden werden. In IV erscheinen immer mehrere Herde von V, daher entsteht ein mosaikartiges Sekundärgefüge. II tritt ebenfalls neben III und IV auf und ist an den anomalen Interferenzfarben (lila, bräunlich, blaugrün; Stengel gerade auslöschend) zu erkennen; II wandelt sich bei Raumtemperatur sehr langsam in V um. I entsteht spontan aus der Schmelze fast nie, sondern am ehesten aus Lösungsmitteln, und zwar im mikroskopischen Präparat am einfachsten dadurch, daß man an den Rand des Deckglases eines erstarrten Präparates einen kleinen Tropfen Chloroform zufließen läßt. Aus der Lösung bildet sich neben V meist auch I in derben Stengeln, die allmählich bei Raumtemperatur alles zur Umwandlung bringen.

Brenzcatechin (3 Modifikationen).

I) 104°, II) 74°, III) 70°: Die instabilste Form III entsteht bei raschem Abkühlen der Schmelze, allerdings ist ihr Auftreten sehr launisch. Zum ersten Mal wurden die instabilen Formen erhalten in einem Kontaktpräparat mit Nicotinsäureamid²⁾, wobei das Brenzcatechin vollständig von Nicotinsäureamid umgeben war. Es erwies sich bei der neuerlichen Untersuchung diese Versuchsanordnung als die beste Art, um die instabile Form III zur

²⁾ L. u. A. Kofler, B. 76, 718 [1943].

Krystallisation zu bringen. Anscheinend wird durch die entstehenden Molekülverbindungen die Keimbildung der instabilen Form erleichtert. Modifikation III besteht aus sehr schwach doppelbrechenden Aggregaten; aus dem Gleichgewicht bei 70° entstehen Quadrate und Rechtecke. Meist wandelt sich III während des Erwärmens in II um, das in derben, stärker doppelbrechenden Balken die Form III aufzehrt und bei 74° das Gleichgewicht einstellen läßt; häufig tritt aber beim Erwärmen auch I auf, wodurch die beiden anderen Formen rasch umgewandelt werden.

Diphenylamin (2 Modifikationen).

I) 53.5°, II) 53°: Die instabile Form krystallisiert spontan aus der Schmelze in Sphärolithen, die beim Erwärmen von den plattenartigen Krystallen der stabilen Form umgewandelt werden. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes abnimmt, kann man bei Auflegen eines Präparates auf den warmen Heiztisch beide Formen hintereinander schmelzen sehen. Bei Raumtemperatur ist die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering. Die Dimorphie des Diphenylamins wurde im Institut schon von Lindpaintner³⁾ beobachtet.

Korksäure (3 Modifikationen)²⁾.

I) 141°, II) 138°, III) ? : Der Umwandlungspunkt zwischen I und II liegt bei 131°. Bemerkenswert ist die Art der Umwandlung zwischen I und III, die in der Weise erfolgt, daß schlagartig ein Krystall von I sich schichtenweise in III umlagert, wodurch aus einem Krystall von I ein Lamellensystem (ähnlich wie bei Leucit) von III entsteht. Auch diese Umwandlung ist enantiotrop, der Umwandlungspunkt liegt bei etwa 90° (läßt sich aber leicht unterkühlen bzw. überhitzen). Bei spontaner Krystallisation entsteht aus der Schmelze immer I in grobkörnigen Mosaiken. Legt man ein solches Präparat auf den warmen Heiztisch bei etwa 80°, so entsteht sofort II, welches mit großer Geschwindigkeit I umwandelt. Bald tritt durch ruckartige Umwandlung III auf, welche letztere Modifikation von II weniger rasch umgewandelt wird.

Umwandlungen polymorpher Formen in der Art, daß das ganze Gitter schlagartig in eine neue Form übergeht, werden im Schrifttum als „Gitter-Umklappungen“ bezeichnet. Diese bei Metallen bekannte Erscheinung wurde von G. M. Schwab und E. Schwab-Agallidis⁴⁾ am $K_2Cr_2O_7$ beobachtet. Bei organischen Stoffen war bisher kein Beispiel dieser Art bekannt.

An anderen Carbonsäuren, wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Nonandicarbonsäure und Undecandicarbonsäure⁵⁾ wurde von anderen Autoren ebenfalls enantiotrope Polymorphie beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung der Arbeit.

³⁾ Unveröffentlicht.

⁴⁾ Naturwiss. **29**, 134 [1941].

⁵⁾ L. Deffet. Répertoire des composés organiques polymorphes, Liège 1942.