

1885 die Dimorphie der Zimtsäure kannte und eine sehr zutreffende Beschreibung der labilen β -Modifikation gab. Erst Erlenmeyer, der mit Fock¹⁾ diese Modifikation 1906 beschrieben hat, sprach die Ansicht aus, es läge ein Fall chemischer Isomerie vor. Auf diese Frage gedenken wir später zurückzukommen.

Chemisches Laboratorium und Mineralogisches Institut der Universität Kristiania.

69. O. Anselmino: Über Isomerie bei Schiffischen Basen.

(Eingegangen am 24. Januar 1910.)

W. Manchot und J. R. Furlong berichteten kürzlich²⁾ über einen neuen Fall von Isomerie bei Anilen (Schiffischen Basen), und sie greifen dabei auf den analogen Fall des Produkts aus *p*-Homosalicylaldehyd und Anilin zurück, mit dessen Untersuchung ich mich beschäftigt hatte³⁾. Wenn die beiden Forscher hinsichtlich meiner Untersuchungen sagen, daß dadurch nicht festgestellt ist, ob es sich um chemische oder physikalische Isomerie handelt, so teile ich ihre Auffassung vollkommen. Auch nach meiner Ansicht ist durch meine Untersuchungen kein vollgültiger Beweis erbracht, daß die beiden Modifikationen die lange gesuchten stereoisomeren Formen eines Anils darstellen. Die Wahrscheinlichkeit ist ja sehr groß, aber der absolute Beweis wird m. E. erst dadurch erbracht, daß es gelingt, aus den beiden Formen des Anils durch ein und dieselbe eindeutige Reaktion zwei verschiedene, wohl charakterisierte Derivate zu erhalten. (Ich selbst bin durch meine dienstlichen Verpflichtungen an der Fortführung dieser Versuche gehindert.)

Die von Manchot und Furlong nun aber ausgesprochene Behauptung, daß ihre beiden Modifikationen chemisch verschieden sind, und daß die Frage der chemischen Isomerie bei Anilen durch ihre Untersuchungen im Prinzip gelöst ist, muß um so mehr befremden, als die Untersuchungen dieser Forscher kein neues experimentelles Material zur Lösung der Frage ergeben haben. Auch halte ich den Ausspruch, daß »man jetzt (nach der I. Mitteilung von Manchot und Furlong) mit einer gewissen Berechtigung in den Andeutungen von Dimorphie, welche bei einigen Anilen beobachtet wurden, Anzeichen von chemischer Isomerie erblicken kann, während diese Andeutungen bisher hierfür nicht genügten«, nicht für gerechtfertigt. Jedenfalls wäre es, um Klarheit in der Frage der isomeren Anile zu schaffen, wünschenswert gewesen, wenn die beiden Forscher auch ihrerseits versucht hätten, mit dem neuen Paar isomerer Anile möglichst ausgedehnte experimentelle Untersuchungen zur Erzielung isomerer Umwandlungsprodukte anzustellen.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1580 [1906].

²⁾ Diese Berichte 42, 3030, 4383 [1909].

³⁾ Diese Berichte 38, 3989 [1905]; 40, 3465 [1907].

Nach Angabe von Manchot und Furlong entsteht beim Synthetisieren des Anils in siedendem Alkohol oder bei -15° stets als primäres Reaktionsprodukt nur die gelbe Form, und die rote kann nur durch Umlagerung erhalten werden. Nach Manchot und Furlong »ist damit bewiesen, daß die beiden Formen chemisch verschieden sind.« Dagegen kann aber auch das primäre Auftreten der gelben Modifikation lediglich als das primäre Entstehen einer labilen Form angesehen werden.

Der springende Punkt scheint mir die Angabe zu sein, daß nach der Synthese in siedendem Alkohol das Reaktionsgemisch durch Abkühlen unter der Wasserleitung zur sofortigen Krystallisation gebracht wurde. Nach meinen Erfahrungen ist aber die Krystallisationstemperatur von bestimmendem Einfluß auf das entstehende Produkt, und dieser Umstand, der sich außerdem spektroskopisch verfolgen läßt, darf m. E. nicht außer acht gelassen werden.

Wenn nun ferner Manchot und Furlong der von mir versuchten Beweisführung durch die Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der beiden Modifikationen in Lösungen von verschiedener Temperatur eine Beweiskraft nicht zuerkennen, so dürften sie sich selbst widerlegt haben oder in denselben Fehler verfallen sein dadurch, daß sie dasselbe Verfahren benützen, um die Molekulargröße der beiden Modifikationen zu erforschen. Wenn für diese Bestimmung die Annahme zulässig ist, daß jedesmal eine eindeutige Lösung vorliegt, so dürfte sie auch für meine Versuche mit der Grignard-Reaktion gelten. Der Einwand, daß Methylmagnesiumbromid bei 30° und bei 40° verschieden reagieren könne, ist nicht stichhaltig, bei eindeutigen Stoffen verläuft diese Reaktion, auch innerhalb größerer Temperaturintervalle, stets in dem gleichen Sinne.

Zur Vermeidung von Mißverständnissen muß noch bemerkt werden, daß von den beiden Paaren isomerer Anile, die sich äußerlich völlig gleichen, die gelbe Modifikation M. und F. die höher schmelzende, und die gelbe Modifikation A. die niedriger schmelzende gegenüber den entsprechenden roten Modifikationen ist. In beiden Fällen ist aber die rote Modifikation die beständigere. Im Gegensatz dazu sei auf ein weiteres Paar von Anilen aufmerksam gemacht, das Knoevenagel und Schröter beschrieben haben¹⁾: von den beiden Formen des β -Oxy- α -naphthylidenanilins ist die gelbe Form die höher schmelzende, aber auch zugleich die beständigere.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4488 [1904]. Die Kenntnis dieses Falls verdanke ich Hrn. Prof. Dr. Hantzsch.