

Die Umwandlungs-Geschwindigkeiten betragen für die einzelnen Metamorphosen sämtlich bei  $22^\circ$ :

$$58^\circ \rightarrow 68^\circ : 1.5 \mu/\text{sec.} \quad 42^\circ \rightarrow 58^\circ : 15 \mu/\text{sec.} \quad 42^\circ \rightarrow 68^\circ : 30 \mu/\text{sec.} \\ 32^\circ \rightarrow 42^\circ : 15 \mu/\text{sec.} \quad 32^\circ \rightarrow 58^\circ : 350 \mu/\text{sec.} \quad 32^\circ \rightarrow 68^\circ : 350 \mu/\text{sec.}$$

Die Krystallisations- und Umwandlungs-Geschwindigkeiten wurden an Deckglas-Präparaten gemessen; sie sollen zur Orientierung dienen, lassen sich aber immerhin auf etwa 25% reproduzieren.

**137. C. Weygand, A. Weißberger und H. Baumgärtel: Polymorphie-Erscheinungen bei den stereoisomeren Formen der Weinsäure-dimethylester.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. März 1932.)

Nachdem, wie A. Weißberger und R. Sängewald<sup>1)</sup> kürzlich mitteilten, der eine von uns (Weygand) eine neue Form des *d*-Weinsäure-dimethylesters vom Schmp.  $50^\circ$  festgestellt hatte, die zu der schon bekannten Modifikation vom Schmp.  $48^\circ$  bei gewöhnlichem Druck im Enantiotropie-Verhältnis steht, haben wir gemeinsam die Polymorphie-Eigenschaften aller vier stereoisomeren Weinsäure-dimethylester untersucht.

Nach der von C. Weygand<sup>2)</sup> mehrfach geschilderten Methode erhielten wir dabei, durch Animpfen der *l*-Weinsäure-ester-Schmelze mit den beiden *d*-Ester vom Schmp.  $48^\circ$  bzw.  $50^\circ$  zwei *l*-Ester-Modifikationen, die ebenfalls die Schmpp.  $48^\circ$  bzw.  $50^\circ$  haben, und von denen die erstere bereits bekannt ist. Sie gleichen den impfenden Formen des Antipoden im Erstarrungs-Mechanismus, im allgemeinen Habitus und in den Krystallisations-Geschwindigkeiten weitgehend, wenn auch nicht bis zur vollkommenen Identität, und erzeugen ihrerseits in der *d*-Ester-Schmelze die gleichschmelzenden Formen. Es ist anzunehmen, daß der *l*-Ester trotz sorgfältiger Reinigung noch Spuren von Traubensäure-ester enthielt; eine geringe künstliche Beimengung von Traubensäure-ester (oder *l*-Ester) zur *d*-Ester-Schmelze verändert nämlich deren Erstarrungs-Mechanismus in Richtung der beim *l*-Ester auftretenden unbedeutenden Abweichungen, die praktisch nur an der  $48^\circ$ -Form zu beobachten sind. Auch die beiden *l*-Ester-Formen sind enantiotrop, und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die beiden gleichschmelzenden Formen-Paare sich wechselseitig völlig entsprechen, sie sind daher im Sinne der voranstehenden Mitteilung als analoge Formenpaare zu bezeichnen.

Auffallenderweise gelingt es jedoch nicht, die *l*-Ester-Schmelze durch Animpfen mit der zuerst von T. S. Patterson beschriebenen, stabilen, bei  $61^\circ$  schmelzenden Modifikation des *d*-Esters zur Erstarrung anzuregen; sie verhält sich dieser Form gegenüber vollkommen indifferent, während die *d*-Ester-Schmelze von ihr, wie nicht anders zu erwarten, unverzüglich angeimpft wird. Daß eine bei  $61^\circ$  schmelzende Modifikation auch beim *l*-Ester möglich ist, kann keinem Zweifel unterliegen; auffällig und neu ist aber der Umstand, daß die wechselseitige Impfwirkung von optischen Antipoden auf ihre Schmelzen sich danach nicht nur als eine spezifische

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) 13, 383 [1931]. <sup>2)</sup> A. 469, 248, 472, 173 [1929].

Eigenschaft der Molekül-Struktur, sondern auch des Krystallgitter-Baues erweist.

Rein empirisch ist bekanntlich die Impfwirkung des einen Antipoden auf die Lösung oder die Schmelze des anderen zu präparativen Zwecken, teils mit, teils ohne Erfolg, schon lange benutzt worden; theoretische Vorstellungen über das gar nicht selbstverständliche Phänomen hat man jedoch bisher anscheinend nicht entwickelt. Wir glauben nun, eine plausible Anschauung, zunächst über den Mechanismus solcher Impfvorgänge, aus dem wechselseitigen Verhalten des racemischen Traubensäure-esters und der aktiven Antipoden ableiten zu können. Nach A. Skrabal und L. Herrmann<sup>3)</sup> existieren vom ersten zwei Modifikationen: eine stabile vom Schmp. 87° und eine metastabile vom Schmp. 70°. Wir fanden den Schmelzpunkt des stabilen Traubensäure-esters zu 90° und erhielten außerdem eine metastabile Form vom Schmp. 84°. Beide stehen bei gewöhnlichem Druck zueinander im Verhältnis der Monotropie.

Der stabile Traubensäure-ester (90°) impft sowohl die *d*- wie die *l*-Ester-Schmelze glatt zu den 48°-Formen an, denen er auch im Erstarrungs-Mechanismus ähnlich ist. Nicht ganz so leicht, aber mit voller Sicherheit unter den im Versuchs-Teil angegebenen Bedingungen erzeugt ferner die metastabile Traubensäure-ester-Form (84°) in den beiden Antipoden-Schmelzen die 50°-Modifikationen, und wiederum ist die erzeugende Form den erzeugten im Habitus merklich ähnlich. Es sind also offenbar *d*-Ester und *l*-Ester 48°, sowie Traubensäure-ester 90° einerseits, *d*-Ester und *l*-Ester 50°, sowie Traubensäure-ester 84° andererseits zwei analoge Formen-Triaden. In beiden Fällen sind die Impfsbeziehungen vollkommen reziprok: beide 48°-Antipoden erzeugen in der Traubensäure-ester-Schmelze, die freiwillig nur Keime der tiefschmelzenden, metastabilen 84°-Form bildet, glatt die stabile 90°-Modifikation, beide 50°-Antipoden aber die metastabile 84°-Form.

Im Gegensatz dazu ist der stabile, hochschmelzende *d*-Ester (61°) ebenso wie der *l*-Ester-Schmelze auch der Traubensäure-ester-Schmelze gegenüber völlig indifferent, und es hat danach den Anschein, als ob die Impfwirkung des einen Antipoden auf die Schmelze des anderen nur dann festgestellt werden könnte, wenn eine den analogen Antipoden analoge Racemat-Modifikation existiert.

Man möchte daher annehmen, daß bei den Impfakten der Antipoden untereinander aus dem Impfmaterial in Berührung mit der Schmelze primär gar nicht die analoge aktive Antipoden-Form, sondern vielmehr das analoge Racemat entsteht, und daß erst dieses dann auf die Restschmelze den eigentlichen Krystallisations-Anreiz ausübt. Das Ausbleiben der Impfwirkung des 61°-*d*-Esters auf die *l*-Schmelze wäre mithin so zu verstehen, daß ein echtes Racemat aus den *d*- und *l*-Formen vom Schmp. 61° aus bestimmten Gründen nicht möglich ist. Diese Aussage wird sich prüfen lassen, wenn es gelingt, den noch fehlenden *l*-Ester vom Schmp. 61° zu erhalten, worum wir uns jetzt bemühen. Sie erfährt vielleicht zunächst eine gewisse Stütze durch das Verhalten des Mesoweinsäure-dimethylesters, von dem außer der bekannten Modifikation vom Schmp. 111° keine andere erhalten werden konnte: er ist den Schmelzen der drei anderen Stereoisomeren gegenüber völlig indifferent, und seine eigene Schmelze wird von keiner der verschiedenen anderen Formen

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 43, 634 [1922].

zur Erstarrung angeregt, wodurch die außerordentlich feine, konfigurations-spezifische Natur der Impfwirkung erhellt.

Am Schluß ist es notwendig, auf eine eben erschienene Abhandlung von G. Rumeau<sup>4)</sup> kurz einzugehen, der inzwischen am *d*- und *l*-Weinsäure-dimethylester Beobachtungen gemacht hatte, die sich zum Teil mit unseren Resultaten decken, zum anderen Teil aber irrtümlich sind. Rumeau hat ebenfalls die Impfwirkung der 48°- und 50°-Form beider Antipoden konstatiert und ihre Krystallisations-Geschwindigkeiten gemessen, er findet die gleichen Schmelzpunkte wie wir. Auch zitiert er die oben angezogene Arbeit von A. Weißberger und R. Sängewald, jedoch ohne zu erwähnen, daß der eine von uns die 50°-Form des *d*-Esters bereits erhalten und zwischen dieser und der 48°-Form Enantiotropie festgestellt hatte. Er erklärt die 48°-Form (nach ihm  $\alpha_1$ ) für „sehr unbeständig“, was weder in dem von ihm offenbar gewollten Sinne (gegenüber der 50°-Form) noch allgemein zutrifft. Der wahre Sachverhalt ist vielmehr der folgende: Bei gewöhnlicher Temperatur ist die 48°-Modifikation der 50°-Form gegenüber stabil. Sie wächst aus der Schmelze ziemlich langsam, und nicht selten bricht nach einiger Zeit aus der Front an einer oder an mehreren Stellen, besonders beim Abkühlen, mit mehrfach höherer Krystallisations-Geschwindigkeit die bei gewöhnlicher Temperatur der 48° gegenüber instabile 50°-Form hervor. Dieses Grundphänomen — freiwilliges Auftreten weniger stabiler, schneller wachsender Modifikationen bei tieferen Temperaturen an der Wachstums-Front stabilerer Formen — ist im Polymorphe-Gebiet keineswegs selten. Der eine von uns (Weygand) hat solche Fälle z. B. am Dibenzoyl-methan und am *p*-Methyl-chalkon schon vor geraumer Zeit festgestellt. Andere sind inzwischen mehrfach beobachtet worden, vergl. z. B. die voranstehende Mitteilung.

Beim Lagern wird die schneller wachsende 50°-Form, entgegen den Angaben von Rumeau, von der Phasen-Grenze her langsam umgewandelt. Die Umwandlungs-Geschwindigkeit nimmt von Zimmer-Temperatur bis gegen 34° dauernd ab, bei 34° kommt die Metamorphose 50° → 48° dann praktisch zum Stillstand. Oberhalb von 36° beginnt die reziproke Metamorphose 48° → 50° merklich zu werden. Ihre Geschwindigkeit ist etwas größer, ihr Fortschreiten läßt sich unter dem Polarisations-Mikroskop in kurzer Zeit einwandfrei feststellen. Zwischen 34° und 36° liegt also der Umwandlungspunkt beider Formen, genauer ließ er sich wegen der Trägheit der Phänomene vorläufig nicht festlegen. Daß Rumeau keine Umwandlung beobachten konnte, wird vielleicht daran liegen, daß er, in der irrtümlichen Voraussetzung, seine Modifikation  $\alpha_1$  (48°) sei gegenüber  $\alpha_2$  (50°) durchweg instabil, die Metamorphose in der verkehrten Richtung gesucht hat.

Wir gedenken, die Untersuchung fortzusetzen und sie auf andere ähnliche Gruppen von Stereoisomeren auszudehnen.

#### Beschreibung der Versuche.

1. *d*-Weinsäure-dimethylester: Das Präparat war das gleiche, welches A. Weißberger und R. Sängewald (l. c.) zu ihren Dipol-Messungen gedient hatte, der Schmelzpunkt lag bei 48°, das Schmelzintervall ist ziemlich

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 193, 1085 [1931].

groß ( $2^0$ ). Die Schmelzpunkts-Bestimmungen wurden mit dem von C. Weygand und W. Grüntzig<sup>5)</sup> beschriebenen Apparat unter dem Mikroskop ausgeführt. Aufgeschmolzene Deckglas-Präparate erstarrten auch bei starkem Abkühlen und Kratzen fast niemals freiwillig, beim Impfen mit dem Ausgangsmaterial, dem *l*-Ester vom Schmp.  $48^0$  (s. u.), oder mit dem Traubensäure-ester vom Schmp.  $90^0$  erscheint sofort die  $48^0$ -Form. Sie wächst sehr träge ( $8.3 \mu/\text{sec.}$  bei  $21^0$ ) und bildet neben schmalen Fasern auch ziemlich große Flächen aus, die Wachstums-Front ist unregelmäßig gezackt, die Polarisations-Töne sind blaß, meist gelblich bis rötlich. Ofters bricht in der oben geschilderten Weise, namentlich bei Präparaten, die nicht zu oft über den Schmelzpunkt erhitzt worden sind, aus der Front die  $50^0$ -Form hervor. Sie wächst schneller als die  $48^0$ -Form ( $29 \mu/\text{sec.}$  bei  $21^0$ ), sphärolithisch, ganzrandig, bildet klare, breite Flächen aus und zeigt sehr lebhaft leuchtende, neben grauen Polarisations-Tönen; gelegentlich tritt die durch Faserdrillung bedingte farbige Bänderung deutlich hervor. Über die Erzeugung der  $50^0$ -Form durch den Traubensäure-ester vom Schmp.  $84^0$  vergleiche Ziff. 3.

Außerdem stand ein hochschmelzendes Präparat ( $61^0$ ) zur Verfügung, mit welchem beliebige *d*-Ester-Schmelzen angeimpft werden konnten. Die  $61^0$ -Modifikation wächst aus der Schmelze mit noch geringerer Geschwindigkeit als die  $48^0$ -Form ( $3.5 \mu/\text{sec.}$  bei  $21^0$ ), die Front ist ebenfalls gezackt, die Polarisations-Töne sind ziemlich lebhaft. Sie zieht die  $48^0$ - und  $50^0$ -Formen schnell auf, die Grund-Formationen werden dabei völlig umgebaut. Die Metamorphosen-Geschwindigkeiten betragen  $0.8 \mu/\text{sec.}$  ( $48^0 \rightarrow 61^0$ ) und  $1.1 \mu/\text{sec.}$  ( $50^0 \rightarrow 61^0$ ), gemessen bei  $21^0$ .

Über die Metamorphosen  $50^0 \rightarrow 48^0$  (unterhalb von  $34^0$ ) und  $48^0 \rightarrow 50^0$  (oberhalb von  $36^0$ ) vergleiche den allgemeinen Teil. Sie verlaufen unter völligem Umbau der Grund-Formation. Die Geschwindigkeit der Metamorphose  $50^0 \rightarrow 48^0$  beträgt etwa  $0.03 \mu/\text{sec.}$  bei  $21^0$ , die der Metamorphose  $48^0 \rightarrow 50^0$   $0.1 \mu/\text{sec.}$  bei  $40^0$ .

2. *l*-Weinsäure-dimethylester: Ein nach A. Skrabal und L. Hermann<sup>6)</sup> aus käuflicher *l*-Weinsäure hergestelltes Präparat enthielt nach dem Drehwert noch *d*-Ester, und der Erstarrungs-Mechanismus war von dem der *d*-Ester-Präparate noch ziemlich verschieden, insbesondere bildete die  $48^0$ -Form niemals so klare Flächen aus wie das *d*-Präparat. Daher wurde zu einer neuen Präparation von  $23 \text{ g}$  umkristallisiertem *l*-weinsaurem Cinchonin<sup>7)</sup> ausgegangen. Es erübrigte sich, aus diesem erst die freie Säure herzustellen. Das Cinchonin wurde aus der siedenden wäßrigen Lösung des Salzes mit überschüssigem Ammoniak gefällt, die filtrierte Lösung zur Trockne eingedampft, das Ammoniumtartrat fein gepulvert, mit  $40 \text{ ccm}$  über Kalk getrocknetem Methanol versetzt und mit Chlorwasserstoff in der Kälte gesättigt. Nach 5-tägigem Stehen wurde abfiltriert, der Methylalkohol abdestilliert und der *l*-Weinsäure-dimethylester im Vakuum destilliert. Ausbeute  $7.4 \text{ g}$ ;  $[\alpha]^{20}_D$  einer Lösung von  $6.68 \text{ g}$  in  $100 \text{ ccm}$  Benzol  $= 8.3 \pm 0.2^0$ .

Dieses Präparat erstarrte, sowohl mit *d*-Ester wie mit *l*-Ester vom Schmp.  $48^0$  angeimpft, sofort. Der Erstarrungs-Mechanismus war dem des *d*-Esters vom Schmp.  $48^0$  recht ähnlich, doch ließen sich noch gewisse Abweichungen

<sup>5)</sup> Mikrochemie X, 1 [1931].

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. 43, 634 [1922].

<sup>7)</sup> W. Marckwald, B. 29, 42 [1896].

beobachten, die zu schildern sehr umständlich sein würde. Wurde *d*-Ester mit einigen Zehntelprozenten von *l*-Ester versetzt, so veränderte sich sein Erstarrungs-Mechanismus dahin, daß er mit dem der *l*-Ester-Schmelzen praktisch identisch erschien. Daraus erhellt, daß die Beobachtung der Erstarrungs-Mechanismen von Schmelzen unter Umständen ein äußerst empfindliches Kriterium für spurenhafte Beimengungen sein kann. Beziiglich der  $50^\circ$ -Formen ließen sich Unterschiede im Erstarrungs-Mechanismus zwischen dem *d*- und dem *l*-Ester-Präparat nicht mehr feststellen. Die Kry-  
stallisations-Geschwindigkeiten der *l*-Formen werden zwar unweentlich geringer gefunden als die der *d*-Formen, doch war das Verhältnis Kr.-G.  $50^\circ$  : K.-G.  $48^\circ$  das gleiche,  $3.4 : 1$ . Die Metamorphosen  $50^\circ \rightarrow 48^\circ$  und  $48^\circ \rightarrow 50^\circ$  verlaufen genau wie bei den *d*-Ester-Modifikationen.

3. Traubensäure-dimethylester: Das Präparat war das gleiche, welches A. Weißberger und R. Sängewald<sup>8)</sup> zu ihren Dipol-Messungen benutzt hatten, doch zeigte es nicht mehr den dort angegebenen Schmp. von  $86.5 - 88.5^\circ$ , sondern schmolz jetzt scharf bei  $90^\circ$ . Die in der Literatur angegebenen höchsten Schmelzpunkte sind  $89^\circ$  (Gröh<sup>9)</sup>),  $89.5^\circ$  (Mittchell und Smith<sup>10)</sup>) und  $90^\circ$  (Berner<sup>11)</sup>). Eine Trübung, die eine Umwandlung hätte anzeigen können, war an den Krystallen unseres Präparats nicht feststellbar, doch ist deshalb keineswegs ausgeschlossen, daß sie stattgefunden hat.

Aufgeschmolzene Deckglas-Präparate ließen sich nicht gut unterkühlen; nach kurzer Zeit erschienen an den Rändern sowohl wie im Innern zahlreiche Kerne der metastabilen  $84^\circ$ -Form. Diese wächst typisch sphärolitisch, ganzrandig und zeigt lebhafte Polarisations-Töne, die denen der  $50^\circ$ -Antipoden-Formen sehr merklich ähneln.

Die Krystallisations-Geschwindigkeit des Traubensäure-esters ist, ebenso wie die des *d*-Weinsäure-esters von J. Gröh<sup>9)</sup> gemessen worden, die dort vermerkten Anomalien bei Trauben- und *d*-Weinsäure-ester-Mischungen werden sich höchst wahrscheinlich dadurch erklären lassen, daß Gröh verschiedene, ungleich schnell wachsende Modifikationen erhielt. Er scheint die K.-G. des bei Zimmer-Temperatur instabilen *d*-Weinsäure-esters gemessen zu haben, dazu stimmen am besten sowohl seine Geschwindigkeits-Messungen, wie auch der angegebene Schmelzpunkt von  $50^\circ$ . Gröh gibt bei  $25^\circ$   $3.48$  mm/min. an, Rumeau 1. c. bei  $27^\circ$   $3.20$  mm/min.

Beim Impfen mit dem Ausgangsmaterial, sowie mit den *d*- oder *l*-Formen vom Schmp.  $48^\circ$  erscheint sofort die stabile  $90^\circ$ -Form. Diese wächst langsamer als die metastabile, zeigt blassere Polarisations-Töne und ähnelt deutlich mehr den  $48^\circ$ - als den  $50^\circ$ -Formen der Antipoden.

Beim Impfen mit den  $50^\circ$ -Formen der Antipoden erscheint sofort die  $84^\circ$ -Form. Die Metamorphose  $84^\circ \rightarrow 90^\circ$  verläuft ziemlich schnell: es bilden sich klare, zwischen gekreuzten Nicols meist graue Flächen aus.

Die Animpfung der Antipoden-Schmelzen mit der metastabilen Traubensäure-ester-Form vom Schmp.  $84^\circ$  zu den analogen  $50^\circ$ -Modifikationen ist etwas launisch, sie gelingt aber sicher wie folgt: An einen Deckglas-Rand des *d*- oder *l*-Präparates bringt man etwa 1 mg Traubensäure-ester, schmilzt erneut

<sup>8)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **12**, 407 [1931].

<sup>9)</sup> B. **46**, 1441 [1912]. <sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London **103**, 494 [1913].

<sup>11)</sup> C. **1919**, III 777.

auf (Impf-Schmelz-Verfahren<sup>12)</sup>) und kühlt ab. Zunächst erscheint sehr bald im „Impf-Schmelz“-Bezirk die 84°-Form des Traubensäure-esters, allmählich bricht danach aus deren Krystallisations-Front die *d*- oder *l*-50°-Form hervor, dabei beobachtet man sehr schön den fließenden Übergang vom Traubensäure-ester 84° zum Antipoden-ester 50°. Die 48°-Antipoden-Formen treten unter diesen Bedingungen nicht auf.

4. Mesoweinsäure-dimethylester: Die Präparation der Mesoweinsäure wurde nach Chr. Winther<sup>13)</sup> vorgenommen; es ist wichtig, den Niederschlag des mesoweinsauren Bleis sehr sorgfältig auszuwaschen. Der Ester wurde, wie die aktiven Formen, nach A. Skrabal und L. Hermann (l. c.) gewonnen; da zwar der Schmelzpunkt mit deren Angaben fast genau übereinstimmte, die Methoxylbestimmung aber trotz mehrmaligen Umkristallisierens aus Chlороform ein Defizit von etwa 2 % ergab, wurde das Produkt im Vakuum der Quecksilber-Pumpe destilliert (Sdp. etwa 140°) und anschließend aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 111°.

Methoxyl-Bestimmung nach Pregl (ausgeführt von Hrn. Dr. Hennig).

3.175 mg Sbst.: 8.336 mg AgJ. — OCH<sub>3</sub> ber. 34.8 %, gef. 34.7 %.

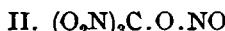
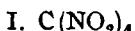
Die Mesoweinsäure-ester-Schmelze ist nicht sehr gut unterkühlbar; die Keime der einzigen, bisher aufgetretenen Form erscheinen sowohl an den Rändern, wie im Innern des Präparats: sie wächst in Gestalt von sehr feinfaserigen, bunten, ganzrandigen Sphäroliten mit ziemlich hoher Geschwindigkeit.

---

**138. Arnold Weißberger und Rudolf Sängewald:**  
**Über die Konstitution des Tetranitro-methans (11. Mitteil. über**  
**Dipolmomente und Bau organischer Verbindungen<sup>1)</sup>).**

[Aus d. Chem. Laborat. u. d. Physikal. Institut d. Universität Leipzig.]  
 (Eingegangen am 18. März 1932.)

L. Schischkoff<sup>2)</sup> formulierte die von ihm entdeckte Verbindung CN<sub>4</sub>O<sub>8</sub> als Tetranitro-methan I. A. Hantzsch und A. Rinkenberger<sup>3)</sup>, die



fanden, daß sich aus Tetranitro-methan mit alkohol. Kali Nitroform-kalium bildet, nahmen die gleiche Konstitution an. Später wurden dagegen im Hinblick auf die genannte Umsetzung andere Formeln<sup>4)</sup> mit einem Ringe bzw. der Nitrongruppe, und besonders II erörtert. So schloß E. Schmidt<sup>5)</sup> auf Grund eingehender Studien über das Verhalten von Tetranitro-methan gegen Alkali und gegen Salzsäure zunächst, daß in ihm II im Gleichgewicht mit einem anderen, einen Dreiring enthaltenden Isomeren stehe, während er später<sup>6)</sup> wieder I als mit den chemischen Ergebnissen vereinbar ausdrückt.

<sup>12)</sup> C. Weygand, A. 472, 150 [1929].

<sup>13)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 56, 507 [1906].

<sup>1)</sup> 10. Mitteil.: Ztschr. physikal. Chem. (B) 15, 97 [1931].

<sup>2)</sup> A. 119, 247 [1861].

<sup>3)</sup> B. 32, 628 [1899].

<sup>4)</sup> vergl. R. Willstätter u. V. Hotzenroth, B. 87, 1775 [1904].

<sup>5)</sup> B. 52, 400 [1919].

<sup>6)</sup> E. Schmidt, A. Ascherl u. W. v. Knilling, B. 59, 1876 [1926], u. zw. 1880.