

Beispiele von Anwendung der vergleichenden Krystallanalyse.

Tetramethyldi-p-amidotriphenylmethan.

Emil Fischer und Otto Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 1879, pag. 796.

Wie zuerst O. Fischer (1877) gezeigt hat, kann diese Base aus Bittermandelöl und Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink erhalten werden. Große Aehnlichkeit mit derselben zeigte eine andere Leukobase, welche durch Reduktion des Farbstoffs »Bittermandelölgrün« mit Zink und Salzsäure erhalten wurde und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine seidenglänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 102° bildete, während dagegen das Tetramethyldiamidotriphenylmethan in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt $93-94^{\circ}$ erhalten worden war. Bei analoger Behandlung des Farbstoffs »Malachitgrün« erhielt Doebner eine Leukobase, deren Schmelzpunkt er zuerst zu $97-98^{\circ}$, später zu 101° angab. Er erklärte dieselbe für identisch mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan, weil seinen Bestimmungen zufolge dieses nicht, wie die früheren Untersuchungen von O. Fischer ergeben hatten, bei $93-94^{\circ}$, sondern bei 101° schmelze.

Die Widersprüche in diesen verschiedenen Angaben wurden dadurch gehoben, dass es den Herren E. und O. Fischer gelang, nachzuweisen, dass das Tetramethyldiamidotriphenylmethan zwei Modifikationen besitzt, von welchen die eine nadelartig krystallisirende am leichtesten aus Benzol erhalten wird und den Schmelzpunkt 102° besitzt, während die andere blättchenförmige vom Schmelzpunkt $93-94^{\circ}$ vorwiegend aus der Lösung in Alkohol sich bildet. Häufig erhält man ein Gemenge beider Modifikationen, dessen Schmelzpunkt zwischen $95-99^{\circ}$ schwankt.

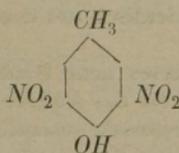
Um nun mit aller Schärfe die Identität der drei Stoffe nachzuweisen, wurden dieselben der mikrokrytalographischen Probe unterworfen. Dieselbe lehrte Folgendes: Bei Krystallisation aus heißem Ligroin sowie Alkohol wurden nebeneinander, übereinstimmend bei allen drei Proben, sowohl die blättchen- wie die nadelförmige Modifikation erhalten. Neben diesen bildete sich aber zuweilen noch eine dritte in sehr feinstrahligen Sphärolithen, so dass also alle drei Substanzen schon hiernach, da sie ganz den gleichen

Trimorphismus zeigen, als identisch bezeichnet werden können. Dass die verschiedenen Krystallarten nicht etwa verschiedene Molekülverbindungen mit dem Lösungsmittel seien, konnte weiterhin daraus ersehen werden, dass sie in gleicher Weise sich bildeten, welches auch das Lösungsmittel sein mochte, ja dass sie sogar sämtlich auch aus dem reinen Schmelzfluss erhalten werden konnten. Hierzu wurden die Substanzen auf einem Objektträger geschmolzen, mit Deckglas bedeckt, rasch abgekühlt und dann längere Zeit (1—2 Tage) einer constanten Temperatur von ca. 50° ausgesetzt. Sie waren dann vollständig krystallinisch erstarrt und zeigten nebeneinander alle drei Modifikationen. Beim Wiedererwärmen schmolz zuerst die feinstrahligh sphärolithische Modifikation, nach dieser die blätterartige und zuletzt die nadelförmige.

Dinitrokresol.

E. von Salis, Inaug.-Diss., Zürich 1884.

Zur Zeit der Abfassung der Abhandlung waren drei Dinitrokresole beschrieben, von welchen aber nur eines, das Dinitroparakresol in Bezug auf seine Abstammung und Constitution näher erforscht war. Demselben kommt nach Friederici (1878) folgende Strukturformel zu:



Von Salis unternahm es nun, auch die Constitution der beiden übrigen zu ermitteln, wozu dieselben zunächst aus reinen Kresolen bezw. Toluidinen dargestellt werden mussten. Zur Ermittlung der Stellung der beiden Nitrogruppen diente das Verfahren von Witt, welcher nachgewiesen hatte, dass nur die der Metareihe angehörenden Diamine im Stande sind, sich mit Diazobenzol zu Chrysoindinen zu vereinigen, und nur sie befähigt sind, mit salpetriger Säure Körper der Klasse des Triamidobenzols, der Bismarck- oder Phenylenbraune zu bilden.

Genau bekannt sind diese Reaktionen für die Diamidoderivate der Kohlenwasserstoffe. Die Phenoläther zeigen in ihren chemischen Eigenschaften vollständige Analogie mit letzteren, so dass zu erwarten war, dass ihre Diamidverbindungen sich gleichfalls ähnlich verhalten und dass sich somit vom Dinitroparakresol, in welchem die beiden Nitrogruppen zu einander in Metastellung stehen, ein Chrysoindin ableiten lassen wird, wenn man einen Dinitroparakresoläther nach vorhergegangener Reduktion in das entsprechende Diamin auf Diazobenzol einwirken lässt. Die Versuche bestätigten diese Erwartung und es lässt sich hieraus umgekehrt schließen, dass wenn bei den andern beiden Dinitrokresolen die Reaktion nicht eintritt, die Stellung der Nitrogruppen in ihnen eine andere, als die Metastellung sein muss.