

52. E. Erlenmeyer jun.: Zur Kenntniss der Diphenyloxäthylaminbasen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Von einem Körper der Formel $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$ hat man auf Grund der van 't Hoff'schen Theorie zwei inactive Modificationen zu erwarten. Als die eine inactive Modification ist das Diphenyloxäthylamin vom Schmelzpunkt 161^0 aufzufassen, welches zuerst von Goldschmidt und N. Polonowska¹⁾ durch Reduction des Benzoïnoxims und danach auch durch Reduction des Benzilmonoxims erhalten worden war. Als die zweite inactive Modification habe ich²⁾ vor Kurzem eine Base angesprochen, — die auf noch nicht aufgeklärte Weise aus Benzaldehyd und Glycocoll entsteht, — und zwar auf Grund ihrer Umwandlung in Isohydrobenzoïn auf dem Wege der Diazotirung. Diese Base zeigt in reinem Zustand den Schmelzpunkt $129 - 30^0$. Besonders charakteristisch für dieselbe ist die Krystallform des salzsauren Salzes, wie es sich aus Methylalkohol abscheidet. Aus diesem Lösungsmittel erhält man nämlich das Salz in prachtvollen, centimetergrossen, sechsseitigen Tafeln, die aus der Lösung herausgenommen alsbald verwittern, mithin Krystallmethylalkohol enthalten. Aus verdünnter Salzsäure erhält man dagegen das Salz in rechtwinklich begrenzten Blättchen, deren eine Ecke jedoch meist abgestumpft erscheint.

Neben der Base vom Schmelzpunkt 161^0 hat nun N. Polonowska bei der Reduction des Benzilmonoxims eine andere Base vom Schmp. 128^0 erhalten, welche aber der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte, und ich sprach l. c. die Vermuthung aus, dass diese Base, der Herkunft und dem Schmelzpunkt entsprechend, wohl mit der meinigen identisch sei.

Ferner habe ich auf Grund der Eigenschaft des Isohydrobenzoïns, sich in enantiomorph ausgebildeten Krystallen abzuscheiden, geäußert, dass dasselbe sowie die von mir aufgefundene Base, die mit dem Isohydrobenzoïn in genetischem Zusammenhang steht, wohl dem Traubensäuretypus zuzurechnen sei.

Diese letztere Annahme wurde durch Feist und Arnstein³⁾ bestätigt, indem dieselben das durch Reduction von Benzildioxim erhaltene Diphenyläthylendiamin einerseits in optisch active Componenten spalten und andererseits auf dem Wege der Diazotirung in eine niedrig schmelzende Base der Formel $C_6H_5CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$ und in Isohydrobenzoïn verwandeln konnten.

¹⁾ Diese Berichte 20, 492 und 21, 483.

²⁾ Diese Berichte 28, 1866.

³⁾ Diese Berichte 28, 3167.

Danach müsste nun die Base vom Schmp. 161° durch Diazotirung in Hydrobenzoïn übergeführt werden können. Mit einer kleinen Menge habe ich bisher die Diazotirung durchgeführt, erhielt aber statt des erwarteten Hydrobenzoïns einen Körper, der seinem Verhalten und dem Schmelzpunkt nach identisch ist mit dem Isotoluylenalkohol von Limpricht und Schwanert ¹⁾, von dem Breuer und Zincke ²⁾ sagen:

»Aus den letzten Laugen (des Hydrobenzoïns) schieden sich lange, feine Nadeln ab, welche ganz das Aussehen einer reinen Verbindung hatten und constant bei 95° schmolzen. Sie erwiesen sich aber als ein Gemenge von Hydro- und Isohydrobenzoïn. Beide Alkohole konnten durch häufiges Umkrystallisiren aus heisser 50 procentiger Essigsäure getrennt werden«.

Zu dieser Trennung reichte die vorhandene Substanzmenge nicht hin. Besonders in Anbetracht der im Folgenden beschriebenen Beobachtungen werde ich diesen Versuch sobald wie möglich in grösserem Maassstabe wiederholen.

Was aber meine erste Vermuthung über die Identität meiner Base mit der von N. Polonowska erwähnten anlangt, so ist dieselbe insofern bestätigt worden, als Söderbaum ³⁾ nachwies, dass auch bei der Reduction des Benzoïnoxims neben der hochschmelzenden Diphenyloxäthylaminbase eine bei $129-130^{\circ}$ schmelzende Base entsteht, welche in der That die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO$ zeigt.

Es erschien mir nun sehr wünschenswerth, die Base von Söderbaum direct mit der meinigen zu vergleichen, und ich richtete daher an Hrn. Söderbaum die Bitte, mir wenn möglich etwas von seinem Originalpräparat zu übersenden.

Hr. Söderbaum entsprach meiner Bitte in liebenswürdigster Weise, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage, und übersandte mir den Rest seines Materials, etwa 0.1 g, mit dem Bemerken, dass das übersandte Präparat noch nicht vollkommen rein sei.

Die Untersuchung dieses Präparates hat mich nun zu dem folgenden merkwürdigen Resultat geführt.

Ich löste die Base in mässig verdünnter Salzsäure in der Wärme auf. Beim Erkalten gestand die Lösung zu einer Gallerte, ein Verhalten, das ich auch bei der Bearbeitung meiner Base öfter beobachtet hatte, das jedoch bei meiner reinen Base nicht zu beobachten war. Es gelang ohne Schwierigkeit, das salzsaure Salz der Base von Söderbaum in krystallinischem Zustande zu erhalten. Die Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet und sodann aus Methylalkohol

¹⁾ Ann. d. Chem. 160, 193.

²⁾ Ann. d. Chem. 198, 152.

³⁾ Diese Berichte 28, 2523.

krystallisirt. Aber statt der erwarteten sechsseitigen Blättchen erhielt ich Nadeln. Das so aus Methylalkohol krystallisirte Salz wurde nun öfter aus verdünnter Salzsäure krystallisirt. Dabei konnte ich deutlich zweierlei Krystalle unterscheiden, einmal rechtwinklige Blättchen von dem Habitus des salzsauren Salzes meiner Base und dreiseitige zugespitzte Nadeln mit gewölbten Flächen. Schliesslich ist es mir gelungen, beide Arten von Krystallen mechanisch zu trennen und sie Hrn. Dr. Bruhns zur krystallographischen Untersuchung zu übergeben.

Weiterhin hatte ich, wie erwäbnt, beobachtet, dass das salzsaure Salz meiner reinen Base nicht das Vermögen zeigt, sich gallertartig abzuscheiden, wohl aber hatte ich diese Eigenthümlichkeit an noch nicht völlig reinen Präparaten bemerkt, es war daher anzunehmen, dass die Base, deren salzsaures Salz diese Eigenschaft zeigt, wenn auch in untergeordneter Menge, bei meiner Reaction entsteht. In der That gelang es mir nun, sowohl aus den methylalkoholischen Mutterlaugen des salzsauren Salzes, als auch aus den Mutterlaugen, aus denen die Rohbase abgeschieden war, Basengemische abzuscheiden, deren salzsaure Salze diesen gallertartigen Zustand zeigten. Durch wiederholte Krystallisation, die durch das Auftreten dieses gelatinösen Zustandes sehr erschwert wird, konnte ich auch hier eine Trennung erzielen in spitze dreiseitige Krystalle und in die rechtwinklig begrenzten Blättchen, wie bei der unreinen Söderbaum'schen Base.

Endlich habe ich selbst Benzoïnoxim mit Natrium und Alkohol reducirt und konnte aus der Mutterlauge der bei 161° schmelzenden Base eine ziemliche Menge einer niedrig schmelzenden Base neben einem nicht basischen Körper mit Aether extrahiren. Von dieser Base löste ich in warmer Salzsäure und liess erkalten. Der Inhalt des Gefässes erstarrte vollkommen gallertartig. Nach drei Tagen jedoch war die Gallerte verschwunden und an ihrer Stelle befanden sich sechsseitige Säulen, die offenbar das salzsaure Salz der von Söderbaum beschriebenen reinen Base vorstellten. Die Krystalle waren vollkommen einheitlich und konnten gemessen werden.

Die wesentlichsten Resultate der krystallographischen Untersuchung, die in lebenswürdigster Weise von Hrn. Privatdocent Dr. Bruhns ausgeführt worden ist und welche ausführlich zugleich mit der chemischen Untersuchung an anderem Orte mitgetheilt werden soll, sind die folgenden:

Die Krystalle, die ich bei der Reduction des Benzoïnoxims erhalten hatte, sind dünne Prismen, die sich auf Grund ihrer optischen und geometrischen Eigenschaften als hexagonal erweisen.

Die dreiseitigen zugespitzten Krystalle, sowohl die, welche ich aus dem Söderbaum'schen Präparat, als die, welche ich aus den Mutterlaugen meiner Base erhalten hatte, gehören demselben System

an und unterscheiden sich von den obigen Krystallen nur unwesentlich durch ungleichmässige Entwicklung ihrer Flächen.

Endlich die dünntafeligen Krystalle, in denen sich das reine salzsaure Salz meiner Base aus verdünnter Salzsäure abscheidet, sind identisch mit den gleich aussehenden Tafeln des salzsauren Salzes, welche ich aus der übersandten Probe trennen konnte, wie ihre Formentwicklung, ihre optischen Eigenschaften (Lage der optischen Axen und Dispersion) und die Winkelgrössen, soweit dieselben bisher messbar waren, beweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass das salzsaure Salz der Base vom Schmelzpunkt 161° krystallographisch wesentlich von den beiden anderen verschieden ist.

Aus der vorstehenden chemischen wie krystallographischen Untersuchung geht also mit Bestimmtheit hervor, dass sich bei der Reduction des Benzoïnoxims neben der Base (Schmp. 161°) in der That dieselbe Base bildet, wie bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll. Ferner aber zeigt es sich, dass bei beiden Reactionen noch eine andere Modification einer Base derselben rationellen Formel entsteht, die bei der Benzoïnreduction aber als Hauptproduct und bei meiner Reaction als Nebenproduct auftritt.

Ob man es hier mit Polymorphie oder Isomerie zu thun hat, darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass hier ein ähnlicher Fall von Isomerie zu verzeichnen ist, wie ihn neulich Liebermann und Finkenbeiner¹⁾ bei den Säuren der Formel $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COOH$ constatirt haben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Chemisches Institut der Universität Strassburg i. E.

53. Hugo Schiff: Biuretreactionen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Biuret wird vortheilhaft dargestellt, indem man trockenen Harnstoff in einer konischen Kochflasche durch trockene Salzsäure zunächst in den flüssigen salzsauren Harnstoff überführt und diesen dann allmählich bis gegen 130° erhitzt. Von der schwammig aufgeblasenen weissen Masse wird die Salzsäure abgesaugt und dann Salmiak und etwas Harnstoff durch wenig Wasser ausgezogen. Der Rückstand besteht aus Biuret und Cyanursäure.

Eine elegante quantitative Trennung beider erzielt man durch verdünntes weingeistiges Kali, wobei auf je 10 g Menge nicht

¹⁾ Diese Berichte 28, 2235.