

433. J. M. Lovén: Zur Kenntniss des Phenäthylamins.
(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Obgleich gemäss der van 't Hoff'schen Theorie jeder Körper, der ein ^zasymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, optisch activ sein kann, darf man bekanntlich nicht umgekehrt aus dem Vorhandensein eines derartigen Kohlenstoffatoms im Molekül einer Verbindung auf eine optische Aktivität derselben schliessen. Im Gegentheil, bei jeder Reaction, wo aus einem symmetrischen Kohlenstoffatom ein asymmetrisches entsteht, müssen unter der Voraussetzung, dass keine andere Substanz mit asymmetrischem Kohlenstoffatom bei dem Vorgange betheiligt ist, stets die beiden Enantiomorphen in gleicher Menge entstehen, so dass das direct entstandene Product inaktiv sein muss. Es gelingt aber manchmal dieses in die zwei optisch entgegengesetzten Isomeren zu spalten. Eine allgemeine Methode dafür gibt es bisher nur bei Säuren und Basen, indem man Salze der zu spaltenden Säure oder Base mit einer activen Base resp. Säure darstellt. Die Salze z. B. der Rechts- und der Linksform einer Säure mit derselben activen Base sind nicht mehr enantiomorph, so dass eine mehr oder weniger ausgeprägte Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Trotzdem ist es keineswegs immer gelungen, diese Spaltung durchzuführen.

Eine Base, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, demnach der Theorie gemäss in zwei entgegengesetzte Formen spaltbar sein soll, ist das Phenäthylamin.



Diese Base ist nunmehr leicht zugänglich, da sie durch die Goldschmidt'sche Reduction des Acetophenonoxims dargestellt werden kann.

Ein Spaltungsversuch an der Base ist schon von Kraft¹⁾ gemacht worden. Dieser stellte das Tartrat der Base dar und liess etwa die Hälfte von dem Salz auskristallisiren. Die ausgeschiedene Base wurde in das Chlorhydrat übergeführt; dasselbe wurde inaktiv gefunden.

Dasselbe Resultat hatte der Versuch mit dem Bitartrat.

Das negative Resultat von Kraft kann noch nicht als ein Beweis für die Nichtspaltbarkeit des Phenäthylamins nach der angewandten Methode gelten. Obgleich man im allgemeinen der Ansicht ist, dass ein Körper, dessen Moleküle nur asymmetrische Kohlenstoffatome der einen Art enthalten, optisch activ sein soll, weiss man ja von vorn-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2783.

herein gar nichts weder von der Grösse noch von der Richtung seiner Drehung. Letztere kann also sehr wohl auch den Werth Null haben oder auch einen so kleinen, dass er sich der Beobachtung entzieht.

Ferner ist zu beachten, dass die Grösse der Drehung eines activen Körpers von manchen Umständen abhängig ist, wie von dem Lösungsmittel, der Concentration, der Temperatur, der Wellenlänge des angewandten Lichtes u. s. w. Es sei nur an das Beispiel des Mannits erinnert, der in rein wässriger Lösung so schwach dreht, dass er für inaktiv gehalten worden ist; durch Zusatz von verschiedenen Stoffen kann er verhältnissmässig stark sowohl rechts- wie linksdrehend werden.

Ich habe demnach trotz des Misserfolgs von Kraft einen Spaltungsversuch an dem Phenäthylamin unternommen. Die Base stellte ich nach der Goldschmidt'schen Methode dar und reinigte sie durch Rectification.

Aus der Base wurde nun durch Lösung in der theoretischen Menge Weinsäurelösung von bekanntem Gehalt das Bitartrat bereitet.

Aus der warmen, genügend concentrirten Lösung krystallisierten beim Erkalten zunächst feine, sehr voluminös gruppierte Nadeln, die abgesaugt wurden. Aus der Mutterlauge setzten sich beim Stehen kurze und dicke Krystalle von prismatischem Habitus ab, die sich indessen sehr langsam absetzten und in geringerer Menge entstanden. Beim Concentriren in der Wärme und nachherigem Erkalten wurden gewöhnlich nur die feinen Nadeln erhalten.

Die nadelförmigen Krystalle enthalten Krystallwasser, wogegen die grösseren Krystalle wasserfrei sind, im übrigen dieselbe Zusammensetzung wie die ersteren nach dem Entwässern haben.

Analyse der nadelförmigen Krystalle:

Ber. für $C_8H_5CHNH_2CH_3 \cdot C_4H_6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Procente: H_2O 9.96.

Gef. » » 10.13, 10.22 (bei 130° getrocknet).

Im entwässerten Salz:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 + C_4H_6O_6$.

Procente: N 5.17.

Gef. » » 5.22.

Analyse der prismatischen Krystalle:

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3 + C_4H_6O_6$.

Procente: N 5.17.

Gef. » » 5.40.

Beide Salze haben sich somit als Bitartrate erwiesen. Da sie sich zunächst jedes für sich unverändert umkrystallisieren lassen, lag die Vermuthung nahe, dass hier die rechtsweinsäuren Salze der Rechts- und der Linksbase beide vorlagen.

Es zeigte sich jedoch in der Folge, dass dies nicht der Fall war.

Aus etwa 7.5 g von den nadelförmigen Krystallen wurde nun mit Kalilauge die Base ausgeschieden und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde grösstentheils in die 2 dm lange Röhre des Polarisationsapparates gebracht und auf ihr Drehvermögen geprüft. Es wurde eine schwache Rechtsdrehung von etwa $\frac{3}{4}^0$ mit Natriumlicht erhalten.

Von den prismatischen Krystallen wurden 2.5 g ebenso zersetzt, die abgehobene ätherische Lösung in dieselbe Polarisationsröhre, die davon noch nicht gefüllt wurde, gebracht, die alkalische wässrige Lösung nochmals mit Aether ausgeschüttet und die Aetherlösung zur vollständigen Füllung benutzt.

Es wurde hierbei eine Linksdrehung von ungefähr 8.5^0 beobachtet.

Die hier angeführten Zahlen für das Drehvermögen machen keine Ansprüche auf grosse Genauigkeit, und behalte ich mir weitere Mittheilungen über das Drehvermögen des activen Phenäthylamins vor.

Es ist indessen hiermit gezeigt, dass die Base sich vermittelst ihres Bitartrats spalten lässt.

Die nadelförmigen Krystalle stellen aber offenbar nicht rechtsweinsaure Rechtsbase dar, sondern bestehen aus einem mit einer geringen Menge Salz der rechtsdrehenden Base verunreinigten Bitartrat der inaktiven Base.

Es zeigte sich auch in der Folge, dass aus einer anscheinend reinen Krystallmasse der wasserhaltigen Nadeln bei freiwilligem Abdunsten der Lösung eine gewisse Menge von den prismatischen wasserfreien Krystallen erhalten werden kann, doch werden sie meist mit erheblichen Mengen unveränderter wasserhaltiger Krystalle vermischt erhalten.

Voraussichtlich wird sich nach dem Vorgange von Marckwald¹⁾ durch Anwendung des sauren linkswinsauren Salzes die Rechtsform der Base isoliren lassen.

Universitätslaboratorium, Lund.

¹⁾ Diese Berichte 29, 43.