

Neben der vorliegenden inaktiven Phenylbrommilchsäure habe ich öfter in geringer Menge eine ölige Modification beobachtet und erhielt dieselbe neuerdings, nachdem sie etwa 1 Jahr gestanden hatte, in krystallisirter Form. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle unterscheiden sich in Schmelzpunkt und Form von der bekannten Phenylbrommilchsäure, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man es hier mit der zweiten inaktiven Modification der Phenylbrommilchsäure zu thun hat.

Die Untersuchung der stereoisomeren Phenylbrommilchsäuren und ihrer Umwandlungsproducte wird fortgesetzt.

374. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Trennung des Isodiphenyloxäthylamins in optisch-active Componenten.

(Eingegangen am 12. August.)

In meiner Abhandlung über die Diphenyloxäthylaminbasen habe ich gezeigt¹⁾, dass die beiden Basen bei der Behandlung mit salpetriger Säure vorwiegend in Isohydrobenzoïn übergehen, sodass es dadurch unsicher erscheint, welche der beiden Basen dem Hydro- und welche dem Isohydro-Benzoin entspricht. Ich habe mich daher entschlossen, die beiden Basen in optisch-active Componenten zu spalten, in der Hoffnung, auf Grund der Grösse des Drehungswinkels entscheiden zu können, welcher Base das Symbol ($\pm \mp$) und welcher ($\pm \pm$) zukäme.

Zunächst wurde die niedrig schmelzende, als Isodiphenyloxäthylamin bezeichnete Base untersucht.

Man löst 11.7 g (1 Mol.-Gew.) der freien Isodiphenyloxäthylaminbase in 135 ccm absoluten Alkohols, giebt dazu 8.4 g (ca. 1 Mol.-Gew.) Rechtsweinsäure und erwärmt bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich ein in glänzenden Nadelchen krystallisirendes Salz ab, welches, scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und sodann getrocknet wird. Die Gesamtmenge gelöster Substanz betrug 20.1 g. Bei quantitativer Abscheidung des einen Salzes hatte man 10.05 g zu erwarten, während 10 g gefunden wurden. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess eine strahlig krystallinische Masse, die sich klebrig anfühlte.

Das zuerst ausgeschiedene Salz ist in heissem Alkohol schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Es zeigt den Schmelzpunkt 176—177°. In Wasser löst es sich ziemlich

¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 113.

leicht. 2.382 g des Salzes, in 100 ccm Wasser gelöst, drehten im 2 dm-Rohr 1.79° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -37.57^{\circ}$. Ver-setzt man die wässrige Lösung mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich erst ölig, aber sehr bald in kleinen Nadelchen krystallisirend, die Base ab. Nach weiterer Reinigung zeigte dieselbe den Schmelzpunkt $113-114^{\circ}$ (inactive Base $129-130^{\circ}$).

3.684 g Base, in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 2 dm-Rohr -8.08° (Mittel aus 10 Ablesungen). Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = -109.66^{\circ}.$$

Das durch Eindampfen gewonnene Salz löste sich bis auf einen geringen Theil leicht in heissem Alkohol. Da die filtrirte Lösung in der Kälte nichts ausschied, wurde sie nach und nach mit Aether ver-setzt. Bei jedem Aetherzusatz entstand eine erst ölige, aber bald krystallinisch werdende Ausscheidung. Nachdem auf weiteren Zusatz von Aether nichts mehr ausfiel, wurde der feine Niederschlag abge-sangt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet. Das trockne Salz schmilzt glatt bei $133-134^{\circ}$. 3.092 g Salz, in 100 ccm Wasser gelöst, gaben eine Drehung von $+3.36^{\circ}$ im 2 dm-Rohr. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +54.33^{\circ}$.

Die aus dem Salze gewonnene Base schmolz bei $112-113^{\circ}$.

2.744 g Base, in 100 ccm Alkohol, drehten im 2 dm-Rohr $+6.02^{\circ}$ (Mittel von 8 Ablesungen). Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = +109.69^{\circ}.$$

Da die Rechts- und die Links-Base die gleiche Drehung aufweisen, so ist die Trennung als eine vollständige zu bezeichnen.

Um nun zu der inaktiven Base zurück zu gelangen, wurden von jeder Base 0.6 g genau abgewogen und in gleichen Mengen (25 ccm) Alkohol gelöst. Die Temperatur der Lösungen war 22° . Beim Ver-mischen fand ein Steigen der Temperatur auf 24° statt. Die so ent-standene Lösung zeigte im 2 dm-Rohr keine Drehung mehr. Beim Eindampfen der Lösung wurden Krystalle vom Aussehen der inaktiven Base erhalten, welche bei $128-129^{\circ}$ schmolzen.

Ueber die Trennung der hochschmelzenden Base wird demnächst berichtet werden.