

377. E. Rimbach: Ueber Spaltung und Eigenschaften der Mandelsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

Das Pasteur'sche Cinchoninverfahren zur Zerlegung synthetischer inactiver Verbindungen in ihre optisch-activen Componenten ist auf die Mandelsäure zuerst von Lewkowitsch ¹⁾ mit Erfolg angewendet worden. Zur Erörterung einer Frage physikalisch-chemischer Natur bedurfte ich ²⁾ grösserer Mengen activer Mandelsäure, welche von mir nach dem gleichen Verfahren gewonnen wurden; bei dieser Gelegenheit stellte ich einige Beobachtungen und Messungen an, deren Mittheilung, als Erweiterung der Angaben von Lewkowitsch, vielleicht von einigem Interesse sein dürfte.

Was zuvörderst die Spaltung der Säure selbst anlangt, so zeigte es sich bei der Verarbeitung grösserer Mengen, dass zur reichlichen Gewinnung der Spaltungsproducte die Innehaltung bestimmter Concentrationen besondere Vortheile gewährt. Nachstehende genaue Vorschrift — Lewkowitsch geht auf diese Verhältnisse nur sehr wenig ein — wird Jeden mit Leichtigkeit zum Ziele führen.

Man übergiesst 60 g Mandelsäure, 120 g krystallisirtes Cinchonin (aus einer Lösung ausgefälltes, amorphes Alkaloïd zeigte sich merkwürdigerweise stets nur sehr wenig brauchbar) mit 3 L Wasser und erhitzt die Mischung eine Stunde lang unter recht häufigem Umschütteln auf kochendem Wasserbade. Man lässt langsam erkalten, über Nacht stehen und filtrirt am andern Tage die klare Flüssigkeit, auf deren Grunde sich neben etwas überschüssigem Cinchonin geringe Mengen harzig-ölicher Substanz vorfinden. In diese klare Lösung trage man einige Kryställchen *d*-mandelsaures Cinchonin ein und lasse an einem kühlen (6—8°) Orte einige Tage zur Ausscheidung des *d*-mandelsauren Salzes stehen. — Wie bereits Lewkowitsch hervorhebt, gelingt es, wenn man nicht bereits im Besitze von Impfmateriel ist, ausserordentlich schwer, aus der zu spaltenden Lösung unmittelbar, durch Eindampfen etc. Krystalle zu erhalten. Ein kleiner Umweg führt jedoch zum Ziele. Hr. W. Marckwald machte mich freundlichst darauf aufmerksam, dass es ihm zuweilen möglich gewesen sei, derartige Spaltungsproducte durch »Aussalzen«, Zusatz von Kochsalz, aus wässriger Lösung zur Ausscheidung zu bringen. In der That entstand auch in der Lösung des *dl*-mandelsauren Cinchonins nach Zusatz einer nicht zu grossen Menge concentrirter Chlornatriumlösung bald eine reichliche, schön ausgebildete Krystallisation. Dieselbe erwies sich durch die Analyse zwar nicht als das Erwartete, sondern als reines salzsaures Cinchonin, entstanden durch einfache Umsetzung, aber trotzdem hatten diese Krystalle, in die Hauptlösung eingetragen, den Erfolg, dass sich jetzt aus dieser reichliche Mengen des gewünschten *d*-mandelsauren Cinchonins ab-schieden.

¹⁾ Lewkowitsch, diese Berichte 16, 1773 [1883].

²⁾ Rimbach, Zeitschr. f. physikal. Chem. 28, 251 [1899].

Diese Impfwirkung erklärt sich wohl dadurch, dass bei der Krystallisation des salzsauren Cinchonins geringe Mengen *d*-mandelsauren Cinchonins sich krystallinisch auf dasselbe niederschlagen; wie gering solche Mengen zu sein brauchen, um als Einsaat dienen zu können, hat ja Ostwald ¹⁾ neuerdings gezeigt. — Bei längerem Stehenlassen ist die Ausbeute reichlich; 200 g Mandelsäure, 400 g Cinchonin, lieferten 270 g rohes *d*-mandelsaures Salz. Zur Erzielung völliger Reinheit muss das Salz wenigstens 2 Mal aus Wasser umkrystallisiert werden. (Siehe unten über die Löslichkeit der Cinchoninsalze.) Man erhitzt zu diesem Zwecke 120 g mit 3 L Wasser in oben beschriebener Weise, lässt erkalten und impft mit Krystallen. Beim Auflösen des Cinchoninsalzes beobachtet man meist eine durch Hydrolyse bewirkte geringe Abscheidung von freiem Cinchonin ²⁾. Die Gewinnung der Säure erfolgt dann in bekannter Weise durch Zersetzen des Cinchoninsalzes mit Ammoniak und Ausschütteln der Säure mit Aether.

Die Eigenschaften der Säure, insbesondere der Schmelzpunkt, stimmen mit den Angaben von Lewkowitsch überein (Schmp. corr. 133.8° Lewkowitsch 133.0°). Die Festlegung der krystallographischen Constanten des Körpers hat Hr. Hermann Traube freundlichst übernommen.

d-Mandelsäure.

»Krystallform: Monoklin-hemimorph.

$$a : b : c = 1.4180 : 1 : 2.9269. \quad \beta = 102^\circ 54' 43''.$$

Beobachtete Formen (110) ∞ P, (001) o P, (111) P.

	gemessen	berechnet
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	108° 18'	—
110 : 001	82° 40'	—
$\bar{1}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	107° 34'	—
110 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	17° ca.	16° 30'
$\bar{1}\bar{1}\bar{1} : 00\bar{1}$	80° ca.	80° 50'

Die nach der Basis dünntafelförmigen Krystalle sind wasserhell und zeigen eine vollkommene Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid. Die Ebene der optischen Axen liegt in (010). Die Hemimorphie ergibt sich erst aus den Aetzfiguren auf der Basis.«

In der Literatur findet sich bereits eine ältere, von Heusser ³⁾ ausgeführte Messung der Mandelsäure; da jedoch Angaben über Darstellung, Activität etc. fehlen, auch die gemessenen Krystalle dem rhombischen System angehörten, so beziehen sich diese Beobachtungen wohl auf inactive Säure.

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem. 22, 289 [1897].

²⁾ Analoge Beobachtung beim Strychninsalz der *d*- β -Oxybuttersäure siehe Bandrowski, Krak. Anz. 125 [1898].

³⁾ Heusser, Pogg. Ann. 94, 637 [1855].

Die Drehung der *d*-Mandelsäure in wässriger Lösung erwies sich bis zum Procentgehalt $p = 3$ der von Lewkowitsch für Linksmandelsäure aufgestellten, für $p = 3-9$, $q = 91-87$ gültigen Interpolationsformel

$$[\alpha]_D^{20} = +212.52 - 0.5777q$$

entsprechend; bei geringeren Concentrationen stellte sich jedoch ein mit der Verdünnung fortschreitender, ziemlich starker Abfall der Drehungcurve ein, sodass beispielsweise bei $p = 0.058$ die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ bis auf 143.7° hinabging. Zahlen und Näheres hierüber siehe a. a. O.

Diesen Beobachtungen wurden einige Drehungsmessungen für Licht verschiedener Wellenlänge angeschlossen. Es sollte hierdurch entschieden werden, ob etwa Mandelsäure, analog den hydroxylirten Fettsäuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure, in wässriger Lösung Anomalien in der Rotationsdispersion aufweise. Die Beobachtungen sind mit einem Lippich'schen Halbschattenapparat unter Verwendung von Landolt'schen Strahlenfiltern ausgeführt.

No.	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. Säure p	D_{40}^{20}	Roth	Na-Licht	Grün	Hellblau	Dunkelblau
			$\lambda = 666$	$\lambda = 589$	$\lambda = 533$	$\lambda = 489$	$\lambda = 448$
			$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$
1	4.791	1.00988	117.6	157.7	203.3	255.3	318.7
2	3.399	1.00639	117.0	156.7	200.7	253.0	315.5
3	1.523	1.00193	115.7	154.4	198.8	250.7	311.9
4	0.587	0.99965	113.5	153.0	195.2	246.9	309.1
5	0.293	0.99893	110.8	149.5	195.6	242.8	304.2

Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass die Rotationsdispersion normal, dabei aber ziemlich stark ist. Der Dispersionscoefficient $\frac{[\alpha]_{\text{d. blau}}}{[\alpha]_{\text{roth}}}$ beträgt im Mittel 2.72, während er sich für das gleiche Wellenlängenintervall für Rohrzuckerlösungen zu 2.33, für Santoninchloroformlösungen zu 2.96 berechnet.

Endlich konnte eine weitere Frage beantwortet werden. Der Schmelzpunkt der inactiven, synthetischen Mandelsäure liegt beträchtlich niedriger, als der ihrer activen Componenten (118° bzw. 134°), es ist demnach unsicher, ob die synthetische Verbindung wirklich einen Racemkörper darstellt oder nur ein Gemisch, ein Conglomerat von *d*- und *l*-Säure. Zur Entscheidung dieser Frage wurde einerseits der Schmelzpunkt einiger Gemische von inactiver Säure und *d*-Säure festgestellt, andererseits die Löslichkeiten der reinen Säuren für sich und im Gemisch.

	Inactive Mandel- säure	<i>d</i> -Mandel- säure	90.2 pCt. inactive } Säure 9.8 » <i>d</i> - }	78.4 pCt. inactive } Säure 21.6 » <i>d</i> - }
Schmelz- punkt	118.1°	133.8°	116.2°	114.4°

Die Schmelzpunkte sind im Capillarröhrchen genommen, die Thermometerangaben vollständig corrigirt.

Die Löslichkeiten wurden bestimmt mittels der von Meyerhoffer und Saunders¹⁾ angegebenen Rührvorrichtungen und Pipetten in einem durch einen Ostwald'schen Chlorcalciumregulator auf constanter Temperatur erhaltenen Wasserbad. Die Menge der gelösten Substanz ergab sich durch Eintrocknen eines aliquoten Theils der abgezogenen Lösung zum constanten Gewicht, controllirt durch Titration mit Normallauge.

Es bedeutet hier und im Folgenden:

die in 100 g der entstandenen Lösung enthaltenen Gramme,

S die von 100 g Wasser gelösten Gramme,

S_M die von 100 Mol. Wasser gelösten Moleküle

der festen Substanz.

No.	t	Inactive Mandelsäure			No.	<i>d</i> -Mandelsäure		
		P	S	S _M		P	S	S _M
1	24.2°	17.25	20.85	2.468	4	9.77	10.82	1.281
2*	25.3	19.72	24.56	2.910				
3	42.4	58.19	139.15	16.470				
					5	27.28	37.52	4.442

Gemisch von inactiver und *d*-Mandelsäure.

No.	t	P	S	S _M
6	25.3°	23.19	30.19	3.57

Die Zahlen unter 2* sind, zum Vergleich mit Lösung 6, aus 1 und 3 unter Zugrundelegung der P-Werthe linear interpolirt. Dies Verfahren erscheint zulässig bei dem (im Gegensatze zu den S-Werthen) geradlinigen Gange der P-Werthe und der Kleinheit des in Frage kommenden Temperaturintervalls. — Das Gemisch besitzt danach eine gegenüber der inactiven Säure gesteigerte Löslichkeit; zugleich drehte aber auch seine Lösung stark nach rechts. Aus dem gemessenen Drehungswinkel und der bekannten Drehungcurve der Mandelsäure

¹⁾ Meyerhoffer und Saunders, Zeitschr. phys. Chem. 28, 464 [1899].

(siehe oben), für diesen Zweck durch besondere, unter fast gleichen Concentrationsverhältnissen angestellte Versuche controllirt, ergab sich der Gehalt an *d*-Mandelsäure und danach als nähere Zusammensetzung der Lösung 6:

No.	t	P	S	S _M
6a	25.3°	14.03 <i>r</i> - 9.16 <i>d</i> -	20.11 <i>r</i> - 10.08 <i>d</i> -	2.38 <i>r</i> - 1.19 <i>d</i> -

Bei diesem optischen Verfahren ist natürlich vorausgesetzt, dass die Drehung der *d*-Mandelsäure durch einen Zusatz von inactiver Säure nicht geändert werde. In aller Strenge ist dies nach den Erfahrungen der Polarimetrie nicht zu erwarten; ein besonderer Versuch musste über die Höhe der Aenderung in diesem speciellen Falle Anhalt geben.

Es fand sich:

Gehalt in 100 ccm	1.545 <i>d</i> -Säure	1.545 g <i>d</i> -Säure + 3 g inactiver Säure
Ablenkungswinkel	4.75°	4.80°

Die Drehungsänderung ist hiernach nicht sehr bedeutend, ca. 1 pCt. des Werthes; etwa um diesen Betrag wären die in 6a für den activen Bestandtheil verzeichneten Zahlen zu erniedrigen.

Aus diesen Ergebnissen, der Herabsetzung des Schmelzpunktes der inactiven Säure durch Zusatz von *d*-Säure, der Erhöhung der Löslichkeit der inactiven Säure im Gemisch mit activer, endlich der optischen Activität der Lösung des Gemisches folgt mit Bestimmtheit¹⁾, dass die inactive synthetische Mandelsäure bei mittlerer Temperatur eine wirkliche racemische Verbindung darstellt, nicht ein Conglomerat von *d*- und *l*-Säure. Ob freilich nicht bei anderer, höherer oder niedriger Temperatur ein Zerfall eintritt, lässt sich nur durch weitere Verfolgung der Löslichkeitscurven ermitteln. Ich habe jedoch von diesen immerhin mühsamen Bestimmungen Abstand genommen, weil einige unter dem Krystallisationsmikroskop ausgeführte Versuchsreihen keine Aenderung der Krystallform der *r*-Säure mit wechselnder Temperatur erkennen liessen.

Mandelsaures Cinchonin.

Von dem bei der Spaltung der Mandelsäure in der Mutterlauge zurückbleibenden, leichter löslichen, *l*-mandelsauren Cinchonin hat Lewkowitsch nur mit Schwierigkeiten einige Krystalle erlangt. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen Substanz indess schieden sich

¹⁾ Ueber die bekannten, dieser Schlussfolgerung zu Grunde liegenden theoretischen Erwägungen siehe u. A. ausführliche Zusammenstellung bei Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 23, 494 [1899].

in meinen Versuchen bei längerem Stehen bedeutende Mengen dieser Verbindung in gelblich gefärbten, derben, bis 1.5 cm grossen Krystallen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein waren.

Die Drehung der beiden Cinchoninsalze, gelöst in Hesse'scher Flüssigkeit (1 Vol. Alkohol, 2 Vol. Chloroform) betrug:

	Gramme in 100ccm Lösung	α_D für 2 dem	$[\alpha]_D^{20}$
<i>d</i> -mandelsaures Cinchonin	2.430	7.43	+ 152.4
<i>l</i> -mandelsaures Cinchonin	2.335	4.30	+ 92.1

Das *l*-mandelsaure Cinchonin zeigt, im Gegensatz zu dem *d*-Salze, von welchem trotz mannigfacher Versuche messbare Krystalle nicht zu erlangen waren, wohl entwickelte Flächen. Eine Untersuchung der Krystalle hat Hr. Conrad Täuber im mineralogischen Institut der Universität Breslau auszuführen die Freundlichkeit gehabt.

Linksmandelsaures Cinchonin.

»Krystallsystem: Rhombisch-hemiëdrisch. $a:b:c = 0.7123:1:1.8252$.

Beobachtete Formen: (001) oP, (120) ∞ P2, (102) $\frac{1}{2}$ P ∞ , ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) P, ($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$) $\frac{1}{2}$ P2.

	berechnet	beobachtet		berechnet	beobachtet
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	144° 44'	144° 44'	($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	117° 49'	—
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$):(001)	—	*72° 22'	($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	101° 57'	—
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$):(111)	78° 10'	78° 5'	($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	101° 23'	101° 23'
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$):(100)	39° 5'	—	(102):(001)	52° 2'	52° 15'
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	—	*112° 52'	(102):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	37° 2'	36° 59'
($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$):(010)	56° 26'	—	(102):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	64° 49'	64° 30' ca.
($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$)	96° 14'	96° 20'	(102):($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$)	41° 35'	41° ca.
($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):(001)	48° 7'	48° 10'	(102):($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$)	94° 13'	—
($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$)	129° 21'	—	(120):(010)	35° 4'	—
($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):(100)	64° 40.5'	—	(120):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	89° 37'	89° 38'
($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$)	104° 55'	—	(120):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	26° 2'	26° ca.
($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):(010)	52° 27.5'	—	(120):($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$)	75° 21'	75° 44'
($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	29° 23'	29° ca.	(120):($\bar{1}\bar{2}\bar{4}$)	41° 53'	—
			(120):(102)	63° 4'	63° 0'

Die Krystalle zeigten stets eine typisch-hemiëdrische Ausbildung, indem sowohl (111) als auch (124) immer nur als linke Sphenoïde ausgebildet waren; (111) bei allen Krystallen herrschend mit gewöhnlich nur untergeordneter Basis, nur einige Krystalle durch grössere Ausdehnung der Basis tafelig. (124) stets nur untergeordnet; (120) und (102) nicht immer und nur mit unvollzähligen Flächen beobachtbar. Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis. Ebene der optischen Axen das Brachypinakoïd (010), 1. Mittellinie c. Scheinbarer Winkel der optischen Axen in Oel ($n_D = 1.4993$) im Mittel 91° 22'. Wahrer optischer Axenwinkel für Na-Licht $2V' \leq 83° 6'$ ($n_D = 1.6172$). \llcorner

Ergänzungsweise bestimmte ich dann noch, da die Spaltung der Mandelsäure in letzter Instanz auf den Unterschieden der Löslichkeit der Cinchoninsalze beruht, diese letztere für mehrere Temperaturen. Eine Uebersättigung der Lösung, wozu beide Cinchoninsalze neigen, wurde durch sechsständiges, sehr starkes Schütteln der Probekolben innerhalb eines Wasserbades möglichst ausgeschlossen.

t	<i>d</i> -mandelsaures Cinchonin			<i>l</i> -mandelsaures Cinchonin		
	P	S	S _M	P	S	S _M
2.8°	—	—	—	1.838	1.874	0.0757
4.0°	0.801	0.807	0.0326	—	—	—
21.6°	1.071	1.082	0.0437	2.015	2.052	0.0828
42.4°	2.068	2.112	0.0852	2.561	2.627	0.1060

Die Löslichkeitscurve des *d*-Salzes steigt rascher an, als die der *l*-Verbindung, bei höherer Temperatur nähern sich also beide Löslichkeiten. Hierin findet die oben gegebene Spaltungsvorschrift, bei 6–8° auskrystallisiren zu lassen, ihre Begründung. Weiteres Abkühlen, bis gegen 0°, erwies sich wieder unvortheilhaft, weil sich dann stärker verunreinigte Abscheidungen, vielleicht eine halbracemische Verbindung, einzustellen pflegten.

Ein Theil der vorstehend beschriebenen Versuche ist ausgeführt im II. chemischen Institut der Universität Berlin.

Bonn, chemisches Institut der Universität.

378. P. Jannasch und A. Rathjen:

Ueber die Einwirkung von Aether und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Aethylphenole.

Vor einiger Zeit gelang es dem Einen von uns zusammen mit A. Bartel's¹⁾, durch einfaches Erhitzen von Benzol, Aether und Aluminiumchlorid in offenen Gefässen grosse Mengen von Hexaäthylbenzol zu gewinnen. Lässt man unter ähnlichen Reactionsbedingungen²⁾ gewöhnlichen Aether auf Phenol einwirken, so erhält man die äthylirten Phenole und zwar ebenfalls in reichlichen Ausbeuten. —

¹⁾ Diese Berichte 31, 1716.

²⁾ Eine genaue Beschreibung der Mengen- und Versuchs-Verhältnisse behalten wir uns für eine demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung vor.