

Substanz als Aminophenyl-indolpikrat, der Rest als Diamino-tolanpikrat gewonnen. Die Trennung der charakteristischen Pikrate ist hier leichter als die der freien Amine, welche unter einander gleiche Schmelzpunkte besitzen.

o,o'-Diamino-stilben-Dipikrat. Beim Zusammengeben der Lösungen von *o,o'-Diaminostilben* und *Pikrinsäure* in Eisessig oder Alkohol krystallisiert es sofort in braunen schwer löslichen Krystallchen vom Zersetzungspunkt etwa 209° aus; die größeren Krystalle zeigen einen violetten Oberflächenschimmer.

20.310 mg Sbst.: 34.570 mg CO₂, 5.380 mg H₂O. — 4.640 mg Sbst.: 0.64 ccm N (19.5°, 715 mm). — 0.1273 g Sbst.: 18.1 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₄H₁₄N₂, 2C₆H₃O₂N₃ (668). Ber. C 46.71, H 3.02, N 16.78.

Gef. » 46.42, » 2.96, » 17.39, 16.66.

Beim Kochen von *o,o'-Diaminostilben* mit *Pikrinsäure* in Alkohol war nach 23 Stunden das schwer lösliche Pikrat noch unverändert. Beim Kochen in Eisessig blieb zunächst ein Teil des Pikratis suspendiert, ging aber innerhalb einer Stunde mit brauner Farbe klar in Lösung. Es wurde in Ammoniakwasser gegossen; der ausgeschiedene Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt ca. 260°. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln wurden teils Harze, teils ein amorphes helles Pulver vom Zersetzungspunkt 260—270° erhalten.

Straßburg i. E., 1. März 1917.

128. C. N. Riiber und E. Berner: Die Spaltung der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 122° in ihre optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 18. April 1917.)

Vor zwei Jahren hat der eine von uns mitgeteilt, wie man die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° in ihre Komponenten mittels Morphins spalten kann¹⁾.

Die raumisomere, bei 122°²⁾ schmelzende Phenylglycerinsäure behaupten Plöchl und Mayer³⁾ schon vor 20 Jahren gespalten zu haben.

Bei unserer Wiederholung dieser Versuche sind wir zu dem überraschenden Ergebnis gekommen, daß diese Annahme auf einer Täuschung beruhen muß. Die wahren aktiven Komponenten der Säure

1) B. 48, 823 [1915].

2) Dieser Schmelzpunkt, 122°, dürfte richtiger sein, als der in der Literatur früher angegebene, 121°.

3) B. 30, 1608 [1897].

122° schmelzen bei 95°, also niedriger als die racemische Säure, während Plöchl und Mayer 167° angeben. Daß die Sache sich wirklich so verhält, geht unzweideutig daraus hervor, daß unsere Komponenten sich durch einfaches Mischen der Lösungen zu der krystallographisch identifizierten, bei 122° schmelzenden racemischen Säure wieder vereinen lassen, während Plöchl und Mayer l. c. mitteilen, daß sie ihre Komponenten in keiner Weise wieder vereinen konnten. Wahrscheinlich haben während ihrer Arbeit Umlagerungen der labilen Säure stattgefunden, so daß die unreinen Komponenten der Säure 141° herausgekommen sind, wie auch uns gelegentlich passiert ist.

Die wahren Komponenten der Säure 122° haben ein spezifisches Drehungsvermögen (in Wasser) von $[\alpha]_D^{20} = 26.1^\circ$, also bedeutend niedriger als dasjenige der Säure 141°, nämlich 39.6°.

Während die Phenylglycerinsäure 141° ein pseudoracemisches Konglomerat darstellt, ist die Säure 122° eine wahre racemische Verbindung.

Dieses geht sowohl aus den physikalischen, wie aus den krystallographischen Verhältnissen hervor.

Wird nämlich eine (ätherische) Lösung, die mit racemischer Säure gesättigt ist, mit *l*-Säure geschüttelt, so lösen sich reichliche Mengen davon auf, und die so erhaltene Lösung zeigt starke Linksdrehung. Bei der Säure 141° wird dagegen nichts gelöst, und die Lösung bleibt inaktiv.

Im Gegensatz zu der Säure 141° und ihrer Komponenten sind die Komponenten der Säure 122° leichter löslich, als die racemische (höher schmelzende) Säure.

Die Säure 122° und ihre Komponenten sind von dem einen von uns, E. Berner, krystallographisch eingehend untersucht. Da seine Ergebnisse in der nächsten Zeit in einer krystallographischen Zeitschrift veröffentlicht werden, wird hier nur ein ganz kurzes Resumé mitgeteilt.

Da die Säure 122° sowie ihre Komponenten schlecht krystallisieren, gibt es Schwierigkeiten, für die krystallographische Untersuchung brauchbare Krystalle herzustellen.

Bei der racemischen Säure liegt ein sehr interessanter, früher nicht beobachteter Fall vor. Diese echt racemische Säure krystallisiert nämlich in der monoklin-sphenoidischen Klasse und tritt in Übereinstimmung mit der Symmetrie dieser Klasse in zwei enantiomorphen Formen auf. Diese Formen zeigen denselben Schmelzpunkt, wie derjenige ihrer Mischung und sind in gelöstem Zustand völlig inaktiv.

Die mittels einer Mischung von Alkohol und Benzol auf der Fläche a {100} erhaltenen Ätzfiguren zeigen deutlich die Enantiomorphie der beiden

Formen. Das Achsenverhältnis ist $a:b:c = 2.5605:1:1.7251$; $\beta = 101^\circ 27'$. Die auftretenden Formen sind: häufig $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{\bar{1}01\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$, $o\{111\}$, selten $\{102\}$.

Die Krystalle sind meist nach der Kante $a:r$ verlängert. Spaltbarkeit sehr gut nach $a\{100\}$, gut nach $c\{001\}$. Ebene der optischen Achsen ist (010) . $2E = \text{ca. } 46^\circ$. Das spezifische Gewicht der beiden Formen ist 1.370.

Die rechtsdrehende Phenylglycerinsäure vom Schmp. 95° krystallisiert in der monoklin-sphenoidischen Klasse. Das Achsenverhältnis ist $a:b:c = 2.5408:1:2.2216$; $\beta = 90^\circ 40'$. Die auftretenden Formen sind $a\{100\}$, $r\{101\}$, $\varrho\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$, $\mu\{\bar{1}\bar{1}0\}$, $c\{001\}$. Selten treten hemiedrische Flächen auf; sie sind aber nicht messbar. Spaltbarkeit wenig gut nach $m\{110\}$ und $c\{001\}$. Ebene der optischen Achsen ist (010) . $2E = \text{ca. } 94^\circ$. Spezifisches Gewicht = 1.419.

Experimentelles.

Die Phenyl-glycerinsäure 122° wurde durch Verseifen des Dibenzoyl-phenyl-glycerinsäure-esters mit alkoholischer Kalilauge in den Hauptzügen in derselben Weise dargestellt, wie sie Anschütz und Kinney¹⁾ schon beschrieben haben.

Spaltung der Phenyl-glycerinsäure 122° in ihre Komponenten. 4.0 g racemische Säure und 7.34 g (1 Mol.) Strychnin wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach 12 Stunden wurde das ausgeschiedene Strychninsalz der *d*-Säure abgenutscht, während das Strychninsalz der *l*-Säure in der Mutterlauge enthalten ist. Das getrocknete Salz (5.4 g) wurde mittels 30 ccm 2-n. Schwefelsäure (ohne Erwärmung) gespalten. Nachdem das ausgeschiedene Strychninsulfat abfiltriert war, wurde das Filtrat kräftig mit dem 30-fachen Volumen reinen Äthers in mehreren Portionen ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers wurden 1.55 g rohe *d*-Säure ($[\alpha]_D^{20}$ etwa 21°) erhalten. Sie wurden in 12 ccm reinem Methylal gelöst und der Lösung noch 12 ccm reinen Benzols zugesetzt. Diese Lösung wurde im Vakuumexsiccator bei etwa 200 mm Druck über Vaselinöl gestellt. Nach einigen Stunden wurde mit ein wenig krystallisierter *d*-Säure, die zufällig auskrystallisierte, infiziert. Nun schieden sich allmählich schön ausgebildete Krystalle als Nadeln, Tafeln oder Prismen aus. Zwei unabhängige Versuche ergaben $[\alpha]_D^{20} = 26.11^\circ$ und 26.05° . Schmp. 95° . Eine erneute Behandlung der so gewonnenen *d*-Säure ergab $[\alpha]_D^{20} = 26.11^\circ$.

Die oben erwähnte alkoholische Mutterlauge, welche das Strychninsalz der *l*-Säure enthielt, wurde im Vakuumexsiccator eingetrocknet, das Salz aus Wasser umkrystallisiert (5.0 g), und in ähnlicher Weise behandelt, wie oben für die *d*-Säure beschrieben. Erhalten wurden 1.53 g rohe *l*-Säure ($[\alpha]_D^{20}$ etwa 20°). Diese Säure ist offenbar mit kleinen Mengen einer schwer zu entfernenden Substanz verunreinigt, so daß es nicht gelang, die *l*-Säure ganz rein

¹⁾ B. 12, 539 [1879].

und schön krystallisiert zu erhalten. Sie wurde in zusammengefilterten Krystallfäden erhalten. Höchstes beobachtetes Drehungsvermögen 25.6° . Schmp. $97\text{--}98^{\circ}$.

Physikalische Untersuchungen der racemischen Säure und ihrer Komponenten.

Drehungsvermögen der *d*-Säure in Wasser. 0.08815 g *d*-Säure in 2.6849 g Wasser zeigten bei 20° eine Drehung von $+1.730^{\circ}$ im 20-cm-Rohr mit D-Licht ($\lambda = 589 \mu\mu$), $p = 3.276 \%$, $d_{4 \text{ vac.}}^{20} = 1.0092$.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.730 \times 2.6849}{2 \times 0.08815 \times 1.0092} = +26.11^{\circ}.$$

Für die C-Linie ($\lambda = 656 \mu\mu$) wurde gefunden $+20.19^{\circ}$, für die E-Linie ($\lambda = 527 \mu\mu$) $+34.48^{\circ}$.

Diese Beobachtungen lassen sich in sehr befriedigender Weise durch die Boltzmannsche Dispersionsformel

$$[\alpha]_D = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

ausdrücken, wenn man $A = 7.068 \cdot 10^6$ und $B = 0.6925 \cdot 10^{12}$ setzt:

$$[\alpha]_C^{20} \text{ Ber. } +20.18^{\circ}. \text{ Gef. } +20.19^{\circ}.$$

$$[\alpha]_D^{20} \quad \gg \quad +26.12^{\circ}. \quad \gg \quad +26.11^{\circ}.$$

$$[\alpha]_E^{20} \quad \gg \quad +34.43^{\circ}. \quad \gg \quad +34.48^{\circ}.$$

Im Gegensatz zu den Komponenten der Säure 141° nimmt das Drehungsvermögen mit steigender Temperatur zu und mit steigender Verdünnung ab. Für $p = 1.27 \%$ wurde für wäßrige Lösung gefunden $[\alpha]_D^{20} = +21.97^{\circ}$.

In Alkohol von 97.0% Stärke war das Drehungsvermögen ($p = 6.02 \%$)

$$[\alpha]_D^{20} = +21.15^{\circ}.$$

In reinem Aceton wurde für $p = 7.64 \%$ gefunden

$$[\alpha]_D^{20} = 27.49^{\circ}.$$

Löslichkeit der Säuren in absolutem Äther.

100 g Äther lösten bei 20° 2.78 g racemische Säure, 122°

$100 \gg \gg \gg \gg 9.02 \gg d\text{-Säure}, 95^{\circ}$.

Zum Vergleich werden hier die entsprechenden Werte der Säure 141° und ihrer Komponenten angegeben:

100 g Äther lösten bei 20° 1.08 g inaktive Säure 141°

$100 \gg \gg \gg \gg 0.48 \gg l\text{-Säure } 164^{\circ}$

$100 \gg \gg \gg \gg 0.50 \gg d\text{-Säure } 164^{\circ}$.

Beziehung von Stärke und spezifischem Gewicht:

eine wäßrige Lösung mit 3.00% racemischer

Säure hat das spezifische Gewicht $d_{20 \text{ vac.}}^{20} = 1.00844$

eine ähnliche Lösung mit 3.00% *d*-Säure $= 1.00846$.

Die Differenz entspricht etwa der Fehlergrenze der Bestimmung.

Für die Säure 141° und ihre Komponenten beträgt der entsprechende Wert 1.00874.

Die Schmelzpunktskurve zwischen der racemischen Säure 122° und ihrer *d*-Komponente geht in den Hauptzügen aus folgenden Zahlen hervor, welche die Temperatur angeben, bei welcher die letzten Krystalle der Mischungen schmelzen:

100 % racemische Säure	0 % <i>d</i> -Säure	122°
75 » » »	25 » »	118°
50 » » »	50 » »	104°
25 » » »	75 » »	91°
5 » » »	95 » »	90°
0 » » »	100 » »	95°

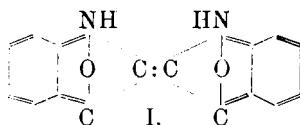
Was den Energieinhalt der isomeren Säuren betrifft, so hat es sich durch mehrere Versuche mit der calorimetrischen Bombe herausgestellt, daß die Säure 122° eine größere Verbrennungswärme besitzt, als die Säure 141°, und zwar beträgt der Unterschied etwa 9 Kilogramm-Kalorien pro Gramm-Molekül.

Wenn man die optisch-aktiven Phenyl-glycerinsäuren mit Bromwasserstoff behandelt, so wird das β -Hydroxyl gegen Brom ausgetauscht. Über die so erhaltenen optisch-aktiven Phenyl- β -brom- α -oxy-propionsäuren werden wir in der nächsten Zeit Näheres mitteilen.

129. J. Lifschitz und Heinrich Lourié: Über den Indigo-Chromophor.

(Eingegangen am 25. April 1917.)

Im Anschluß an seine schönen Arbeiten in der Indigoreihe hat kürzlich M. Claasz auch die Frage nach dem Indigo-Chromophor eingehend diskutiert¹⁾ und darauf hingewiesen, daß derselbe sicher nicht in dem konjugierten System .C(:O).C:C.C(:O). zu suchen sein dürfte. Claasz schlägt vielmehr für Indigoblau die Formel I vor, deren *o*-chinoide Struktur die Lichtabsorption dieses Farbstoffes erklären soll²⁾:



¹⁾ B. 49, 2079 [1916].

²⁾ Es sei bemerkt, daß Betainbildung, soweit bekannt, hypsochrom und farbschwächend wirkt (vergl. H. Ley und M. Ulrich, B. 42, 3440 [1909]) und fünfwertiger Stickstoff keine Auxochromfunktion entfaltet.