Und endlich muss man, wie in einer der nächsten Abhandlungen gezeigt wird, auf Grund der Bildung von Phenylacetylphenylalanin aus Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak annehmen, dass auch der Complex

einer Umwandlung fähig ist in

analog der von mir früher beobachteten Umwandlung der Gruppe

Ueber die zwei stereoisomeren Diphenyloxäthylaminbasen;

von *Emil Erlenmeyer jun.*

In der vorstehenden Abhandlung habe ich die Beziehungen, welche zwischen der Condensation von Benzaldehyd und acidirten Glycocollabkömmlingen und der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll in alkalischer Lösung statthaben, klargelegt. Neben der Bildung der Amidosäure findet bei letzterer Reaction noch ein anormaler Vorgang statt, welcher zu Körpern mit der Atomverkettung

führt.

Es ist mir nicht nur gelungen, die Constitution dieser Körper festzustellen, sondern auch den merkwürdigen Reactions-

verlauf bei ihrer Bildung klarzulegen. Ich kann daher im Folgenden die Constitution der einzelnen Körper als bekannt voraussetzen und mich beschränken auf die Beschreibung der Reactionsbedingungen und der dabei auftretenden Körper und die Mittheilung der Analysen.

I. Isodiphenyloxäthylamin.

1. Ueber die Bildung der Benzylidenverbindung des Isodiphenyloxäthylamins bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocol.

Die ersten Beobachtungen über diese Reaction reichen schon ziemlich weit zurück. Seit jener Zeit habe ich die Reaction theils in gleichen, theils in verschiedenen Mischungsverhältnissen etwa 40—50 mal wiederholt und dabei die folgenden Erfahrungen gemacht:

Arbeitet man genau nach der in meiner früheren Abhandlung angegebenen Vorschrift, indem man 37 g Glycocol, 200 ccm Wasser, 106 g Benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und 50 g festes Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser gelöst mischt, so erhält man zunächst eine Emulsion; aber schon nach kurzem Schütteln oder Umrühren tritt klare Lösung ein, aus der bereits nach noch nicht einer Stunde das früher beschriebene Natriumsalz sich auszuscheiden beginnt. Nach wenigen Stunden ist, wie loc. cit. erwähnt, das Reactionsgemisch erstarrt, so dass man das Gefäß umkehren kann. Nach ein bis zwei Tagen unternahm ich gewöhnlich die Verarbeitung. Die Reaktionsmasse ist alsdann so fest, dass man nur mit Mühe einen Glasstab hineindrücken kann. Bei derartiger Beschaffenheit lässt sich das Reactionsproduct natürlich nur durch Pressen von der Mutterlauge befreien. Der Pressrückstand wurde getrocknet und wog weit über 100 g. Durch Ausziehen mit heissem Alkohol erhielt ich daraus circa 10 g der Benzylidenverbindung von der Formel

während der alkoholunlösliche Theil das früher beschriebene Natriumsalz

vorstellt.

Die ausgepresste, braun gefärbte Mutterlauge liess ich in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase stehen. Bereits am nächsten Tage war ein ansehnlicher Niederschlag, oft in schönen Nadeln krystallisirt, vorhanden, der kaum mehr wasserlösliche Substanz enthielt. Man filtrirt denselben ab und lässt aufs Neue stehen. Nach einiger Zeit hat sich wieder ein Niederschlag der Benzylidenverbindung abgeschieden u. s. f. Ich hatte so eine Mutterlauge seit December 1894 stehen gelassen und konnte August 1895 noch eine Menge von über 1 g der Benzylidenverbindung absaugen, nachdem ich vorher etwa 10 bis 15 mal je zwischen 1 und 2 g dieser Substanz gewonnen hatte.

Trotzdem also bei diesem Versuche die Mengenverhältnisse von Benzaldehyd und Glycocoll so gewählt waren, dass auf zwei Molekulargewichte des ersteren ein Molekulargewicht des letzteren traf, waren im Ganzen doch sehr erhebliche Mengen der Benzylidenverbindung entstanden, die auf Grund ihrer Constitution drei Molekulargewichte Benzaldehyd auf ein Molekulargewicht Glycocoll zu ihrer Bildung bedarf.

Der Umstand, dass die Benzylidenverbindung im Laufe der Zeit in so erheblicher Menge aus den Mutterlaugen des Natriumsalzes sich abscheidet, die doch jedenfalls eine ziemlich grosse Menge des Natriumsalzes gelöst enthalten, legte den Gedanken nahe, dass zwischen dem Natriumsalz und der Benzylidenverbindung ein genetischer Zusammenhang bestehe und zwar derart, dass aus dem Natriumsalze durch die Einwirkung des noch in Lösung vorhandenen Benzaldehyds die Benzylidenverbindung entsteht.

War diese Ansicht richtig, so durfte man erwarten, das anfänglich gebildete Natriumsalz durch Einwirkung von einem weiteren Molekül Benzaldehyd in alkalischer Lösung in die

Benzylidenverbindung überzuführen. In der That gelingt es ohne Schwierigkeit, diese Reaction zu bewerkstelligen, wenn auch der Uebergang der einen Verbindung in die andere ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt.

Ferner machte ich die Beobachtung, dass auch fertiges Natriumsalz allein ohne Zusatz von Benzaldehyd mit verdünnt alkoholischer Natronlauge stehen gelassen in die Benzylidenverbindung übergeht. Da das Natriumsalz nur zwei Moleküle, die Benzylidenverbindung dagegen drei Moleküle Benzaldehyd auf ein Molekül Glycocolle enthält, muss zur Bildung der letzteren Substanz ein Theil der ersteren zerstört worden sein und den nöthigen Benzaldehyd hergegeben haben.

Ein Reaktionsgemisch, welches zwei Moleküle Benzaldehyd auf ein Molekül Glycocolle enthielt, erstarrte zunächst zu einem harten Kuchen, der aber bereits nach acht Tagen anfang weicher zu werden, und nach sechs Monaten war eine Scheidung eingetreten in einen schönen krystallinischen Niederschlag und darüber stehende Mutterlauge. Der Niederschlag war nichts anderes als Benzylidenverbindung und sein Gewicht stimmte fast genau auf die verwendete Menge Benzaldehyd, das heisst, aus 106 g Benzaldehyd waren gegen 100 g der Benzylidenverbindung ausgeschieden; die Berechnung verlangt genau 100 g. Somit war aller Benzaldehyd zur Bildung der Benzylidenverbindung gebraucht worden. Da aber vorher das Natriumsalz vorhanden war, so musste man annehmen, dass zwei Drittel desselben bis zum Glycocolle zurück abgebaut worden war und dass man bei Zusatz von Benzaldehyd zu der Mutterlauge auf Neue die Bildung von Benzylidenverbindung würde beobachten können. Der Versuch bestätigte diese Annahme vollständig, doch blieb die Menge der gebildeten Benzylidenverbindung etwas hinter der theoretisch geforderten zurück.

Diese beiden letzten Versuche sind von besonderem Interesse und zeigen uns, dass nicht das Natriumsalz als solches bei der Bildung der Benzylidenverbindung in Verwendung kommt, sondern nur seine Bestandtheile Benzaldehyd und Glycocolle.

Wie schon früher erwähnt, kann man ja das Natriumsalz mit Natronlauge in der Wärme vollständig zersetzen. Diese Zersetzung nebst der oben angenommenen Umlagerung muss aber bereits in der Kälte, wenn auch langsam, vor sich gehen. Der Uebergang dürfte daher wie folgt zu formuliren sein:

Die gebildete Benzylidenverbindung erweist sich sogar gegen Natronlauge in der Wärme beständig.

Hierdurch erscheint der reactionelle Zusammenhang zwischen Natriumsalz und der Benzylidenverbindung verständlich.

Es handelte sich nun weiter darum, die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Benzylidenverbindung auszuprobiren.

Gleichviel wie man die Gewichtsverhältnisse von Benzaldehyd zu Glycocoll variirt, ob man zwei Molekulargewichte oder drei Molekulargewichte Benzaldehyd auf ein Molekulargewicht Glycocoll anwendet, immer erstarrt das Reaktionsgemisch zu dem harten Kuchen des Natriumsalzes und zwar bereits nach kurzer Zeit. Die Bildung dieses Körpers geht also offenbar sehr schnell und leicht von statten, während die Bildung der Benzylidenverbindung sehr träge verläuft und bei gewöhnlicher Temperatur Zeiträume von vielen Monaten bis zu einem Jahr bedarf. Mein Bestreben ging nun dahin, einerseits die Geschwindigkeit der Reaction, welche zur Bildung der Benzylidenverbindung führt, zu erhöhen, und andererseits die Bildung und Ausscheidung des Natriumsalzes wenn möglich zu unterdrücken. Eine Temperatursteigerung bei der Reaction oder fortwährender Luftzutritt konnten den Vorgang der Bildung der Benzylidenverbindung beeinflussen und endlich war es auch nicht ausgeschlossen, dass die Belichtung eine Rolle bei der Reaction spielte. Erhitzt man das Gemisch von drei Molekulargewichten Benzaldehyd und einem Molekulargewicht Glycocoll mit der nöthigen Menge Natronlauge und Alkohol auf dem Wasserbade, so findet neben der Bildung der Benzylidenverbindung eine Zersetzung statt, indem einerseits die Reactionsflüssigkeit sich sehr dunkel färbt und andererseits der destillirende Alkohol Ammoniak enthält. Die Menge der aus 3,7 g Glycocoll erhaltenen Benzylidenverbindung war nach einigen Stunden allerdings etwas grösser, als die in derselben Zeit beim Stehen in der Kälte gebildete Substanz, statt 3,7 g 4 g. Die Abscheidung des Natriumsalzes war bei diesem Versuche unterdrückt worden. Ein wesentlicher Effect war aber auf diese Weise nicht erreicht.

Dass der Sauerstoff der Luft keine Rolle bei der Reaction spielt, liess sich durch vergleichende Versuche in offenen und geschlossenen Gefässen nachweisen.

War aber endlich das Licht von Einfluss bei der Reaction, so durfte man erwarten, die Reaction durch directe Belichtung befördern zu können.

Wie der erste Versuch zeigte, ist der Effect der directen Belichtung ein überraschender: 3,7 g Glycocoll wurden in 20 ccm Wasser eingebracht, dazu 15,3 g Benzaldehyd und 8 g Natronhydrat in 20 ccm Wasser gesetzt. Während bis hierher eine besondere Veränderung, etwa in der Farbe, nicht zu beobachten ist, tritt sofort eine intensive Dunkelgelb- bis Braunfärbung ein beim Zusatz von Alkohol, von welchem ich bei obigen Mengenverhältnissen stets 15 ccm zusetzte. Rührt man ordentlich um, so ist nach kürzester Zeit vollkommene Lösung eingetreten unter gleichzeitiger Erwärmung bis gegen 40°. Diese Lösung stellte ich nun ins directe Sonnenlicht. Bereits nach wenigen Stunden, nach der Stärke der Belichtung verschieden, war die Lösung von den schönsten Nadeln erfüllt und erstarrte schliesslich ganz zum Krystallbrei, ohne dass man ausgeschiedenes Natriumsalz hätte beobachten können.

Die Krystalle wurden jedesmal abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen. Die Mutterlauge aufs Neue belichtet, gab eine neue Ausscheidung, allerdings in erheblicher Menge erst nach einigen Tagen. Hiervon wieder abgesaugt und die Lösung weiter belichtet, ergab endlich eine dritte Ausscheidung. Die Ausscheidung geht zwar noch weiter, ist aber auch nach vielen Tagen sehr gering. Die folgenden Ausscheidungen wurden innerhalb acht Tagen gesammelt. Die Mengenverhältnisse bei diesen drei Versuchen waren 3,7 g Glycocoll und 15 g Benzaldehyd.

<i>Erster Versuch:</i>	Erste und zweite Ausscheidung	8,7 g
	Dritte „	<u>1,2 g</u>
		9,9 g

<i>Zweiter Versuch:</i>	Erste Ausscheidung	3,8 g
	Zweite „	4,7 g
	Dritte „	<u>1,3 g</u>
		9,8 g

<i>Dritter Versuch:</i>	Erste Ausscheidung	7,8 g
	Zweite „	1,9 g
	Dritte „	<u>1,5 g</u>
		11,2 g

Die theoretisch mögliche Menge ist 15 g. Auf diese Weise entstehen also bis zu 75 pC. der theoretischen Menge, während vorher in derselben Zeit nur 20 pC. erhalten werden konnten. Wenn diese Versuche auch den Glauben erwecken konnten, dass das Sonnenlicht die Hauptrolle bei der Reaction spiele, so durfte doch die Möglichkeit nicht ausser Acht gelassen werden, dass gerade die durch die Belichtung erzeugte Temperaturerhöhung die günstigste sei für die Beschleunigung der Reaction und das Licht entweder von gar keinem oder doch nur untergeordnetem Einfluss auf dieselbe sei. Diese Möglichkeit war um so weniger von der Hand zu weisen, da ich doch beim Arbeiten auf dem kochenden Wasserbade in kurzer Zeit stets mehr von dem natriumfreien Körper erhielt, als in derselben Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, freilich aber unter gleichzeitig stattfindender, tiefer greifender Zersetzung, welche bei dem Arbeiten in der Sonne nicht zu beobachten war.

Um hierüber Klarheit zu erhalten, stellte ich daher noch die drei folgenden Versuche an: In drei gleich grosse Gefässe wurden je 3,7 g fein gepulvertes Glycocoll gebracht und dazu 20 ccm Wasser, 15,3 g Benzaldehyd, 8 g Natriumhydrat, in 20 ccm Wasser gelöst, und 20 ccm Alkohol gegeben. Nach etwa einer Minute war alles gelöst und die Lösungen zeigten dieselbe Farbe und Temperatur. Die eine Lösung blieb zehn Stunden in der Sonne stehen, während die zweite genau dieselbe Zeit im Dunkeln stand, und die dritte Lösung endlich wurde in einem Wasserbade, möglichst vor Licht geschützt, während fünf Stunden bei einer Temperatur bis 55° gehalten.

Das Ergebniss dieser Versuche war das folgende: Lösung I und III zeigten dasselbe Bild. In beiden hatten sich bis zur breiigen Consistenz schöne Nadeln des natriumfreien Körpers abgeschieden. Auch die Farbe der Lösungen war dieselbe. Lösung II dagegen hatte sich in einen festen Kuchen verwandelt, der die Eigenthümlichkeit des Natriumsalzes zeigte.

Bei allen drei Versuchen bestimmte ich nun die Menge des natriumfreien Körpers durch Absaugen und Auswaschen des

Niederschlag mit Wasser bis zur neutralen Reaction und danach mit wenig kaltem Alkohol.

Lösung I ergab 3,7 g, Lösung II 1,5 g und Lösung III 3 g des natriumfreien Productes.

Hieraus ergibt sich, dass die Reaction wohl in erster Linie durch Temperaturerhöhung befördert wird und zwar scheint die günstigste Reactionstemperatur um 50° zu liegen.

Dass die Reaction bei den drei letzten Versuchen nach den angegebenen Zeiten noch nicht beendet war, braucht nach dem Vorhergehenden nicht hinzugefügt zu werden; es schieden die Mutterlaugen bereits nach kurzer Zeit neue Mengen des Körpers ab.

Soweit über den merkwürdigen Process der Bildung der Benzylidenverbindung. Daraus, dass dieselbe bis zu 75 pC. der Theorie entsteht, geht mit Sicherheit hervor, dass das Glycocoll den Stickstoff für die Verbindung liefert und nicht etwa stickstoffhaltige Verunreinigungen desselben die Urheber der Reaction sind.

2. Untersuchung der Benzylidenverbindung des Isodiphenyloxäthylamins,

Die durch die Belichtung oder gelinde Erwärmung erzeugten Ausscheidungen werden abgesaugt und stellen nach dem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung aller Natrium enthaltenden Substanzen und mit Alkohol zur Entfernung der gelben Färbung und der Benzylidenverbindung der isomeren Base den Körper in fast reiner Form vor. Wie aus der Behandlung desselben hervorgeht, ist er unlöslich in Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol, desgleichen auch in Aether und Ligroin, ziemlich löslich in heissem Alkohol und leicht löslich in Aceton. Aus heissem Alkohol scheidet er sich in centrisch gruppirten Nadeln ab, die den Schmelzp. 134° zeigen. Seine alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Gegen Alkalien ist der

Körper auch in der Hitze beständig, während durch Mineralsäuren in der Kälte langsam, schneller in der Hitze, Zersetzung unter Bildung von Benzaldehyd stattfindet.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

- I. 0,3684 g gaben 1,1287 CO₂ und 0,2195 H₂O.
 II. 0,2015 g „ 0,6169 CO₂ „ 0,1184 H₂O.
 III. 0,1839 g „ 0,5657 CO₂ „ 0,1004 H₂O.
 IV. 0,2925 g „ 11,8 ccm feuchtes Stickgas bei 7,5° und 761 mm Druck.
 V. 0,2302 g gaben 10,5 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.
 VI. 0,3106 g gaben 13,2 ccm feuchtes Stickgas bei 20,5° und 754 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₉ NO	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	83,62	83,59	83,49	83,91	—	—	—
H	6,31	6,60	6,53	6,70	—	—	—
N	4,65	—	—	—	4,88	4,68	4,81

Ueber die krystallographische Untersuchung theilte mir Herr Dr. Bruhns Folgendes gütigst mit.

„Krystallsystem: Monoklin * ¹⁾).

$$a : b : c = 2,22905 : 1 : 2,1187; \beta = 82^{\circ} 8'.$$

Beobachtete Formen:

0P (001); + P ∞ (101̄); — P ∞ (101); ∞ P ∞ (100);
 P ∞ (011); ∞ P ∞ (010).

Fig. 1.

Die Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt, 0P ist mitunter vorherrschend, manchmal sind auch ∞ P ∞ oder — P ∞

¹⁾ Die mit * bezeichneten Krystallmessungen sind bereits im Neuen Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1898, II, 53 ff. veröffentlicht.

am stärksten entwickelt. $\infty P \infty$ fehlt an den meisten Krystallen; wo es auftritt, ist es sehr schmal, sodass genaue Messungen nicht möglich waren. An grösseren Krystallen sind die Flächen meist etwas gekrümmt, und es treten an ihnen eigenthümlich gestaltete, von einer Fläche (011) ausgehende röhrenförmige Hohlräume auf (vergl. Fig. 2), die

Fig. 2.

sich nach der Mitte des Krystalls zu verjüngen, aber nicht selten den ganzen Krystall durchsetzen und stellenweise so gross sind, dass die feste Substanz nur dünne Wände bildet. Die zur Messung geeigneten Krystalle waren 1—2 mm lang und höchstens $\frac{1}{2}$ mm dick.

	Gemessen:	Berechnet:
001:100	82° 8'*	—
101:100	42° 20'*	—
001:011	64° 44'*	—
100:10 $\bar{1}$	50° 39'	50° 28'
10 $\bar{1}$:00 $\bar{1}$	47° 16'	47° 14'
101:011	70° 47'	70° 48'

Die Krystalle sind farblos bis schwach gelblich durchsichtig. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zur Symmetrieebene. Auf 101 tritt eine Axe schief aus, nach 001 hin gerichtet, die andere steht fast senkrecht auf 100. Der Charakter der Doppelberechnung ist positiv.“

Die Constitution der Benzylidenverbindung ist analog der Constitution des früher beschriebenen Natriumsalzes

Wie ich nun in dieses Salz ein Acetyl einführen konnte, gelang es mir auch, das Hydroxyl der Benzylidenverbindung mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren.

3. *Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Benzylidenverbindung.*

Die Benzylidenverbindung löst sich in der Wärme leicht in Essigsäureanhydrid auf. Da aus der Lösung nach dem Erkalten nichts ausgeschieden war, setzte ich zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids Wasser hinzu, worauf sich zunächst ein Oel abschied, das aber sehr bald fest und krystallinisch wurde. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in stark zusammengewachsenen Krystallen und schmilzt bei 117°. Bei der Analyse wurden die folgenden Resultate erhalten.

I. 0,2702 g gaben 0,7955 CO₂ und 0,1503 H₂O.

II. 0,2041 g „ 0,6040 CO₂ „ 0,1215 H₂O.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₈ NO,COCH ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	80,30	80,29	80,70
H	6,15	6,18	6,61

Zum Unterschied von der nicht acetylierten Substanz wird die Acetylverbindung erst bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt. Man hat also auch hier denselben Unterschied in der Beständigkeit zwischen acetylierter und nicht acetylierter Substanz, wie bei der dem Natriumsalz zu Grunde liegenden Säure.

4. *Zersetzung der Benzylidenverbindung durch Salzsäure in Benzaldehyd und Isodiphenyloxäthylamin.*

Die schon erwähnte Zersetzung des oben genannten Körpers unter Abspaltung von Benzaldehyd geht mit Hülfe concentrirter Salzsäure zwar schon bei niedriger Temperatur von statten, zweckmässig aber übergiesst man die Substanz mit verdünnter Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit wird die Substanz weich und der Geruch nach Benzaldehyd tritt auf. Bald ist alle feste Substanz gelöst und auf dem

Boden des Gefässes das abgeschiedene Bittermandelöl angesammelt. Man lässt nun erkalten. Sollte sich hierbei feste Substanz abscheiden, so giebt man Wasser bis zur Lösung hinzu. Die erkaltete Lösung zieht man zur Entfernung des Benzaldehyds mit Aether aus und fällt die klare Lösung mit Ammoniak. Die erste Ausscheidung ist meist ölig, wird aber sehr bald fest. Der schöne weisse Niederschlag wird nach dem Absaugen entweder nochmals in das salzsaure Salz verwandelt, dieses mit rauchender Salzsäure ausgefällt und daraus nach öfterem Umkrystallisiren aus heisser mässig concentrirter Salzsäure oder aber aus Methylalkol die reine Base abgeschieden, oder man krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus Benzol um. Ausser in Benzol ist die Base auch gut löslich in heissem Alkohol. Sehr schöne messbare Krystalle erhielt ich aus Methylalkohol. In reinem Zustande schmilzt die Base bei 129 bis 130°; sie gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

- I. 0,1948 g gaben 0,5633 CO₂ und 0,1260 H₂O.
 II. 0,1624 g „ 0,4703 CO₂ „ 0,1045 H₂O.
 III. 0,1781 g „ 0,5335 CO₂.
 IV. 0,2443 g „ 14,5 ccm feuchtes Stickgas bei 18,5° und 751 mm Druck.
 V. 0,2024 g gaben 12,5 ccm feuchtes Stickgas bei 17,5° und 752 mm Druck.
 VI. 0,2611 g gaben 15,3 ccm feuchtes Stickgas bei 8° und 749 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₅ NO	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	78,87	78,86	78,97	78,94	—	—	—
H	7,04	7,18	7,04	—	—	—	—
N	6,50	—	—	—	6,75	7,07	6,98

Die freie Base wird durch Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade in die Benzylidenverbindung zurückverwandelt.

Ueber die Krystallmessung der freien Base theilte mir Herr Dr. Bruhns Folgendes mit:

Freie Base 129—130°.

„Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 3,3339 : 1 : 2,2396; \beta = 75^\circ 15'.$$

Auf tretende Formen:

$$0P(001); \infty P\infty(100); + P(\bar{1}11); 7P(\bar{7}71); 2P\infty(021); \\ {}^{1/100}P\infty(0.1.100).$$

Tafelförmig nach 0P, mitunter nach der b-Axe verlängert; die Flächen sind häufig gekrümmt und mitunter durch vicinale

Fig. 3.

Formen ersetzt. So tritt an einem Krystall statt 0P die Form ${}^{1/100}P\infty$ deutlich entwickelt auf; auch $P^{25/26}$ liess sich neben P feststellen.

Die Messung ergab:

	Gemessen:	Berechnet:
100 : $\bar{1}11$	$99^\circ 59'*$	—
100 : 001	$75^\circ 15'*$	—
001 : 021	$77^\circ 0'*$	—
100 : 021	$86^\circ 55'$	$86^\circ 43'$
$\bar{1}11 : 021$	$17^\circ 39'$	$17^\circ 30'$
$\bar{1}11 : 02\bar{1}$	$36^\circ 48'$	$36^\circ 58'$
$\bar{1}\bar{1}1 : \bar{1}11$	$128^\circ 48'$	$128^\circ 6'$
$\bar{1}\bar{1}1 : \bar{7}71$	$21^\circ 55'$	$21^\circ 58'$
$0.1.100 : 0.\bar{1}.100$	$2^\circ 30'$	$2^\circ 28'$

Spaltbarkeit unvollkommen nach $\infty P\infty$.

Auf 001 tritt eine optische Axe schief nach vorn geneigt aus, auf 100 tritt keine Axe, dagegen eine Bisectrix aus. Die Ebene der optischen Axen ist $\parallel \infty P\infty$. Auf der Spaltfläche ($\infty P\infty$) liess sich eine Auslöschungsschiefe von circa 25° gegen

die Kante 010:001 im stumpfen Winkel β messen. Die Doppelbrechung ist positiv, geneigte Dispersion ziemlich stark, $\varrho < \nu$.

5. Salzsaures Salz der Base.

Das salzsaure Salz der Base erhält man, wie schon erwähnt, am besten durch Auflösen der Base in möglichst wenig nicht zu verdünnter Salzsäure und Zusatz von rauchender Salzsäure zu dieser Lösung. Es kann auf diese Weise in schönen Krystallen erhalten werden. In kaltem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol und besonders heissem Methylalkohol, der sich vorzüglich zu seiner Reinigung eignet. Schwerer wird es von heissem Benzol gelöst.

Die aus Wasser resp. Salzsäure erhaltenen Krystalle sind wasserfrei und schmelzen bei 211° unter Zersetzung.

Aus Methylalkohol krystallisirt das Salz in prachtvollen, über centimeterlangen, sechseitigen, dicken Tafeln, die jedoch Krystallmethylalkohol enthalten.

Die Bestimmung des Methylalkohols ergab das folgende Resultat:

0,9772 g verloren 0,1113 g bei 100° .

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{16}ONCl + CH_3OH$	
11,38	11,38

während bei der Chlorbestimmung des alkoholfreien salzsauren Salzes die folgenden Werthe ermittelt wurden:

I. 0,2137 g gaben 0,1211 AgCl.

II. 0,3824 g „ 0,2198 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$C_{14}H_{15}NO, HCl$		
Cl	14,22	13,98	14,22

Das salzsaure Salz wurde sowohl aus verdünnter Salzsäure als aus Methylalkohol in messbaren Krystallen erhalten und Herrn Dr. Bruhns zur Untersuchung übergeben. Derselbe theilte mir darüber Folgendes mit:

„Die aus Wasser oder Salzsäure erhaltenen Krystalle sind dünne, anscheinend rectanguläre Blättchen (Fig. 4).

Krystallsystem: Triklin*.

$$a : b : c = 0,60151 : 1 : 1,1631.$$

$$\alpha = 88^{\circ} 42'; \beta = 119^{\circ} 40'; \gamma = 90^{\circ} 25'.$$

Beobachtete Formen:

$$0P(001); \infty P\infty(100); \infty P\infty(010); \infty P, '(110); 'P, \infty(0\bar{1}1); \\ \frac{1}{2}, P, \infty(10\bar{2}).$$

Die Krystalle sind dünntafelförmig nach 0P. Alle übrigen Flächen sind sehr klein; nicht selten treten die drei Pina-koide allein auf, und dann erscheinen die Krystalle als recht-

Fig. 4.

eckige Täfelchen. Ausserordentlich häufig sind Zwillinge nach 0P; an ihnen sind die Einzelindividuen um die Hälfte verkürzt, so dass ein einspringender Winkel (von circa 3°) nur auf der Fläche 010 auftritt. Da die Flächen 010 bzw. $0\bar{1}0$ oft sehr klein und etwas gekrümmt sind, daher schlechte Reflexe geben, und die Winkel $001 : 100$ und $100 : 10\bar{2}$ nicht sehr verschieden sind, lässt sich in vielen Fällen nur durch die optische Untersuchung feststellen, ob Zwillinge vorliegen oder einfache Krystalle.

	Gemessen:	Berechnet:
001 : 100	$60^{\circ} 20' *$	—
001 : 010	$91^{\circ} 18' *$	—
100 : 010	$89^{\circ} 35' *$	—
010 : 110	$58^{\circ} 40' *$	—
001 : $0\bar{1}1$	$40^{\circ} 8' *$	—
001 : 110	$65^{\circ} 54'$	$65^{\circ} 44'$
100 : $10\bar{2}$	$61^{\circ} 50'$	$61^{\circ} 30'$

Spaltbarkeit parallel 010 wenig vollkommen. Auf 001 tritt eine optische Axe schief aus, nach 110 hin gerichtet. Die Ebene der optischen Axen bildet mit der Kante 001:010 einen Winkel von etwa 22° und steht fast senkrecht auf der Kante 001:110. Auf 010 beträgt die Auslöschungsschiefe gegen 010:001 circa 42° und auf 100 gegen 100:101 circa 30° .

„Die aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle sind ziemlich grosse, sechsseitige Tafeln. Vollkommene Messungen liessen sich an ihnen nicht ausführen, da die Flächen vielfach drusig oder gekrümmt erscheinen und die Krystalle an der Luft sehr rasch verwittern. Das Krystallsystem ist monoklin, die Individuen sind tafelförmig nach der Basis und meist nach der b-Axe etwas in die Länge gezogen. Ausser der Basis tritt das Orthopinakoid $\infty P_\infty (100)$ auf ($001:100 = 78^\circ 25'$) und verschiedene Pyramidenflächen, die nicht näher bestimmt werden konnten. Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene; auf 0P tritt die stumpfe Bisectrix wenig schief aus. Spaltbarkeit nach ∞P_∞ ziemlich vollkommen, nach ∞P unvollkommen.“

6. Diazotirung des Isodiphenyloxäthylamins.

Die Diazotirung wurde in der gewöhnlichen Weise mit Natriumnitrit und Salzsäure in ziemlich verdünnter Lösung unter Eiskühlung vorgenommen. Bei sehr niedriger Temperatur ist die Gasentwicklung träge, bei gewöhnlicher Temperatur lebhafter und wird schliesslich auf dem Wasserbade zu Ende gebracht. In dem Maasse, als die Zersetzung vorschreitet, scheidet sich ein Oel ab, welches sich nach dem Erkalten auf dem Boden des Gefässes ansammelt, ausserdem aber scheiden sich aus der Lösung lange, weisse Nadeln ab. Die Flüssigkeit wird mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung im Vacuum verdunstet. Sehr bald beginnt die Krystallisation; nimmt dieselbe nicht mehr zu, so kann man entweder die etwas schmierige Krystallmasse direct auf ein Saugfilter bringen und durch

Decken mit kaltem Aether von den Schmieren befreien, oder aber man löst in möglichst wenig trockenem Aether auf und versetzt mit Ligroin. Auf diese Weise erhält man eine krystallinische Ausscheidung. Zur weiteren Reinigung krystallisirte ich die Substanz öfter aus Aether um und beobachtete hierbei das Auftreten sehr auffallender hemimorph ausgebildeter Krystalle. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei $119\text{--}120^\circ$, also eben so hoch wie der des Isohydrobenzoins, welches gleichfalls aus Aether in hemimorph ausgebildeten Krystallen herauskommt. Ausser in Aether und Alkohol ist der Körper auch in Wasser löslich, in Ligroin ist er so gut wie unlöslich.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

- I. 0,1601 g gaben 0,4590 CO_2 und 0,0983 H_2O .
 II. 0,1586 g „ 0,4555 CO_2 „ 0,0974 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	78,50	78,18	78,39
H	6,54	6,90	6,60

Schmelzpunkt und Eigenschaften der Verbindung weisen auf Isohydrobenzoïn und die Analysenzahlen bestätigen die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ des Isohydrobenzoins

Durch Behandlung mit Benzoylchlorid erhielt ich aus dem Körper ein Monobenzoat, welches, wie das Monobenzoat des Isohydrobenzoins, bei 130° schmilzt, und endlich hat Herr Dr. Bruhns die Identität krystallographisch festgestellt.

Wenn auch die Bildung des Isohydrobenzoins bei dieser Reaction in den Vordergrund tritt, so darf doch nicht unerwähnt bleiben, dass ich auch einmal drei wohlausgebildete Kryställchen von der Form des Hydrobenzoins erhielt, deren Identität von Herrn Dr. Bruhns leicht durch Messung festgestellt werden konnte.

Der zum Waschen benutzte Aether hinterliess ein gelbes Oel, welches die Eigenschaften des von Zincke beschriebenen Diphenylacetaldehyds zeigte und welches bei längerem Stehen

ziemlich dickflüssig wurde. Als dann später mit Wasserdampf destillirt wurde, erhielt ich eine ziemliche Menge Benzophenon, was auf eine freiwillige Oxydation des Diphenylacetaldehyds hindeutet, die gleichfalls schon von Breuer und Zincke (diese Annalen 198, 184) beobachtet worden ist.

7. Zersetzung der Base in Benzylamin und Benzaldehyd.

Erhitzt man die freie Base auf Temperaturen etwas über ihrem Schmelzpunkt, so sieht man eine lebhafte Reaction eintreten, bei der Wasser entweicht. Hat die Reaction nachgelassen, so setzt man verdünnte Salzsäure zu. Sogleich tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf, welches sich als Oel ansammelt; mit Wasserdampf abdestillirt, lässt es sich leicht als solches erkennen. Sodann macht man die Lösung mit Natronlauge alkalisch und destillirt wieder mit Wasserdampf. Das übergehende Destillat reagirt stark alkalisch. Es wurde mit Salzsäure angesäuert und eingedampft. Der weisse, feste Rückstand ist nicht hygroskopisch. Er löst sich leicht in heissem Alkohol, krystallisirt daraus in Blättern und schmilzt bei 246° .

Ein Theil wurde in das Platindoppelsalz verwandelt und darin das Platin bestimmt.

0,9060 g gaben 0,2830 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_5CH_2NH_2HCl)_2PtCl_4$	
Pt	31,5	31,3

Nach dem Schmelzpunkt des salzsauren Salzes, nach dem Geruch der freien Base und obiger Platinbestimmung ist an dem Vorhandensein von Benzylamin nicht zu zweifeln und dadurch aufs Neue erwiesen, dass in der Base die Atomverkettung $C_6H_5-C-NH_2$ vorhanden ist.

II. Diphenyloxäthylamin.

Die Darstellung geschieht nach der Vorschrift von Goldschmidt und Polonowska durch Reduction des Benzoinoxims mit Natriumamalgam und Eisessig. Wie Süderbaum gefunden

hat, entsteht hierbei neben dem von Goldschmidt und Polonowska beschriebenen Diphenyloxäthylamin in ganz untergeordneter Menge auch etwas Isodiphenyloxäthylamin. Die Trennung der Basen lässt sich am besten derart bewerkstelligen, dass man die entstandene Rohbase mit kleinen Mengen Aether oder Benzol auszieht. Die Auszüge enthalten das leichter lösliche Isodiphenyloxäthylamin neben wenig Diphenyloxäthylamin, ein Gemisch, welches dann weiter leicht, wie in der vorstehenden Abhandlung angegeben ist, durch die Benzylidenverbindungen getrennt werden kann.

Wie ebendort angegeben, entsteht das Diphenyloxäthylamin auch bei der Condensation von Benzaldehyd mit Glycocoll und mit Benzylamin, jedoch in untergeordneter Menge.

1. *Salzsaures Diphenyloxäthylamin.*

Von besonderem Interesse erscheint die merkwürdige Polymorphie dieses Salzes. Beim Uebergiessen der freien Base mit Salzsäure wird die zuvor weisse Masse vom Rande der einzelnen Theile durchscheinend und gelatinös. Beim Erwärmen geht alles in Lösung und die Lösung erstarrt, falls sie nicht zu verdünnt ist, beim Erkalten vollkommen gelatinös, so dass man das Gefäss umdrehen kann. Bei längerem Stehen aber verwandelt sich die Gallerte allmählich in dreiseitige, spiessige Krystalle, zugleich bildet sich Mutterlauge. Diese Krystalle gehören, wie Herr Dr. Bruhns nachgewiesen hat, dem hexagonalen Systeme an. Einmal wurden messbare sechseitige Säulen erhalten, die bei der krystallographischen Untersuchung folgendes Resultat ergaben:

„Krystallsystem: Hexagonal*.

In der Prismenzone liess sich durch Messung das Auftreten der Formen $\infty P(10\bar{1}0)$ und $\infty P2(11\bar{2}0)$ constatiren. Die Endflächen sind gerundet, so dass es nicht möglich war, dieselben durch Messung zu bestimmen. Zwillings- und Viellingsdurchwachsungen kommen mitunter vor nach einer Fläche von $mP2$, derart, dass die c-Axen der Individuen miteinander

einen Winkel von annähernd 60° bilden und zwei Flächen des Prismas ∞P in eine Ebene fallen. Nimmt man die Zwillings-ebene als primäre Pyramide $P_2(11\bar{2}2)$, so lässt sich aus der Neigung der c -Axen der beiden Individuen das Axenverhältniss berechnen: $a:c = 1:1,732$.

Manche Krystalle haben im Innern röhrenartige Hohlräume.

Der Brechungsexponent wurde nach der Methode des Herzogs von Chaulnes im weissen Lichte für Strahlen $\perp$ zur c -Axe bestimmt: $\varepsilon = 1,63$.

Charakter der Doppelbrechung negativ.“

Bei längerem Stehen dieser hexagonalen Krystalle in der Mutterlauge oder auch beim Erwärmen verwandeln sich dieselben in langgestreckte, scheinbar rechtwinklig begrenzte Blättchen, die dem monoklinen System angehören.

Je nach Umständen erhält man noch eine dritte Art von Krystallen, die leider niemals in messbarer Grösse erhalten werden konnten, die aber nach ihren optischen Eigenschaften wahrscheinlich dem rhombischen System angehören.

Sehr bemerkenswerth ist der Umstand, dass das salzsaure Salz, wenn die Lösung eine bestimmte Concentration zeigt, sich in biegsamen, gelatinösen, dreikantigen Krystallgebilden abscheiden kann, die aber alsbald in viel kleinere, harte, dreikantige Kryställchen verwandelt werden.

Aus Methylalkohol krystallisirt das Salz in Nadeln, die ebenfalls ein Molekül Krystallalkohol enthalten.

4,6070 g verloren 0,5190 g.

Berechnet für	Gefunden
$C_{14}H_{15}NO + CH_3OH + HCl$	
11,38	11,26

Das alkoholfreie Salz zersetzte sich bei 234° und gab bei der Halogenbestimmung folgenden Werth:

0,5723 g Salz gaben 0,3278 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{15}NO + HCl$	
Cl	14,22	14,14

2. *Freie Base.*

Durch vorsichtige Krystallisation des salzsauren Salzes ist es mir gelungen, sowohl einheitliche hexagonale, als auch einheitliche monokline Krystalle zu erhalten. Stellt man nun sowohl aus dem hexagonalen Salz als aus dem monoklinen die freie Base dar und krystallisirt dieselbe aus Alkohol um, so erhält man in beiden Fällen prachtvolle messbare Säulen, die sowohl denselben Schmelzpt. 163° zeigen, als auch bei der krystallographischen Untersuchung sich identisch erweisen.

Fig. 5.

Herr Dr. Bruhns theilte mir über die Messungen Folgendes gütigst mit:

„Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadelchen (Fig. 5)²⁾).

Krystallsystem: Monoklin*.

$$a : b : c = 2,1370 : 1 : 2,8933; \beta = 74^{\circ} 23'.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P \infty (100); 0P (001); + \frac{1}{3} P \infty (\bar{1}02); + \frac{1}{6} P \infty (\bar{1}06); \\ + P (\bar{1}11).$$

Die Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt und nach $\infty P \infty$ tafelförmig. $+ \frac{1}{6} P \infty$ ist selten und klein.

²⁾ Dieser Krystall ist der Deutlichkeit halber stärker gedreht als die anderen und nach der in Groth's Krystallographie, zweite Auflage, Seite 687 Anmerkung gegebenen Vorschrift gezeichnet.

	Gemessen:	Berechnet:
100:001	74° 23'*	—
100:111	69 48'*	—
111:111	55° 0'*	—
001:106	12° 52'	13° 2'
001:102	38° 46'	38° 34'

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zur Symmetrieebene, auf 100 tritt eine Axe schief (nach unten geneigt) aus.“

Dadurch ist der Beweis erbracht, dass die Verschiedenheit in den Salzen sich nicht bei den freien Basen zeigt und daher auf Polymorphie zurückzuführen ist.

3. Zersetzung der Base in Benzylamin und Benzaldehyd.

Zum Vergleich mit dem Isodiphenyloxäthylamin habe ich auch diese Base der Zersetzung unterworfen. Beim Erhitzen der Base wenig über den Schmelzpunkt finden dieselben Zersetzungserscheinungen statt wie bei der isomeren Base. Sobald die Zersetzung nachgelassen hat, wird unterbrochen und die zurückgebliebene Masse mit Salzsäure erwärmt. Dadurch findet Abscheidung von Benzaldehyd statt, der mit Wasserdampf abgetrieben wird. Die rückständige salzsaure Lösung trübt sich beim Versetzen mit Natronlauge und bei der erneuten Destillation mit Wasserdampf geht ein Oel von allen Eigenschaften des Benzylamins über. Das Destillat mit Salzsäure eingedampft ergab einen nicht hygroskopischen Rückstand, der aus Alkohol in schönen Blättchen krystallisiert erhalten wird. Der Schmelzpunkt war der des salzsauren Benzylamins und die Chlorbestimmung ergab das folgende Resultat:

0,1551 g Salz gaben 0,1525 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₇ H ₉ N.HCl.	
Cl	24,73	24,31

Daraus geht hervor, dass sich die beiden stereoisomeren Basen der Formel

durch Erhitzen in Benzaldehyd und Benzylamin spalten lassen. Da bei der Zersetzung in beiden Fällen Wasser auftritt, so glaube ich annehmen zu müssen, dass die Reaction in der folgenden Weise verläuft:

Dieser Körper lagert sich dann in ähnlicher Weise um, wie es Zincke für Glycidverbindungen nachgewiesen hat:

welch letztere Verbindung dann durch Salzsäure gespalten wird.

Die Diazotirung, die noch genauer studirt werden soll, giebt merkwürdiger Weise auch vorwiegend Isohydrobenzoin.

Die Ueberführung der beiden Basen auf dem Wege der Diazotirung in die Glycole ist analog der von Tafel mitgetheilten Ueberführung der beiden stereoisomeren Diamidobornsteinsäuren auf demselben Wege in Mesoweinsäure resp. Traubensäure. Hier wie dort entsteht nicht glatt nur die eine zu erwartende Dihydroxyverbindung, sondern stets auch etwas von der stereoisomeren. Tafel glaubt diese Thatsache einer Verunreinigung der Amidosäuren durch die andere stereoisomere Modification zuschreiben zu können. Da aber bei der Diazotirung der hochschmelzenden Base, die nur Hydrobenzoin ergeben sollte, fast nur Isohydrobenzoin entsteht, so dass das Auftreten desselben nicht einer Verunreinigung der hochschmelzenden Base mit niedrigschmelzender Base zugeschrieben werden kann, so glaube ich die Thatsache in der folgenden Weise erklären zu dürfen:

Bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base wird vorübergehend eine Diazoverbindung erzeugt der folgenden Formel:

Bei der Bildung einer solchen Diazoverbindung geht, wie leicht zu sehen, die Asymmetrie des einen Kohlenstoffs verloren und kommt erst wieder zum Vorschein, wenn die Gruppe

ersetzt wird. Diese Ersetzung aber kann dann naturgemäss ebenso zu Isohydrobenzoïn als zu Hydrobenzoïn führen. Auf die Möglichkeit dieser Erklärung hat zwar Tafel hingewiesen, sie jedoch nicht für wahrscheinlich angesprochen.

Der Umstand, dass die Stickstoffentwicklung in der Kälte nur träge verläuft, scheint dieser Erklärung günstig zu sein.

Jedenfalls aber leidet nach diesen Erfahrungen die auf dem Wege der Diazotirung ausgeführte „stereochemische“ relative Ortsbestimmung, wenn man sich so ausdrücken darf, an einer gewissen Unsicherheit. Vielleicht aber gelingt es, Bedingungen zu finden, diese Schwierigkeit zu umgehen.

Ueber die Darstellung von Abkömmlingen dieser Base ist bereits von Söderbaum berichtet worden, während ich mir die Bearbeitung von Abkömmlingen der Isobase vorbehalten möchte. Auch andere Aldehyde sollen in die Reaction mit Glycocoll eingeführt werden.