XI. Krystallographische Untersuchung der racemischen und activen p-Methoxymandelsäure.

Von

F. Zambonini in Turin.

(Mit 8 Textfiguren.)

Durch die schönen und wichtigen Studien von F. St. Kipping und W. J. Pope ¹⁾ über die krystallographischen Eigenschaften einiger racemischer Verbindungen und ihrer optischen Antipoden wurde von neuem die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf diese wichtige Frage gelenkt. Es ist nunmehr festgestellt, daß die wahren racemischen Verbindungen ²⁾ eine Krystallform besitzen, welche von derjenigen der Antipoden verschieden ist. Man hat aber bis jetzt keine Beziehung zwischen den Krystallformen beider erkannt. Da nur fortgesetzte und zahlreiche krystallographische Bestimmungen die Auflösung der Frage bewirken können, so freute ich mich sehr, als Prof. P. v. Groth während meines Aufenthaltes in München mir die Untersuchung der soeben von Dr. Knorr ³⁾ dargestellten p-Methoxymandelsäure

überließ.

Mit vorliegender Arbeit, welche im mineralogischen Institute der Universität München ausgeführt wurde, bringe ich einen neuen Baustein, welcher vielleicht für die Auffindung der Beziehungen zwischen der Krystallform der r-Verbindungen und ihrer optischen Antipoden nicht nutzlos ist.

¹⁾ Über Racemie und Pseudoracemie. Diese Zeitschr. 1899, **30**, 443 ff.

²⁾ Im Sinne von Kipping und Pope.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1904, **37**, 3172.

Rechtsdrehende p-Methoxymandelsäure

mit 2 Mol. Krystallwasser.

Spec. Gew. 1,339 bei 18° C. Zambonini.

Monoklin spheoïdisch.

$$a : b : c = 1,4199 : 1 : 2,1315; \beta = 100^{\circ} 44' 1).$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $\mu\{1\bar{1}0\}$, $d\{101\}$, $r\{1\bar{1}0\}$, $o\{1\bar{1}\bar{1}\}$. Die Krystalle können bis 12 mm in der Richtung der b -Axe erreichen, nach welcher sie immer verlängert sind. In der Zone $[010]$ sind die vorherrschenden Formen $\{001\}$ und $\{101\}$, von welchen eine gewöhnlich etwas größer als die andere ist. Selten kommen neben diesen Formen noch $\{100\}$ und $\{1\bar{1}0\}$ vor, welche im allgemeinen klein sind. $\{110\}$ und $\{1\bar{1}0\}$ sind klein; $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ wurde nur einmal beobachtet. Der häufigste Typus ist aus Fig. 1 zu ersehen; auch jener der Fig. 2 ist

Fig. 1.

Fig. 2.

ziemlich häufig. Die Krystalle dieser Säure sind nur ganz selten an den Enden der Axe b begrenzt, und wenn es der Fall ist, kommen nur an einem Ende Flächen vor. Zwillinge nach (010) sind sehr selten und schlecht ausgebildet. Selten sind auch Zwillinge nach (001) zu beobachten. Deutliche Ätzfiguren konnten nicht erhalten werden; ferner verwittern die Krystalle an der Luft sehr rasch und werden weiß, undurchsichtig.

	Kanten:	Gemessen (Mittel):	Berechnet:
$m : m =$	$(110) : (1\bar{1}0) =$	$71^{\circ} 16'$	$71^{\circ} 16'$
$m : a =$	$(110) : (100) =$	$54^{\circ} 22'$	—
$m : c =$	$(110) : (001) =$	$83^{\circ} 46\frac{1}{2}'$	$83^{\circ} 45'$
$a : c =$	$(100) : (001) =$	$79^{\circ} 14'$	—
$c : d =$	$(001) : (101) =$	$49^{\circ} 2'$	—
$d : a =$	$(101) : (100) =$	$30^{\circ} 4'$	$30^{\circ} 12'$
$c : r =$	$(001) : (1\bar{1}0) =$	$64^{\circ} 7'$	$64^{\circ} 0'$
$a : r =$	$(100) : (1\bar{1}0) =$	$36^{\circ} 48'$	$36^{\circ} 46'$

Deutliche Spaltbarkeit nach $\{100\}$.

Ebene der optischen Axen $\parallel (010)$. Durch (001) ist eine Axe sichtbar, welche mit der Normale zur Fläche einen Winkel von $40^{\circ} 30'$ ($N\alpha$ -Licht)

1) Diese Constanten wurden aus den an der rechtsdrehenden, sowie an der linksdrehenden Säure gemessenen Winkeln berechnet.

bildet. Auf (100) bildet eine Axe mit der Normale zur Fläche $23^{\circ}30'$ (weißes Licht), auf (101) einen Winkel von $34^{\circ}30'$ (weißes Licht).

Die **linksdrehende Säure** zeigt dieselben Formen, wie die vorhergehende, mit Ausnahme von $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, welche an ihren Krystallen nie beobachtet wurde. Ferner finden hier einige Unterschiede im Habitus statt; häufig sind zwar auch hier die Typen der Figg. 1—2, aber sehr häufig sind bei dieser Säure sehr tafelförmige Krystalle (oft nach der Basis, manchmal nach {101}), während die Formen {101} und {001} bei den

Fig. 3.

Fig. 4.

rechtsdrehenden Krystallen nicht stark verschiedene Größe haben. Ferner zeigt die l-Säure oft nach *b* prismatische Krystalle, wie jene der Fig. 3 und 4, was bei der d-Säure sehr selten der Fall ist.

Racemische wasserfreie p-Methoxymandelsäure.

Krystalle aus Äther. Schmelzpunkt 108° — 109° C. Knorr.

Spec. Gew. 1,397 bei 16° . Zambonini.

Monoklin prismatisch.

$$a : b : c = 1,7997 : 1 : 3,6320; \quad \beta = 103^{\circ}36'.$$

Beobachtete Formen: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $m\{110\}$, $o\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $t\{\bar{1}02\}$, $s\{\bar{2}01\}$. Die Krystalle sind ziemlich groß, sie erreichen bis 7—8 mm in der größten Dimension und sind stets zu Büscheln vereinigt. Die Basis ist immer stark vorherrschend. Die aus zwei verschiedenen Krystallisationen erhaltenen Krystalle zeigten zwei Typen.

Der erste (Fig. 5) ist dadurch charakterisiert, daß die Krystalle nicht oder (selten) sehr wenig nach der Axe *b* verlängert sind; die gewöhnliche

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Combination ist $\{001\} \{110\} \{100\} \{\bar{2}01\}$, manchmal auch mit $\{\bar{1}01\}$; eine viel seltenere Combination ist $\{001\} \{110\} \{100\} \{\bar{1}01\}$. Die Krystalle des zweiten Typus (Fig. 6, 7) sind immer nach *b* verlängert; sie zeigen gewöhnlich

die Formen $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}01\}$, $\{\bar{1}02\}$; letztere fehlt manchmal oder ist sehr klein; an einigen Krystallen ist sie größer als $\{\bar{1}01\}$. Nur einmal wurde die Combination $\{001\} \{110\} \{\bar{1}11\} \{\bar{1}01\}$ beobachtet; $\{\bar{1}11\}$ hatte kleine, schlechte Flächen.

	Kanten:	Gemessen (Mittel):	Berechnet:
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0)$		$= 120^\circ 36'$	$120^\circ 30'$
$a : m = (100) : (110)$		60 27	60 15
$c : m = (001) : (110)$		*83 18	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$		*75 0	—
$c : s = (001) : (\bar{2}01)$		89 13	89 15½
$r : t = (\bar{1}01) : (\bar{1}02)$		22 50	22 52
$a : r = (100) : (10\bar{1})$		28 28	28 26
$r : m = (10\bar{1}) : (110)$		*64 10	—

Die Ätzfiguren waren symmetrisch.

Spaltbarkeit nach der Basis sowie nach $\{\bar{2}01\}$; beide sind wenig ausgezeichnet.

Ebene der optischen Axen $\parallel (010)$, durch $(\bar{2}01)$ sieht man eine optische Axe, welche mit der Normalen zur Fläche einen Winkel von $46^\circ 50'$ (Na-Licht) bildet, durch (001) eine (wahrscheinlich die spitze) Mittellinie, welche zur Normalen 46° ca. (Na-Licht) nach vorn geneigt ist. Der Winkel der optischen Axen ist groß; $2E$ etwas größer als 90° (geschätzt).

Rechtsdrehende wasserfreie p-Methoxymandelsäure.

Schmelzpunkt 104° — 105° C. Knorr. Spec. Gew. 1,354 bei 16° .

Zambonini. Krystalle aus Äther.

Monoklin sphenoidisch.

$$a : b : c = 1,4207 : 1 : 3,3415; \beta = 93^\circ 47\frac{1}{2}'.$$

Fig. 8.

Beobachtete Formen: $c \{001\}$, $a \{100\}$, $m \{110\}$, $\mu \{1\bar{1}0\}$, $r \{\bar{1}01\}$, $s \{\bar{2}01\}$ (Fig. 8).

Es ist sehr schwer, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten. Sie bilden immer kleine, sehr dünne Täfelchen nach der Basis $\{001\}$. Sie sind nie nach b verlängert, die Orthodomen sind oft stark verkürzt. Die meisten Krystalle zeigen die Combination $\{001\} \{110\} \{1\bar{1}0\} \{100\} \{\bar{2}01\}$, seltener kommt auch $\{\bar{1}01\}$ vor. $\{\bar{2}01\}$ ist immer die ausgedehnteste Form der Zone $[010]$.

	Kanten:	Gemessen (Mittel):	Berechnet:
$m : \mu = (110) : (1\bar{1}0)$		$= *109^\circ 36'$	—
$c : m = (001) : (110)$		*87 49	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$		70 30 ca.	$70^\circ 12\frac{1}{2}'$

	Kanten:	Gemessen (Mittel):	Berechnet:
$c : s = (001) : (\bar{2}01)$	$=$	$*81^{\circ}39'$	—
$a : c = (100) : (001)$		86 48	$86^{\circ}42\frac{1}{2}'$
$a : s = (100) : (20\bar{1})$		11 57	12 $8\frac{1}{2}$

Mit Äther, sowie auch mit Ligroin erhielt ich auf der Basis verschiedenartig ausgebildete, aber immer symmetrische Ätzfiguren, welche den Umriß des Krystalles besitzen. Mit Ätherdampf konnte ich neben symmetrischen auch unsymmetrische Ätzfiguren erhalten, welche so die Zugehörigkeit der vorliegenden Krystalle zu der sphenoidischen Klasse des monoklinen Systems bewiesen.

Deutliche Spaltbarkeit nach $\{\bar{2}01\}$.

Durch die Spaltfläche ist eine optische Axe sichtbar, welche mit der Normalen zur Fläche einen Winkel von $43^{\circ}30'$ (*Na*-Licht) bildet. Ebene der optischen Axen $\parallel (010)$. Durch (001) ist eine Mittellinie sichtbar, welche 13° nach hinten (*Na*-Licht) gegen die Normale zur Fläche geneigt ist. $2E = 76^{\circ}30'$ (*Na*-Licht) (geschätzt). Wenig deutliche Dispersion, $\rho > \nu$. Deutliche geneigte Dispersion.

Die **linksdrehende Säure** ist sehr schwer krystallisierbar. Zahlreiche Versuche, meßbare Krystalle zu erhalten, waren erfolglos. Sie bildet sehr dünne Täfelchen, welche die Formen der enantiomorphen, rechtsdrehenden Säure zeigen.

Es ist zweifellos von einem gewissen Interesse das deutliche und merkwürdige Nahestehen der Krystallformen der wasserfreien und der wasserhaltigen optisch activen p-Methoxymandelsäure.

Nehmen wir $\{\bar{2}01\}$ der wasserfreien Säure als $\{\bar{3}01\}$, so erhalten wir:

Hydrat	$a : b : c = 1,4499 : 1 : 2,4345$	$\beta = 100^{\circ}44'$
wasserfrei	$= 1,4207 : 1 : 2,2277$	$\beta = 93^{\circ}47\frac{1}{2}'$

was eine unverkennbare Ähnlichkeit zeigt. Aber wir können eine noch befriedigendere Vergleichung darstellen, wenn wir die Formen $\{001\}$, $\{100\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{101\}$, $\{\bar{2}01\}$ der wasserfreien Krystalle als $\{001\}$, $\{\bar{3}01\}$, $\{33\bar{1}\}$, $\{3\bar{3}\bar{1}\}$, $\{301\}$, $\{100\}$ betrachten. Die Constanten werden dann:

Hydrat	$a : b : c = 1,4499 : 1 : 2,4345$	$\beta = 100^{\circ}44'$
wasserfrei	$= 1,4207 : 1 : 2,2466$	$\beta = 98^{\circ}21'$

Der Unterschied ist gering und man kann aus vorstehenden Bemerkungen die Schlußfolgerung ziehen, daß bei der vorliegenden Verbindung das Eintreten von zwei Molekülen Krystallwasser nur einen geringen Einfluß auf die Krystallform der wasserfreien Verbindung ausübt.

1) Aus den Winkeln: $(001) : (100) = 81^{\circ}39'$
 $(00\bar{1}) : (33\bar{1})$ 87 49
 $(010) : (33\bar{1})$ 35 42 berechnet.

Es ist auch zu erwähnen, daß bei Anwendung der letzterwähnten Aufstellung beide Säuren nach derselben Form, nämlich {400}, spalten.

Die Fälle einer so großen Ähnlichkeit zwischen den krystallographischen Constanten der wasserhaltigen und wasserfreien Krystalle derselben Verbindung sind nicht zu häufig; ich kann z. B. die interessante Vergleichung der Cholsäuren von Beckenkamp¹⁾ erwähnen:

Sind die Krystallformen der wasserfreien und wasserhaltigen optisch activen p-Methoxymandelsäuren sehr nahe stehend, so haben wir dagegen einen großen Unterschied zwischen den racemischen und den activen Krystallen, und keine mögliche Veränderung in der Aufstellung kann diese Formen einander nähern. Die wichtigsten entsprechenden Winkel zeigen beträchtliche Differenzen.

Racemische Säure:		Optisch active Säure:
(110) : (110)	= 120° 30'	109° 36'
(001) : (110)	83 48	87 49
(001) : (101)	75 0	(001) : (201) 81 39

Auch die optischen Eigenschaften sind sehr verschieden.

Wir haben also eine neue Bestätigung der Regel, nach welcher die activen Säuren eine andere Krystallform besitzen, als die racemische Verbindung (wenn es sich um einen wirklichen racemischen Körper handelt), und dies erscheint natürlich, wenn man bedenkt, wie verschieden alle physikalischen Eigenschaften der activen Verbindungen und ihrer Racemkörper sind.

Mit Ausnahme weniger Fälle ist der Schmelzpunkt der racemischen Verbindung verschieden von jenem ihrer Componenten, häufiger größer als kleiner. Die p-Methoxymandelsäure gehört zur ersteren Klasse, d. h. jener der racemischen Verbindungen, welche höher schmelzen als die optischen Antipoden.

Liebisch²⁾, Marchlewski³⁾ und Winther⁴⁾ erkannten, daß »die Verbindung der optisch isomeren Körper zu einer krystallisierten racemischen Verbindung unter Contraction stattfindet«. Die von mir bestimmten specifischen Gewichte stimmen mit dieser Regel vollkommen überein.

Nach P. Walden⁵⁾ »entspricht der höher schmelzenden (activen oder

1) Diese Zeitschr. 1887, 12, 169.

2) In O. Wallach: 34. Abhandlung über Terpene und ätherische Öle. Liebigs Ann. d. Chemie 286, 434.

3) Über Racemie. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1895, 28, 164; s. auch 25, 1561.

4) Zur Theorie der Spaltungen der racemischen Formen. Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 28, 3004.

5) Zur Charakteristik optisch-isomerer Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. 1896, 29, 1692.

inactiven) Form die geringere Löslichkeit und das geringere Molekularvolumen«. Für die p-Methoxymandelsäure hat diese Regel Gültigkeit, aber es ist zu bemerken, daß O. Lutz¹⁾ vor kurzem fand, daß der zweite Teil der Waldenschen Regel (der geringeren Löslichkeit entspricht das größere spezifische Gewicht) für die β -Malamid- und die β -Benzylmalamidsäuren seine Gültigkeit verliert.

Von einigen Forschern wurden die racemischen Verbindungen mit den Doppelsalzen verglichen, und in Übereinstimmung mit dieser Hypothese stehen die beiden Tatsachen, daß das spezifische Gewicht der Verbindung meistens höher als jenes der zwei optischen Antipoden ist, und daß die Krystallform der r-Verbindung in morphotropischer Beziehung mit jener der optisch activen Antipoden steht; beide Erscheinungen kommen an den Doppelsalzen vor.

Ich glaube aber, daß jene, welche annehmen, daß der Unterschied zwischen einer racemischen Verbindung und ihren Antipoden noch tiefer ist, vielleicht mehr im Recht sind. Und ich stütze meine Meinung auf die Tatsache, daß manchmal das chemische Verhalten der r-Verbindung von jenem der optischen Antipoden verschieden ist. Ich will hier nur die merkwürdige Erscheinung, welche V. Paolini²⁾ beobachtete, erwähnen. Paolini fand, daß, während die r-Trimethylbernsteinsäure durch die Wirkung von Acetylchlorid und Anilin als Endproduct der Reaction die Anilsäure liefert, die zwei activen Säuren direct die Aniline geben.

Schließlich will ich bemerken, daß die Krystallformen der racemischen Mandel- und p-Methoxymandelsäure in morphotropischer Beziehung stehen. Nehmen wir an der letzteren Säure {204} als {400}, {440} als {224} und {004} als {004}, so erhalten wir folgende Vergleichung:

Mandelsäure $2a:b:4c = 1,5346:1:3,4852$; $\beta = 90^\circ 0'$ Heusser,
p-Methoxy- - $a:b:c = 1,8004:1:3,5324$; $\beta = 89^\circ 45\frac{1}{2}'$ Zambonini.

Der Ersatz von einem H-Atom durch die Gruppe OCH_3 übt eine viel stärkere morphotropische Wirkung auf die Axe a als auf die Axe c aus.

1) Über die optisch-isomeren Benzylmalamidsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. 1904, 37, 2423.

2) Scissione dell' acido trimetilsuccinico nei suoi antipodi ottici. Gazz. chim. ital. 1900, 30, 2 T., 506.

3) Aus den Winkeln:

$$\begin{array}{ll} (004):(400) & = 89^\circ 45\frac{1}{2}' \\ (22\bar{4}):(\bar{2}\bar{2}4) & 420\ 30 \\ (22\bar{4}):(00\bar{4}) & 83\ 48 \end{array}$$

berechnet.