samen Verdunstung ausgesetzt, lagert es sich aus seiner ätherischen Lösung in schönen, dendritenartigen Bildungen an den Wänden ab.

Die den Cholesterinen eigenthümlichen Farbenreactionen zeigt das Betasterin in etwas anderer Weise als seine Isomeren:

Eine chloroformische Lösung desselben, mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, färbt sich schön roth-violet, während die Schwefelsäure eine blutrothe Färbung annimmt. Zusatz von Essigsäureanhydrid verändert diese Färbungen fast garnicht. Dagegen wird die chloroformische Lösung durch geringen Wasserzusatz entfärbt. Die Lösung, ebenso wie die Schwefelsäure, zeigen lebhaft grüne Fluorescenz. Eine Lösung des Betasterins in Essigsäureanhydrid färbt sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure dunkelblau-violet, doch geht diese Färbung sehr rasch in braun über. Auf Zusatz von Wasser tritt die Farbenänderung augenblicklich ein. Die Lösung in Petroläther bleibt bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure farblos, die Schwefelsäure nimmt eine bräunlich-rothe Färbung mit schwacher grüner Fluorescenz an.

Auch beim Erwärmen zeigt das Betasterin ein von dem anderer Cholesterine abweichendes Verhalten. Die erste Probe, die ich mit ihm vornahm, ergab einen Schmelzpunkt von etwa 117° . Beim Erkalten erstarrte es zu einer amorphen, wachsartigen Masse, die bei einem zweiten Schmelz-Versuche schon bei 112° wieder in den flüssigen Zustand überging. Eine dritte Schmelzung ergab einen Schmelzpunkt von nur 98° . Ob dieses fortwährende Sinken des Schmelzpunktes auf partieller Zersetzung der Substanz beruht, oder ob der Grund in einer molekularen Umlagerung zu suchen ist, konnte ich wegen Mangels an Material nicht feststellen, werde aber die Untersuchung in dieser Beziehung später wieder aufnehmen. Jedenfalls war der Substanz äusserlich von einer Zersetzung nichts anzusehen; sie blieb stets farblos und wachsartig, wie sie nach dem ersten Schmelzen gewesen war.

194. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine neue Trennungsmethode racemischer Verbindungen in optisch-active Componenten.

(Eingegangen am 19. März 1903).

Von den drei Methoden Pasteur's zur Trennung racemischer Verbindungen ist die Anwendung der beiden ersten, d. i. die Trennung mit Hilfe von Organismen und die Trennung durch Krystallisation, nicht an bestimmte Kategorien von Verbindungen geknüpft und daher allgemeinsten Art, während die dritte Methode (der Salzbildung mit optisch-activen Basen oder Säuren) nur verwendbar ist zur Trennung

racemischer Säuren oder racemischer Basen. Trotzdem sind mit Hülfe dieser dritten Methode bei weitem die meisten Trennungen ausgeführt worden, während durch Krystallisation bis jetzt ausser der Traubensäure nur das Asparagin¹⁾ und das Isohydrobenzoin²⁾ getrennt werden konnten. Die physiologische Methode hat den Nachtheil, dass sie nur die eine optisch-active Modification liefert.

Ich habe nun versucht, die dritte Methode einer allgemeineren Anwendung fähig zu machen.

Die Trennung mit Hülfe activer Basen und activer Säuren beruht auf der Bildung und dem Zerfall halbracemischer Salze, welch' letzterer bedingt ist durch die verschiedene Löslichkeit der Componenten des halbracemischen Salzes. Aus einer (+ —)-Säure erhält man so z. B. mit einer —-Base das $\pm$ - und das =-Salz, welche dann nach der Trennung, jedes für sich mit Mineralsäure behandelt, einerseits die +-, andererseits die —-Säure ergeben.

Die Methode, die wie gesagt bisher nur bei Basen und Säuren angewandt wurde, muss sich aber verallgemeinern lassen, wenn es gelingt, racemische Verbindungen anderer Art mit activen Verbindungen derart zu verknüpfen, dass bei einer darauffolgenden Reaction die Verknüpfung wieder rückgängig gemacht werden kann.

Wie bekannt verbinden sich viele Amidoverbindungen mit Carbonylverbindungen unter Bildung der Gruppe $\text{N:C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, und sehr viele Verbindungen dieser Art lassen sich durch Mineralsäuren wieder spalten gemäss der Gleichung:

In Gemeinschaft mit Hrn. Arnold habe ich nun versucht, diese Reaction zur Trennung racemischer Verbindungen zu benutzen.

Wie ich früher gezeigt habe³⁾, verbindet sich Isodiphenyloxäthylamin beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd zu der Verbindung:

und diese Verbindung lässt sich durch Erwärmen mit Salzsäure wieder in die Componenten spalten. Wie wir gefunden haben, lässt sich diese Reaction auch mit anderen Aldehyden, nicht aber mit Ketonen, ausführen.

Das Isodiphenyloxäthylamin habe ich früher⁴⁾ mit Weinsäure in optisch-active Componenten gespalten. Wenn man nun diese

¹⁾ Körner und Menozzi, diese Berichte 21, Ref. 87 [1888] und Privatmittheilung.

²⁾ Erlenmeyer jun., diese Berichte 30, 1531 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. 307, 40 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 2377 [1899].

activen Basen mit racemischen Aldehyden zusammenbringt, so darf man erwarten, auf diesem Wege eine Trennung des racemischen Aldehyds zu erreichen. Andererseits muss es natürlich auch gelingen, das racemische Isodiphenyloxäthylamin mit optisch-activem Aldehyd zu trennen.

Diese letztere Reaction haben wir zuerst in Angriff genommen, und es ist uns gelungen, das Isodiphenyloxäthylamin mit Helicin in seine optisch-activen Componenten zu zerlegen.

Wir lösten 2.6 g Helicin und 2.2 g der Base getrennt in absolutem Alkohol und brachten dann die noch warmen Lösungen zusammen. Beim Verdunsten der etwas gelblichen Lösung im Vacuum schieden sich erst farblose Krystalle ab, welche durch Filtration getrennt wurden. Nachdem eine weitere Krystallisation nicht mehr erfolgte, wurde bei weiterer Verdunstung ein Syrup erhalten, der schliesslich zu einer amorphen, zerreiblichen Masse eintrocknete.

Die Krystalle schmolzen bei 189° und betrugen dem Gewichte nach die Hälfte der angewandten festen Substanzen. Die amorphe Modification schmolz zwischen 80° und 90° .

Eine alkoholische Lösung der Krystalle drehte nach rechts, während die Lösung der amorphen Modification nach links drehte.

Beide Modificationen wurden nun jede für sich mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zersetzt, wobei auch eine Zersetzung des Helicins stattfindet, welche sich durch das Auftreten des Geruchs nach Salicylaldehyd bemerkbar macht. Der gebildete Aldehyd wird durch Aether entfernt und aus der salzsauren Lösung die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt.

Aus der krystallinischen Modification wurde so rechts-drehende Base, aus der amorphen links-drehende Base erhalten.

Sowohl der Drehungswinkel als der Schmelzpunkt der activen Basen stimmten mit den früher von mir gemachten Angaben überein.

Ich bin damit beschäftigt, auf diesem Wege auch racemische Aldehyde zu trennen.

Eine ausführliche Mittheilung folgt an anderem Orte.

Strassburg i. E. Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.