

Die Analysen ergaben:

Analyse: Ber. f. $C_{18}H_{18}N_2O$ Procente: C 77.69, H 6.48.
 Gef. » » 77.76, 77.55, » 6.68, 6.73.

Versuche, das Amidoäthylphenylketon durch Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsperoxyd, Eisenchlorid oder Sublimat in Diphenyldimethylpyrazin zu verwandeln, führten nicht zum Ziele. Ich erhielt zwar eine krystallisirbare Substanz, die sich aber bei den Analysen als Gemisch erwies und keine übereinstimmenden Zahlen gab. Vergeblich waren meine Versuche durch Krystallisation das Gemisch in seine Bestandtheile zu trennen.

271. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die salzsauren Salze der Diphenyloxäthylaminbasen.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Wie ich in meiner letzten Mittheilung ¹⁾ über die Diphenyloxäthylaminbasen gezeigt habe, entstehen sowohl bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll als bei der Reduction des Benzoinoxims zwei Basen, welche beide leicht durch die Krystallform ihrer salzsauren Salze zu unterscheiden sind: das Salz der einen Base krystallisirt monoklin, das der anderen hexagonal. Beide Salze sind aber wesentlich verschieden von dem salzsauren Salze der zuerst von Goldschmidt und N. Polonowska ²⁾ durch Reduction des Benzoinoxims resp. Benzilmonoxims erhaltenen Diphenyloxäthylaminbase, wie die Untersuchung von Hrn. Dr. Bruhns ergeben hat. Es handelte sich daher in der Folge darum, die Beziehungen dieser drei Salze festzustellen und die Frage zu entscheiden, ob man es hier mit den Salzen isomerer Basen zu thun habe, oder aber ob das Salz der einen Base in zwei Formen zu krystallisiren im Stande wäre.

Da die Reduction des Benzoinoxims mit Natrium und Alkohol nicht besonders gute Resultate lieferte, so bediente ich mich hauptsächlich der von Goldschmidt und Polonowska angegebenen Reductionsmethode. Da die hierbei in geringer Menge entstehende niedrigschmelzende Base nach den Beobachtungen von Söderbaum ³⁾ in Benzol offenbar leichter löslich ist, als die länger bekannte, hochschmelzende Base, zog ich die trockne Base mit Benzol aus und erhielt so ein Basengemisch, welches in das salzsaure Salz verwandelt, zunächst gallertartig erstarrte, nach einiger Zeit aber krystallisirte und sich als

¹⁾ Diese Berichte 29, 295.

²⁾ Diese Berichte 20, 492 und 21, 483.

³⁾ Diese Berichte 28, 2522.

ein Gemisch des salzsauren Salzes der zuerst von mir beschriebenen Base¹⁾ und des hexagonalen Salzes erwies.

Die in Benzol schwer lösliche Base wurde getrocknet und ebenfalls in das salzsaure Salz verwandelt und dann krystallisirt.

Beim Versetzen der Base mit Salzsäure in der Kälte wurde die Substanz von aussen her durchscheinend und gelatinös. Beim Erwärmen löste sich Alles, beim Erkalten aber machte ich die folgenden sonderbaren Beobachtungen: Je nach der Concentration erstarrte entweder die ganze Lösung gelatinös. Mehrere Male bei stärkerer Verdünnung beobachtete ich neben der Gallerte und auf ihr aufsitzend ganz deutliche, gelatinöse, dreiseitig zugespitzte, krystallähnliche Gebilde, ausserdem lange spiessige Krystalle, welche krystallographisch untersucht, sich als hexagonal erwiesen und endlich Krystalle, welche identisch mit dem früher beobachteten salzsauren Salz der hochschmelzenden Base waren und der Untersuchung nach dem monoklinen System angehörten. Das Ganze machte den Eindruck, als ob hier ein Gemisch einer Reihe von Salzen vorläge. Es gelang mir weiter durch Krystallisation aus verdünnterer Lösung eine grössere Menge des hexagonalen Salzes und ebenso des monoklinen zu erhalten. Die Einheitlichkeit der Producte wurde stets in liebenswürdigster Weise von Hrn. Dr. Bruhns krystallographisch controllirt. Als ich nun eine Probe des einheitlich hexagonal krystallisirten Salzes nochmals umkrystallisirt hatte, fand Hr. Dr. Bruhns, dass jetzt neben den hexagonalen Krystallen eine grosse Menge der monoklinen vorhanden war. Eine andere Probe der einheitlich hexagonalen Krystalle wurde in einem Reagenrohr mit verdünnter Salzsäure öfter gekocht und dann abgekühlt. Einmal erstarrte Alles gelatinös, ein andermal konnte direct krystallinische Ausscheidung erhalten werden, nach abermaligem Lösen wieder gelatinös u. s. w. Nach etwa zehnmaligem Lösen und Ausscheiden wurde wieder untersucht und es zeigte sich, dass zwar die hexagonalen Krystalle nicht verschwunden waren, dass aber eine grosse Menge monokliner Krystalle vorhanden war.

Damit war also gezeigt, dass die hexagonale Modification in die monokline überzugehen im Stande ist.

Um nun zu sehen, ob sich auch bei den aus den Salzen abgeschiedenen Basen verschiedene Krystallform nachweisen lasse, wurde sowohl von dem hexagonalen als dem monoklinen Salz in kalter wässriger Lösung durch Natronhydrat zersetzt und die erhaltenen freien Basen aus Alkohol krystallisirt. Ich erhielt so in beiden Fällen prachtvolle Krystalle, welche nach den Messungen von Hrn. Dr. Bruhns identisch sind und auch beide den gleichen Schmelzpunkt 163° zeigten.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1866.

Nach diesen Resultaten muss also die Verschiedenheit der salzsauren Salze, des hexagonalen und des monoklinen auf Polymorphie zurückgeführt werden.

Entsprechend dieser Auffassung gelang es auch, die monoklinen Krystalle wieder in den gelatinösen Zustand zurückzuführen. Einigemal wurden auch noch Krystalle beobachtet, welche nach der krystallographischen Untersuchung weder hexagonal noch monoklin waren, die aber beim Lösen und Wiederausscheiden in die hexagonalen Krystalle übergingen. Die Krystalle waren leider zu klein, um sie zu messen.

Die Umwandlung der Modificationen in einander lässt sich auch ganz gut beim Stehen der salzsauren Lösung in der Kälte beobachten. Freilich dauert unter diesen Umständen die Umwandlung von dem gelatinösen Zustand bis zu den monoklinen Krystallen oft sehr lange. Einmal liess sich sehr schön der Uebergang der dreiseitigen gelatinösen Krystalle in die dreiseitigen festen beobachten, über Nacht waren die voluminösen gelatinösen Gebilde verschwunden und an ihre Stelle feste, dreiseitig zugespitzte Nadeln von viel geringerer Ausdehnung getreten.

Der gelatinöse Zustand scheint nach diesen Beobachtungen eine Eigenthümlichkeit des Salzes der hochschmelzenden Base zu sein, lässt sich aber um so rascher überwinden, je reiner die Base ist.

Da andere isomere Basen nicht beobachtet werden konnten, so lässt sich sagen, dass es entsprechend der van't Hoff'schen Theorie zwei Basen der Formel: $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot NH_2 \cdot C_6H_5$ giebt, von denen die eine bei 129—130°, die andere bei 163° schmilzt. Das Salz der ersteren krystallisirt aus Wasser in monoklinen Krystallen, aus Methylalkohol in sehr charakteristischen sechseitigen Blättchen, welche Methylalkohol enthalten und beim Liegen an der Luft sehr rasch verwittern. Das Salz der hochschmelzenden Base vermag sowohl hexagonal als monoklin zu krystallisiren.

272. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Bildung der Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd einerseits und Glycocoll resp. Benzylamin andererseits.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Die Bildung des Diphenyloxäthylaminbasen aus Benzaldehyd und Glycocoll erscheint uns auf den ersten Blick vollständig befremdend, und ich bemühte mich daher Aufschluss zu erhalten, in welcher Weise diese merkwürdige Reaction, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, zu erklären sei.