

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.

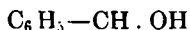
Da andere isomere Basen nicht beobachtet werden konnten, so lässt sich sagen, dass es entsprechend der van't Hoff'schen Theorie zwei Basen der Formel: $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot NH_2 \cdot C_6H_5$ giebt, von denen die eine bei 129—130°, die andere bei 163° schmilzt. Das Salz der ersteren krystallisirt 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.

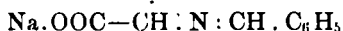
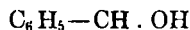
(Eingegangen am 17. Juni.)

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.

Wie mitgetheilt¹⁾, scheiden sich die Basen in Form ihrer Benzylidenverbindungen:

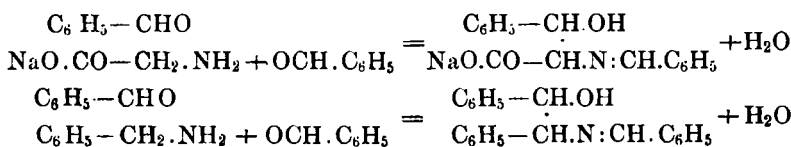


zugleich mit der Benzylidenverbindung des Natriumsalzes der Phenyl- α -amidomilchsäure:



ab. wenn man eine Lösung von Glycocoll mit einer verdünnten alkoholischen Natronlösung und der nöthigen Menge Benzaldehyd stehen lässt.

Da sich nach Curtius und Lederer²⁾ beim Erwärmen von Benzaldehyd und Glycocoll Benzylamin bildet, so war es auch nicht undenkbar, dass sich zuerst aus Benzaldehyd und Glycocoll unter den von mir gewählten Bedingungen Benzylamin bildete und dieses sich dann ganz analog wie das Glycocoll mit dem Benzaldehyd condensirte:



Um die Möglichkeit dieses Verlaufes der Reaction zu prüfen, musste in erster Linie der Nachweis geliefert werden, dass thatsächlich unter den von mir gewählten Reactionsbedingungen Benzylamin entstehen kann, und dann musste gezeigt werden, dass Benzylamin durch alkoholische Natronlösung mit Benzaldehyd zu Diphenyloxäthylamin sich zu verbinden im Stande ist.

Wenn man die Mischung von Benzaldehyd, Glycocoll und alkoholischen Natron statt in der Kälte stehen zu lassen, auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, gehen mit den Alkoholdämpfen geringe Mengen Ammoniak über, zugleich scheidet sich aus der dunkel gefärbten Lösung eine geringe Menge der Benzylidenverbindungen der Diphenyloxäthylaminbasen ab. Nach Entfernung derselben wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und von ausgeschiedener Benzoësäure und unverändertem Benzaldehyd filtrirt.

Sodann wurde die Lösung alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Auf diese Weise erhielt ich eine flüssige Base, welche sich identisch erwies mit Benzylamin. Da die beiden Diphenyloxäthylaminbasen gegen Alkalien von der angewandten Concentration beständig sind, musste das auf diese Weise erhaltene Benzylamin als ein Vorproduct aufgefasst werden, und es musste gelingen, aus dem-

¹⁾ Diese Ber. 28, 1866.

²⁾ Diese Ber. 19, 2402.

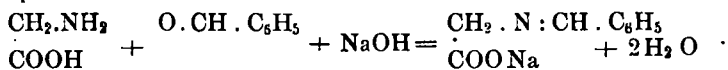
selben unter geeigneten Bedingungen die Diphenyloxäthylaminbasen zu erhalten.

Zu diesem Zwecke mischte ich Benzylamin und Benzaldehyd 1 Mol.-Gewicht auf 2 Mol.-Gewicht und gab dazu 3 Mol.-Gewicht Natronhydrat in Wasser gelöst und soviel Alkohol, dass Alles gelöst war. Nach kurzer Zeit schied sich ein Oel ab, dessen Menge nach einigen Tagen constant blieb. Das Reaktionsgemisch, welches äusserlich keine weitere Veränderung zu erkennen gab, blieb durch 10 Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dieser Zeit wurde angesäuert, von gebildeter Benzoësäure filtrirt und mit Wasserdampf der Benzaldehyd abdestillirt, sodann mit Natronhydrat alkalisch gemacht und das unveränderte Benzylamin abdestillirt. Als das Benzylamin übergegangen war, zeigte sich in dem Destillationskolben eine nicht unbeträchtliche Menge einer festen Substanz, welche ein Gemisch der beiden Diphenyloxäthylaminbasen darstellte. Die salzsaure Lösung heiss filtrirt, erstarrte gelatinös und nach einigen Tagen war die Gelatine in Krystalle verwandelt, welche sich nach ihrem Aussehen trennen liessen, in das salzsaure Salz der Base vom Schmp. 129—130° und in das hexagonale Salz. Aus etwa 20 g Benzylamin hatten sich unter diesen Umständen 1.5 g der gemischten Base gebildet. Wenn schon die Bildung der Base aus Glycocoll bei gewöhnlicher Temperatur durch Monate geht, so findet die Bildung aus Benzylamin noch langsamer statt. Ein Versuch, der 14 Tage gestanden hatte, lieferte dementsprechend nur eine sehr geringe Menge.

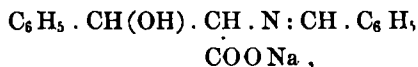
Jedenfalls aber steht es fest, dass das Benzylamin im Stande ist mit seiner CH_2 -Gruppe mit Benzaldehyd ein Aldolcondensationsproducte zu geben und ich möchte versuchen, ob nicht noch andere primäre Basen und primäre Alkohole der Condensation fähig sind.

Nun fragt es sich aber endlich: wie entsteht unter den obigen Bedingungen das Benzylamin aus Benzaldehyd und Glycocoll?

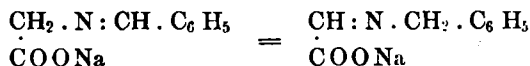
Am plausibelsten erscheint die folgende Annahme: In erster Linie bildet sich aus Benzaldehyd, Glycocoll und Natronhydrat der folgende Körper:



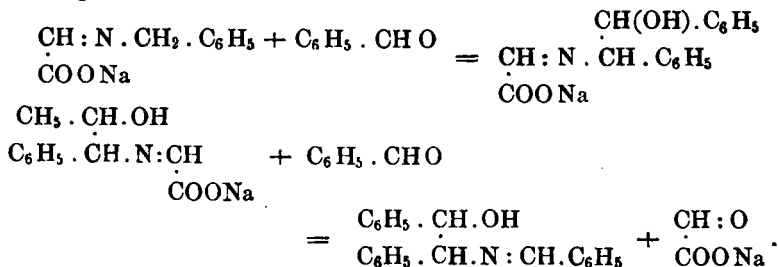
Dieser Körper condensirt sich mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd einerseits zu dem früher beschriebenen Natriumsalz:



andererseits aber lagert sich derselbe Körper durch die Natronlauge um in:



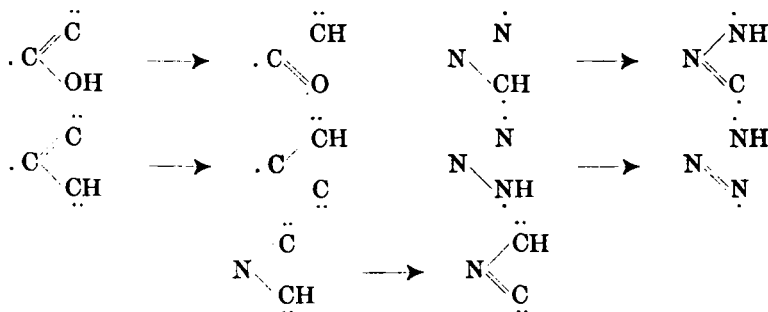
Dieser letztere Körper aber zerfällt durch Säuren in Glyoxylsäure und Benzylamin; verbleibt er aber mit Benzaldehyd zusammen in alkalischer Lösung, so vermag er in der folgenden Weise zu reagiren.



Der Rest des Glycocolls dürfte also in Form von Glyoxylsäure abgespalten werden, die aber in der alkalischen Lösung bei dem langen Stehen in Oxalsäure und Glycolsäure verwandelt wird. Dieser Annahme entsprechend fand ich in den Mutterlaugen grössere Mengen von Oxalsäure.

Während also bei der Glycocollcondensation die Benzylamin-glyoxylsäure zur Condensation gelangt, muss bei der Condensation von Benzylamin und Benzaldehyd die Benzylidenverbindung des Benzylamins in Reaction treten, wodurch auch der Unterschied in der Leichtigkeit der Reaction bedingt zu sein scheint.

Die angenommene Umlagerung ist nach unseren jetzigen Erfahrungen nicht wunderbar, sondern schliesst sich eng an eine Reihe bereits bekannter Umlagerungen an, z. B.:



Ich glaube, man kann diese Umlagerungen durch die allgemeine Formel ausdrücken:



El kann sein C und N, El' C, N und O.

Beide Formen sind isomer mit einander. In gewissen Fällen existiren beide Formen, in anderen dagegen scheint die eine Form nur sehr labiler Natur zu sein und sich im Entstehungszustand in die andere Form umzulagern. Alle diese Gruppen sind analog der Carboxylgruppe constituirt, und entsprechend dieser Analogie in der Constitution findet man auch bei einer grossen Reihe dieser Combinationen mehr oder weniger ausgeprägtem Säurecharakter. Welche der beiden Gruppen die beständigere ist, scheint hauptsächlich von den mit diesen Gruppen verbundenen Radicalen abzuhängen.

Meine weitere Aufgabe wird es sein, zu prüfen, ob sich die angenommene Umlagerung: $C:N.CH$ in $CH.N:C$ noch in anderen Fällen wird beobachten lassen z. B. bei den Condensationsproducten von Aldehyden und primären Basen.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche, sowie die krystallographischen Messungen folgen in Liebig's Annalen.

273. E. Erlenmeyer jun.; Ueber die Spaltung des Isohydrobenzoïns in optisch active Componenten.

(Eingegangen am 17. Juni.)

Auf Grund der Krystallabbildungen des Isohydrobenzoïns von Bodewig¹⁾, welche sich in der Abhandlung von Forst und Zincke vorfinden, habe ich früher die Ansicht ausgesprochen, dass sich das Isohydrobenzoïn durch Krystallisation in Rechts- und Links-Krystalle trennen lassen müsse, deren Lösungen dann natürlich optisch activ sein müssten.

Diese Trennung gelingt thatsächlich ohne Mühe, wenn man das Isohydrobenzoïn aus Aether krystallisirt. Die enantiomorphen Krystalle scheiden sich meist getrennt ab und lassen sich centimetergross erhalten, so dass ein Auslesen keine Schwierigkeit macht.

Die ausgelesenen Krystalle zeigten in alkoholischer Lösung die erwartete Rechts- resp. Links-Drehung.

Für die Linksmodification fand ich

$$\alpha_D = 7^{\circ} 18'$$

Die Rechtsmodification drehte noch etwas schwächer. Auch die Linksdrehung dürfte vielleicht noch erhöht werden können.

Das Isohydrobenzoïn stellt somit den Traubensäuretypus dar, während das Hydrobenzoïn der Mesoweinsäure entspricht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 279.