

Die Krystalle schmelzen bei 141°, sind leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff, Aceton, Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Das Carbinol zeigt Halochromie, es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure smaragdgrün.

Dieses Carbinol giebt, in Benzol aufgelöst, unter Zusatz von entwässertem Glaubersalz beim längeren Einleiten von Chlorwasserstoff leicht ein Chlorid, das sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit zu sein scheint. Dieses Chlorid untersuchen wir zur Zeit nach verschiedenen Richtungen hin und hoffen, in Bälde hierüber, ebenso über weitere Derivate des Benzoylhydrochinondimethyläthers berichten zu können.

Stuttgart, den 4. Februar 1905. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

130. W. Marckwald und R. Meth: Ueber Amidbildung zwischen optisch-activen Säuren und Basen und die optisch-activen α -Amido-äthylbenzole.

[Aus dem II. chem. Univers.-Laborat. zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1904 von W. Marckwald.]

(Eingegangen am 11. Februar 1905.)

W. Marckwald und Al. Mc Kenzie¹⁾ haben gezeigt, dass die Esterbildung zwischen einem optisch-activen Alkohol und zwei spiegelbildisomeren Säuren, bezw. zwischen einer optisch-activen Säure und zwei spiegelbildisomeren Alkoholen mit ungleicher Geschwindigkeit erfolgt. Durch fractionirte Veresterung racemischer Mandelsäure mit *l*-Menthol gelang es ihnen, aus der Restsäure *l*-Mandelsäure abzuscheiden und damit zum ersten Male eine optisch-active Verbindung aus der Racemverbindung nach einer wesentlich anderen als einer der drei Pasteur'schen Methoden zu gewinnen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2130 [1899]; **33**, 208 [1900]; **34**, 469 [1901].

²⁾ Missverständlich (A. Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, II. Aufl., 1904) ist die Marckwald-Mc Kenzie'schen Spaltungsmethode so aufgefasst worden, als ob die racemische Säure mit einem optisch-activen Alkohol verestert und das Estergemisch vermöge der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der beiden Ester getrennt würde. Eine derartige, praktisch übrigens noch nicht durchgeführte Spaltung würde sich ebenso, wie die Methoden von Erlenmeyer und Neuberg, eng an die auf Alkaloidsalzbildung beruhende Pasteur'sche Spaltungsmethode anschliessen und theoretisch nichts wesentlich Neues bieten.

Schon in ihrer ersten Abhandlung haben die Autoren darauf hingewiesen, dass diese Methode einer Verallgemeinerung fähig sein dürfte. Optisch-active Substanzen werden in solchen Fällen mit Spiegelbildisomeren mit merklich ungleicher Geschwindigkeit reagiren, in welchen es sich um Reactionen handelt, deren Verlauf in hohem Grade von der Constitution der Reagentien abhängt.

Schon vor längerer Zeit hat M. Scholtz¹⁾ in dieser Richtung die Reaction zwischen inactivem *N*-Methyl- α -pipercolin und optisch-activem Amyljodid studirt. Indessen faud er bei unvollständiger Einwirkung der Reagentien die unveränderte Base völlig inactiv.

Wir haben einen ähnlichen Versuch mit dem gleichen Ergebniss angestellt. Wir liessen auf Brucin (1 Mol.) in Chloroformlösung den inactiven α -Chlor-phenylelessigsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$, (2 Mol.) in der Kälte einwirken. Das Brucin wandelt sich schnell in das entsprechende Chlorid des Betaïnesters um, das aus der Lösung auskrystallisirt und nicht näher untersucht wurde. Der überschüssige Chlorphenylessigester wurde isolirt und erwies sich als völlig inactiv.

Eine Reaction, deren Geschwindigkeit in hohem Grade von der Constitution der Reagentien abhängig ist, ist nach den Untersuchungen Menschutkin's²⁾ die Amidbildung. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob die Amidbildung zwischen einem Paar optisch entgegengesetzt activer Säuren einerseits und einer optisch-activen Base andererseits sich mit genügend verschiedener Geschwindigkeit vollzöge, sodass durch fractionirte Amidbildung in ähnlicher Weise, wie durch fractionirte Veresterung, eine gewisse Spaltung der racemischen Säuren erreicht werden könnte.

Ein erster, orientirender Versuch wurde mit *r*-Mandelsäure und *l*-Menthylamin angestellt. 5 g *r*-Mandelsäure und 5 g *l*-Menthylamin (äquivalente Mengen) wurden im Oelbade 10 Stunden auf 160—170° erhitzt, wobei die anfangs feste Masse sich allmählich verflüssigte. Beim Erkalten erstarrte sie zu einem Gemisch von mandelsaurem Menthylamin und Mandelsäurementhylamid. Die Masse wurde zur Zersetzung des Salzes mit 1.4 g Natriumhydroxyd in 10-procentiger, wässriger Lösung versetzt und unter Umschütteln gelinde erwärmt. Dabei entstehen zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere besteht aus einem Gemisch von Menthylamin und Amid, die untere aus der alkalischen Mandelsäurelösung. Letztere liess man ab, befreite sie durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether völlig von Amin und Amid, versetzte mit Schwefelsäure im Ueberschuss, um die Mandelsäure

¹⁾ Diese Berichte 34, 3015 [1901].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 29, 422 [1884].

frei zu machen, und schüttelte schliesslich mit Aether bis zur Erschöpfung aus. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten 3.2 g völlig farblose Mandelsäure. Es waren demnach 36 pCt. der Säure in Amid umgewandelt worden. Die Restsäure erwies sich als optisch-activ. In 12.5-procentiger, wässriger Lösung wurde im 2 dm-Rohr $\alpha_D = -1.27^\circ$ beobachtet, daraus folgt, $[\alpha]_D = -5.1^\circ$. Da für reine *l*-Mandelsäure $[\alpha]_D = -156^\circ$ ist, so enthielt die untersuchte Säure also etwa 3.3 pCt. *l*-Säure.

Marckwald und Mc Kenzie¹⁾ haben gezeigt, wie aus ihren Beobachtungen betreffs der Veresterung von Mandelsäure und Menthol auf Grund der bekannten Formel von Hecht, Conrad und Brückner²⁾:

$$c = \frac{\log \frac{a-x}{a}}{\log \frac{b-y}{b}}$$

das Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten von *l*- und *d*-Mandelsäure gegen *l*-Menthol berechnet werden kann. Sie fanden $c = 0.897$. In analoger Weise lässt sich aus den obigen Daten über die Amidbildung zwischen Mandelsäure und *l*-Menthylamin das Verhältniss der Amidbildungsgeschwindigkeiten zwischen *l*- und *d*-Mandelsäure und *l*-Menthylamin berechnen. Dabei ergibt sich $c = 0.862$. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten ist also in diesem Falle grösser als in jenem.

Nachdem durch diesen Versuch die Brauchbarkeit der Methode erwiesen war, stellten wir uns die Aufgabe, sie zur Darstellung einer optisch-activen Base zu verwenden, welche bisher nur sehr unvollkommen bekannt war, nämlich des α -Phenyl-äthylamins, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$.

Die Spaltung der inactiven Base in die activen Componenten hat zuerst Kraft³⁾ mittels Weinsäure ohne Erfolg angestrebt. Später erzielte Lovén⁴⁾ eine gewisse Trennung der Tartrate, indessen mit unsicherem und höchst unvollkommenem Erfolge. Pope und Harvey⁵⁾ gelang es nicht, die *d*-Camphersulfonate zu trennen. Neuerdings führte die Untersuchung der *d*-Bromcamphersulfonate durch Kipping und Hunter⁶⁾ zu einem günstigeren Ergebniss. Ihnen gelang wohl die Reindarstellung des Salzes der *l*-Base, aber die

1) Diese Berichte 34, 470 [1901].

2) Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 306 [1889].

3) Diese Berichte 23, 2783 [1890]. 4) Diese Berichte 29, 2313 [1896].

5) Journ. chem. Soc. 75, 110 [1899].

6) Journ. chem. Soc. 83, 1147 [1903].

gewonnene Menge reichte zur Isolirung der reinen Base nicht mehr aus.

Wir haben sowohl das *d*- wie des *l*- α -Phenyläthylamin in zu einer gründlichen Untersuchung ausreichenden Menge isoliren können. Zu dem Zweck haben wir die inactive Base mit der äquivalenten Menge *l*-Chinasäure erhitzt, um das zunächst entstehende Salz theilweise in das zugehörige Amid umzuwandeln. Chinasäure wurde ziemlich willkürlich deshalb gewählt, weil sie zu den billigeren, optisch-activen Säuren gehört und einbasisch ist, wodurch Complicationen bei der Amidbildung vermieden werden.

Ein Vorversuch zeigte, dass die *d*-Base langsamer als die *l*-Base amidirt wird. 18.8 g α -Phenyläthylamin und 29.8 g *l*-Chinasäure wurden in einem Kölbchen $4\frac{1}{2}$ Stunden im Oelbade auf 165° erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Sie wurde mit einer verdünnten Lösung von 6 g Natriumhydroxyd versetzt. Dadurch wird das Chinat der Base zersetzt, während das Chinasäurephenyläthylamid gegen verdünnte Natronlauge auch in der Siedehitze recht beständig ist. Leitet man nun durch die Masse Wasserdampf, so tritt völlige Lösung ein, und das freie Phenyläthylamin destillirt mit den Wasserdämpfen über. Dessen Menge wurde titrimetrisch bestimmt. Sie betrug 10.4 g, entsprechend 55 pCt. der angewandten Base. Diese Base wurde nun in der üblichen Weise rein abgeschieden und im Polarisationsapparat geprüft. Sie zeigte den Drehungswinkel $\alpha_D = +1.13^{\circ}$ ($l = 1$). Wie weiter unten gezeigt werden soll, beträgt der Drehungswinkel der reinen *d* Base 37.7° . Demnach enthielt die Base 3 pCt. überschüssige *d*-Base. Berechnet man aus diesen Daten das Verhältniss der Amidbildungsgeschwindigkeiten von *d*- und *l*-Phenyläthylamin gegenüber *l*-Chinasäure nach der Hecht-Conrad-Brückner'schen Formel, so ergibt sich $c = 0.878$.

Als nun in ähnlicher Weise 100 g α -Phenyläthylamin mit Chinasäure fractionirt amidirt und die Restbase nach der Isolirung mehrfach von neuem mit Chinasäure erhitzt wurde, blieben schliesslich etwa 25 g Base übrig, deren Drehungswinkel $\alpha_D = +3.5^{\circ}$ ($l = 1$), entsprechend 9.3 pCt. überschüssiger *d*-Base, betrug.

Bevor wir die Isolirung der reinen *d*-Base aus diesem Basengemisch beschreiben, welche sehr leicht gelingt, wollen wir das Ergebniss der Untersuchung des Amidirungsproductes besprechen. Nach dem Abtreiben der unamidirten Base verbleibt in der heissen, wässrigen Lösung, neben chinasauerm Natrium, ein Gemenge von *l*-Chinasäure-*l*-phenyläthylamid und *l*-Chinasäure-*d*-phenyläthylamid, in welchem die erstere Verbindung überwiegt. Diese beiden Verbindungen sind nicht spiegelbildisomer, unterscheiden sich also, wie in anderen Eigenschaften, so in ihren Löslichkeitsverhältnissen, und zwar so beträchtlich,

dass beim Erkalten der Lösung der weitaus grösste Theil des *l*-Chinasäure-*l*-phenyläthylamids fast rein auskrystallisirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Aethyl- oder Methyl-Alkohol ist die Verbindung völlig rein. Sie schmilzt bei 220°, ist fast völlig unlöslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, in Wasser Aethyl- und Methyl-Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, in Pyridin auch in der Kälte ziemlich leicht löslich.

0.2614 g Sbst.: 0.5819 g CO₂, 0.1665 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₃N. Ber. C 61.0, H 7.2.

Gef. » 60.7, » 7.1.

Das Drehungsvermögen wurde in Pyridinlösung bestimmt. Für $c = 6.692$ und $l = 2$ betrug $\alpha_D = -12.33^\circ$, demnach $[\alpha]_D = -92.1^\circ$.

Aus der Mutterlauge von dem *l*-Phenyläthylamid krystallisirt nach starker Concentration noch eine kleine Menge derselben Verbindung aus. Nach dem weiteren Abdampfen der Lösung hinterblieb ein zäher Syrup, welcher nicht zur Krystallisation zu bringen war und hauptsächlich das *l*-Chinasäure-*d*-phenyläthylamid enthielt. Aus diesem Rückstand lässt sich das *d*-Phenyläthylamin, noch durch etwa 12–13 pCt. *l*-Base verunreinigt, gewinnen.

Zur Darstellung des *l*-Phenyläthylamins wurde das Chinasäureamid durch Kochen mit Salzsäure zerlegt. Diese Spaltung erfolgt nicht glatt, weil ein beträchtlicher Theil der Base unter Bildung von Ammoniak und α -Chloräthylbenzol weiter zerlegt wird. Da sich auch bei Anwendung von anderen Säuren oder Alkalien die Hydrolyse des Amides stets unter Bildung von Nebenproducten vollzog, so blieb man schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen.

50 g Amid werden mit 250 g rauchender Salzsäure versetzt, wobei sie sich klar lösen. Auf Zusatz von 250 ccm Wasser erstarrt diese Lösung zu einem Krystallbrei, weil das Amid nur in concentrirter Salzsäure leicht löslich ist. Erhitzt man nun die Masse am Rückflusskühler zum Sieden, so tritt bald Lösung ein, während sich die Flüssigkeit dunkel färbt und ein tiefbraunes Oel abscheidet. Nach 1½ stündigem Kochen ist die Spaltung vollendet. Leitet man nun Wasserdampf durch die Lösung, so geht mit den Dämpfen das gebildete Oel fast farblos über.

Es erwies sich als reines α -Chloräthylbenzol und war optisch inactiv. Bei der Umwandlung der Base in die Chlorverbindung tritt also Racemisirung ein. Die Base selbst wurde nach Entfernung der Chlorverbindung aus der salzsauren Lösung durch Alkali in Freiheit gesetzt, mit Wasserdämpfen übergetrieben, in das salzsaure Salz umgewandelt und daraus wieder abgeschieden. Nach dem Trocknen über Kalihydrat auf dem Wasserbade wurde sie destillirt. Die Reinheit wurde titrimetrisch geprüft.

0.2916 g Base verbrauchten 19.97 ccm Salzsäure (0.1213-n). Berechnet 20.05 ccm.

Das Drehungsvermögen dieser Base beträgt bei 22° , wie sich aus der hier folgenden Tabelle über die Rotationsdispersion ergibt, $[\alpha]_D = 39.51^\circ$, die Dichte $d_4^{22} = 0.9503$. Zur Bestimmung der Rotationsdispersion bedienen wir uns, abgesehen von der Benutzung des gelben Natriumlichtes, der Landolt'schen Strahlenfilter. Die Ablenkung des rothen, gelben und grünen Lichtstrahls wurde im 2 dm-Rohr gemessen, dagegen diejenige der blauen Strahlen im 5 cm-Rohr, weil sonst die Drehungswinkel zu gross und die Einstellungen zu unsicher werden.

Lichtart	Wellenlängen α beobachtet	α für $l = 1$ cm	$[\alpha]$
Roth	0.6659 μ — 57.10 ⁰	— 28.55 ⁰	— 30.04 ⁰
Natriumlicht . .	0.5892 » — 75.11 ⁰	— 37.55 ⁰	— 39.51 ⁰
Grün	0.533 » — 94.36 ⁰	— 47.18 ⁰	— 49.65 ⁰
Hellblau	0.4885 » — 29.1 ⁰	— 58.2 ⁰	— 61.3 ⁰
Dunkelblau . . .	0.4482 » — 35.8 ⁰	— 71.6 ⁰	— 75.4 ⁰

Kipping und Hunter¹⁾ haben aus Mangel an Material das Drehungsvermögen des von ihnen aus dem *d*-Bromcampfersulfonat gewonnenen *l*-Phenyläthylamins nur in wässrig-alkoholischer Lösung bestimmt. Sie fanden $[\alpha]_D = -25^\circ$ in ungefähr 3-procentiger Lösung. Welche Mischung von Wasser und Alkohol sie anwandten, ist aus ihren Angaben nicht ersichtlich; auch erscheint der Zusatz von Alkohol nicht recht motivirt, weil sich eine 3-procentige wässrige Lösung der Base leicht erhalten lässt. Da aber das von den genannten Autoren gefundene Drehungsvermögen auffallend niedrig erschien, haben wir 0.539 g Base unter Zusatz von 1 ccm Alkohol mit Wasser zu 20 ccm gelöst und den Drehungswinkel im 2 dm-Rohr bestimmt. Wir fanden $\alpha_D = -1.38^\circ$, also $[\alpha]_D = -25.6^\circ$. Demnach haben Kipping und Hunter annähernd reines *l*-Phenyläthylamin in Händen gehabt.

Das zeigte auch die Untersuchung des Drehungsvermögens des Chlorhydrates der Base. Kipping und Hunter fanden für die 4-procentige Lösung $[\alpha]_D = -3.7^\circ$. Unsere Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. Zur Untersuchung wurde aus Aceton umkrystallisirtes Salz verwandt, welches bei 171° schmolz²⁾.

c	α_D ($l = 2$)	$[\alpha]_D$
31.45	— 5.20 ⁰	— 8.27 ⁰
25.16	— 3.53 ⁰	— 7.01 ⁰
18.87	— 2.24 ⁰	— 5.93 ⁰
10.00	— 0.91 ⁰	— 4.57 ⁰
4.00	— 0.28 ⁰	— 3.50 ⁰

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Das racemische Salz schmilzt bei 158° (Tafel, diese Berichte 22, 1856 [1889]).

Wir haben oben gezeigt, dass bei der Spaltung des Chinasäure-*l*-phenyläthylamids neben der activen Base racemisirtes Chloräthylbenzol entsteht. Daher lag der Gedanke nahe, dass auch die Base theilweise racemisirt sein könnte und nicht das reine *l*-Phenyläthylamin darstellte. Dieses Bedenken wird dadurch hinfällig, dass das Drehungsvermögen der *d*-Base, welche auf einem völlig einwandfreien Wege gewonnen wurde, mit demjenigen der *l*-Base bis auf das Vorzeichen übereinstimmte.

Mit der *l*-Base verunreinigtes *d*-Phenyläthylamin von hohem Drehungsvermögen lässt sich durch Kochen des, wie oben angegeben, nach der Abscheidung des *l*-Chinasäure-*l*-phenyläthylamids zurückbleibenden Syrups mit Salzsäure in ganz ähnlicher Weise gewinnen, wie aus dem *l*-Amid die *l*-Base bereitet wurde. Die Base zeigte eine spec. Drehung von $+29.5^\circ$. Zur Darstellung der reinen *d*-Base gingen wir aber zunächst nicht von dieser hochprocentigen Base, sondern von derjenigen Base aus, die bei der fractionirten Amidbildung aus der inactiven Base zurückgeblieben war und kaum 10 pCt. an überschüssiger *d*-Base enthielt.

Um aus solchen Mischungen einer optisch-activen Verbindung mit dem zugehörigen inactiven Körper die active Substanz abzuscheiden — eine Aufgabe, vor die man bei der Isolierung optisch-activer Verbindungen häufig gestellt ist —, hat man nicht selten ein sehr bequemes Mittel zur Verfügung, welches von dem Einen von uns¹⁾ schon mehrfach mit Erfolg angewandt, sonst aber kaum praktisch verwendet worden ist. Es genügt nämlich, irgend eine krystallinische Verbindung des betreffenden Stoffes aufzufinden, in welcher die inactive Substanz nicht als Racemverbindung, sondern als *dl*-Conglomerat vorliegt, um durch einen einfachen Krystallisationsprocess den Ueberschuss an optisch-activer Substanz leicht und quantitativ von der *dl*-Mischung abtrennen zu können. Verdampft man nämlich ein Lösungsmittel, welches ein Gemisch ungleicher Theile optisch entgegengesetzt activer Stoffe gelöst enthält, so scheidet sich so lange die im Ueberschuss vorhandene optisch-active Verbindung aus, bis von beiden Formen gleich viel in der Lösung enthalten ist, wofern nur die beiden Formen sich nicht zu einer Racemverbindung vereinigen. Ob aber letzteres der Fall ist, ist bei Anwendung einer an überschüssiger optisch-activer Substanz genügend armen Mischung ebenfalls sehr leicht zu entscheiden. Wenn nämlich beim Verdunsten des Lösungsmittels sich anfangs inactive Substanz ausscheidet, so ist dies eine Racemverbindung, scheidet sich active Substanz aus, so bilden die Spiegelbildformen ein *dl*-Conglomerat.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 29, 42 [1896]; 32, 1089 [1899].

Um nun im vorliegenden Falle aus dem Phenyläthylamin vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 3.68^\circ$, wie es bei der unvollkommenen Amidbildung mit Chinasäure zurückgeblieben war, die reine *d*-Base abzuscheiden, galt es, irgend ein krystallisirtes Salz der Base aufzufinden, welches nicht als Racemverbindung, sondern als *dl*-Conglomerat existirte. Versuche mit dem Chlorhydrat und Oxalat hatten nicht das erwünschte Ergebniss. Denn bei der fractionirten Krystallisation der Acetonlösung des ersteren bzw. der wässrigen Lösung des letzteren Salzes ergab sich, dass anfänglich inactives Salz auskrystallisirte. Dagegen erwies sich das Sulfat als ein geeignetes Salz. Diese Verbindung ist in Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich. In 90-procentigem Alkohol löst sie sich in der Hitze ziemlich leicht auf und beim Erkalten der Lösung scheidet sich zuerst der Ueberfluss an activem Salz in Krystallen aus. Die Lösung wird, wenn genügende Salzausscheidung erfolgt ist, gänzlich inactiv. Wählt man also das Verhältniss zwischen Salz und Lösungsmittel so, dass die Lösung noch eben nachweisbar activ bleibt, so stellt das auskrystallisirte Salz die reine *d*-Verbindung dar.

Dieses Salz schmilzt gegen 272° unter Aufschäumen, während das *dl*-Salz bei 245° in ähnlicher Weise schmilzt¹⁾

Aus dem *d*-Sulfat wurde mit Alkali in der üblichen Weise das reine *d*-Phenyläthylamin abgeschieden. Es zeigte im 5 cm Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = + 18.85^\circ$, demnach $[\alpha]_D = + 39.66^\circ$. Dieser Werth stimmt mit dem für die *l*-Base gefundenen, $[\alpha]_D = - 39.51^\circ$, genügend überein.

Der *d*-Phenyläthylharnstoff, $C_6H_5.C(CH_3).NH.CO.NH_2$, wurde aus dem salzsauren Salz der Base und Kaliumcyanat in der üblichen Weise gewonnen. Er löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Pyridin, heissem Wasser und Benzol, nicht in Ligroin und schmilzt bei $122-123^\circ$. Die Racemverbindung schmilzt bei $137^{0.2}$). Das Drehungsvermögen der *d*-Verbindung wurde in absolutem Alkohol ($c = 4.035$, $l = 2$) bestimmt. Der Drehungswinkel betrug $\alpha_D = + 3.73^\circ$, mithin $[\alpha]_D = + 46.2^\circ$.

Das *l*-Phenyläthylamin wurde in das optisch-active Phenylmethylcarbinol übergeführt.

Zu dem Zwecke wurden in die heisse, concentrirte Lösung von 9 g des Sulfates der Base 5.5 g festes Natriumnitrit eingetragen und die Lösung am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Dabei scheidet sich der Alkohol als dunkel gefärbtes Oel ab. Nach Verlauf einer halben Stunde wurden zur Lösung einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure²⁾ gefügt, wobei die Reaction

1) Tafel, diese Berichte **19**, 1930 [1886] giebt 170° an.

2) Kann, Tafel, diese Berichte **27**, 2308 [1894].

3) Vergl. Linnemann, Ann. d. Chem. **144**, 132 [1867].

wieder kräftig einsetzte, und nach einiger Zeit diese Operation noch einige Male wiederholt, bis der Schwefelsäurezusatz keine merkliche Wirkung mehr ausübte. Hiernach wurde der Alkohol mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdstilliren des Aethers wurde der Rückstand fractionirt destillirt. Dabei gingen 7 g zwischen 200° und 210° über, also nahezu 80 pCt. der theoretischen Ausbeute. Im Destillirkolben hinterblieb ein geringer, hochsiedender Rückstand. Der durch Fractioniren gereinigte Alkohol (Sjp. 203°) zeigte im 5 cem Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = + 1.35^\circ$; die Dichte war $d_4^{21} = 1.007$, mithin $[\alpha]_D = + 2.7^\circ$.

Ob dieser rechtsdrehende Alkohol in die *l*- oder in die *d*-Reihe gehört, bleibt eine offene Frage, weil beim Uebergang der Base in den Alkohol eine ähnliche Verschiebung der Radicale am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattgefunden haben könnte, wie sie Walden bei seinen schönen Untersuchungen in der Aepfelsäurereihe beobachtet hat. Auch spricht das verhältnissmässig geringe Drehungsvermögen des Alkohols für die Vermuthung, dass bei seiner Bildung theilweise Racemisirung stattgefunden hat.

Schliesslich wurde noch ein Derivat des *l*-Phenyläthylamins näher studirt, dessen Untersuchung ein besonderes Interesse bot, nämlich die Benzoylverbindung.

Kipping und Hunter¹⁾ haben diese Verbindung nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus der optisch activen Base dargestellt und fanden sie inactiv und im Schmelzpunkt mit dem racemischen Benzoyl- α -phenyläthylamin übereinstimmend. Sie nahmen daher an, dass bei der Benzoylirung Racemisirung eingetreten sei. Dass bei einem so gelinden chemischen Eingriff, wie ihn die Benzoylirung nach dem genannten Verfahren darstellt, Racemisirung erfolgen sollte, schien uns überaus unwahrscheinlich. Wir haben daher den Versuch wiederholt und in der That gefunden, dass die Annahme der Autoren unrichtig und auf einen eigenartigen Zufall zurückzuführen ist. Auch wir fanden, als wir die Benzoylverbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten, deren Schmelzpunkt wie Kipping und Hunter bei 120°. Den gleichen Schmelzpunkt zeigt die Racemverbindung. Die verdünnte, alkoholische Lösung der ersteren Verbindung zeigte kaum eine Ablenkung der Polarisationsebene des Lichtes. Als wir aber die beiden Benzoylverbindungen mischten, zeigte sich bei der Schmelzpunktsbestimmung sofort, dass sie nicht identisch sein konnten. Denn eine Mischung etwa gleicher Theile schmolz unscharf etwa 10° niedriger als die Bestandtheile.

¹⁾ u. a. O.

Die nähere Untersuchung ergab nun zunächst, dass die Benzoylverbindung aus dem *l*-Phenyläthylamin nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich 125.5°, zeigte, während derjenige der Racemverbindung unverändert blieb. Ferner aber zeigte sich, als verschiedene Lösungen des *l*-Benzoyl-phenyläthylamins im Polarisationsapparat untersucht wurden, dass diese Verbindung nur in äthylalkoholischer Lösung, besonders in verdünnter, ein äußerst geringes, in anderen Lösungsmitteln aber ein recht beträchtliches Drehungsvermögen besitzt. Die folgende Tabelle gibt über unsere Beobachtungen eine Uebersicht.

Lösungsmittel	c	$\alpha_D(1=2)$	$[\alpha]_D$
Benzol	3.005 g	- 2.40°	- 39.9°
Chloroform	10.025 »	- 2.97°	- 14.8°
Propylalkohol abs.	5.05 »	- 0.4°	- 4.0°
Aethylalkohol »	4.78 »	+ 0.03°	+ 0.3°
» »	10.25 »	+ 0.31°	+ 1.54°
Methylalkohol	10.285 »	+ 1.49°	+ 7.24°
»	5.142 »	+ 0.86°	+ 8.36°

131. W. Marckwald und David M. Paul:

Ueber die Umwandlung von Racemkörpern in die optisch-activen Verbindungen.

(Aus dem II. chem. Universitätslaborat. zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 12. December 1904 von Hrn. W. Marckwald.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar 1905.)

Bekanntlich lassen sich viele optisch-active Verbindungen durch Erhitzen racemisiren. Pasteur¹⁾ hat diese Erscheinung zuerst beobachtet, als er *d*-weinsaures Cinchonin einige Stunden auf 165—175° erhitzte, dabei wandelt sich die *d*-Weinsäure in Traubensäure um. Später zeigte sich, dass auch beim Erhitzen der *d*-Weinsäure für sich Racemisirung erfolgt.

van 't Hoff hat dann in seinem klassischen Werke »Lagerung der Atome im Raum« gezeigt, dass die stereochemische Hypothese sich mit solchen Racemisirungen abzufinden weiss, indem sie die Vorstellung zulässt, dass Platzwechsel zwischen den am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftenden Radicalen eintritt. Sie erfordert aber,

¹⁾ Compt. rend. 37, 162 [1853].