

# Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.

Von

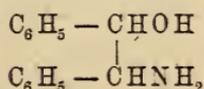
W. Bruhns in Strassburg i. E.

Mit 6 Figuren.

Die vorliegenden Körper wurden von Herrn Prof. ERLÉNMEYER jun. in Strassburg, dem ich auch die im Folgenden wiedergegebenen chemischen Erläuterungen verdanke, dargestellt und mir zur krystallographischen Untersuchung übergeben. Es sind durchweg Abkömmlinge des Diphenyläthans.

## Stereoisomere Diphenyläthylaminbasen.

Nach der VAN'T HOFF'schen Theorie müssen von der Formel



zwei stereoisomere Vertreter existiren. Der eine derselben wurde bereits früher von GOLDSCHMIDT und POLONOWSKA<sup>1</sup> dargestellt durch Reduction des Benzoinoxims oder des Benzilmonoxims:



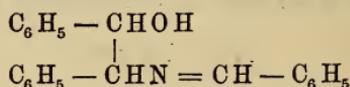
Der andere Vertreter dieser Formel wurde dagegen neuerdings von ERLÉNMEYER jun. bei der merkwürdigen Re-

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 20. 492. 1887. 21. 483. 1888.

action zwischen Benzaldehyd und Glycocoll und von Benzaldehyd und Benzylamin erhalten.

Wie die weiteren Untersuchungen von ERLLENMEYER jun.<sup>1</sup> und SOEDERBAUM<sup>2</sup> zeigen, entstehen beide Vertreter bei allen genannten Reactionen, nur tritt bei der Reaction von GOLDSCHMIDT und POLONOWSKA die Bildung des einen, bei der von ERLLENMEYER die Bildung des anderen in den Vordergrund. Die GOLDSCHMIDT'sche Base hat den Schmelzpunkt 163°, die ERLLENMEYER'sche schmilzt bei 129—130°.

Bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll wird vorzugsweise die Base vom Schmelzpunkt 129—130° gebildet. Dieselbe scheidet sich ab in Form ihrer in Wasser unlöslichen, in Alkohol schwer löslichen Benzylidenverbindung,



einem in lebhaft glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 131° schmilzt (Fig. 1).

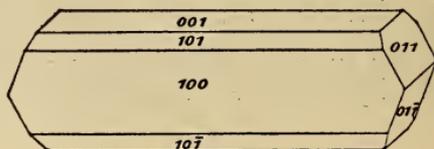


Fig. 1.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2,22905 : 1 : 2,1187; \beta = 82^\circ 8'.$$

Beobachtete Formen: OP (001);  $\pm P\infty$  ( $\bar{1}01$ );  $-P\infty$  (101);  $\infty P\infty$  (100);  $P\infty$  (011);  $\infty P\infty$  (010). Die Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt, OP ist mitunter vorherrschend, manchmal sind auch  $\infty P\infty$  oder  $-P\infty$  am stärksten entwickelt.  $\infty P\infty$  fehlt an den meisten Krystallen; wo es auftritt, ist es sehr schmal, so dass genaue Messungen nicht möglich waren. An grösseren Krystallen sind die Flächen meist etwas gekrümmt, und es treten an ihnen eigenthümlich gestaltete, von einer Fläche von (011) ausgehende röhrenförmige Hohlräume

<sup>1</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28. 1866. 1895; 29. 295. 1896; 30. 1525. 1527. 1897.

<sup>2</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 28. 2522. 1895.

auf (vergl. Fig. 2), die sich nach der Mitte des Krystalls zu verjüngen, aber nicht selten den ganzen Krystall durchsetzen

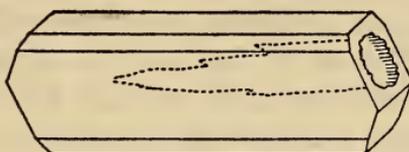


Fig. 2.

und stellenweise so gross sind, dass die feste Substanz nur dünne Wände bildet. Die zur Messung geeigneten Krystalle waren 1—2 mm lang und höchstens  $\frac{1}{2}$  mm dick.

	gemessen <sup>1</sup>	berechnet
001 : 100	82° 8'*	—
101 : 100	42 20 *	—
001 : 011	64 44 *	—
100 : 10 $\bar{1}$	50 39	50° 28'
10 $\bar{1}$ : 00 $\bar{1}$	47 16	47 14
101 : 011	70 47	70 48

Die Krystalle sind farblos bis schwach gelblich durchsichtig. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zur Symmetrieebene. Auf 101 tritt eine Axe schief aus, nach 001 hin gerichtet, die andere steht fast senkrecht auf 100. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Durch Zersetzung des eben beschriebenen Körpers mit Salzsäure entsteht daraus das salzsaure Salz unter Abscheidung von Benzaldehyd.

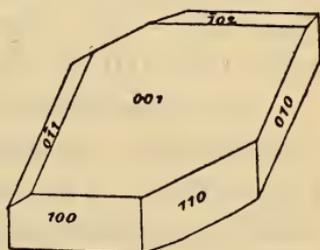


Fig. 3.

Dasselbe krystallisirt aus Wasser oder Salzsäure in dünnen, anscheinend rechteckigen Blättchen (Fig. 3).

Krystallsystem: triklin.

$a : b : c = 0,60151 : 1 : 1,1631$ .  $\alpha = 88^\circ 42'$ ,  $\beta = 119^\circ 40'$ ,  $\gamma = 90^\circ 25'$ .

Beobachtete Formen:  $0P$  (001);  $\infty P\infty$  (100);  $\infty P\infty$  (010);  $\infty P'$  (110);  $P,\infty$  (0 $\bar{1}$ 1);  $\frac{1}{2}P,\infty$  (10 $\bar{2}$ ). Die Krystalle sind dünn-tafelförmig nach  $0P$ . Alle übrigen Flächen sind sehr klein;

<sup>1</sup> Die hier und im Folgenden angegebenen Winkel sind Normalenwinkel. Die zur Berechnung benutzten Werthe sind mit \* bezeichnet.

nicht selten treten die drei Pinakoide allein auf, und dann erscheinen die Krystalle als rechteckige Täfelchen. Ausserordentlich häufig sind Zwillinge nach OP; an ihnen sind die Einzelindividuen um die Hälfte verkürzt, sodass ein einspringender Winkel (von ca.  $3^{\circ}$ ) nur auf der Fläche 010 auftritt. Da die Flächen 010 bzw. 0 $\bar{1}$ 0 oft sehr klein und etwas gekrümmt sind, daher schlechte Reflexe geben, und die Winkel 001 : 100 und 100 : 10 $\bar{2}$  nicht sehr verschieden sind, lässt sich in vielen Fällen nur durch die optische Untersuchung feststellen, ob Zwillinge vorliegen oder einfache Krystalle.

	gemessen	berechnet
001 : 100	60° 20' *	—
001 : 010	91 18 *	—
100 : 010	89 35 *	—
010 : 110	58 40 *	—
001 : 0 $\bar{1}$ 1	40 8 *	—
001 : 110	65 54	65° 44'
100 : 10 $\bar{2}$	61 50	61 30

Spaltbarkeit parallel 010 wenig vollkommen. Auf 001 tritt eine optische Axe schief aus, nach 110 hin gerichtet. Die Ebene der optischen Axen bildet mit der Kante 001 : 0 $\bar{1}$ 0 einen Winkel von etwa  $22^{\circ}$  und steht fast senkrecht auf der Kante 001 : 110. Auf 010 beträgt die Auslöschungsschiefe gegen 010 : 001 ca.  $42^{\circ}$  und auf 100 gegen 100 : 001 ca.  $30^{\circ}$ .

Die isomere Base wurde dargestellt durch Reduction von Benzoinoxim. Ihr salzsaures Salz zeigt eine merkwürdige Polymorphie<sup>1</sup>. Die heisse Lösung derselben erstarrt beim Abkühlen gelatinös und nach einiger Zeit scheiden sich Kryställchen aus, welche z. Th. hexagonal, z. Th. monoklin sind. Durch öfteres Wiedererhitzen und Erkaltenlassen der Lösung lässt sich der grösste Theil der hexagonalen Kryställchen in die monoklinen überführen. Die letzteren sind dünne, längliche Blättchen, ohne erkennbare Endflächen, welche auf der schmalen Seite gerade, auf der breiten  $20^{\circ}$  schief auslöschen. Wegen ihrer Kleinheit konnten sie nicht gemessen werden. Von der anderen, labilen Form erreichten einige Krystalle hinreichende Grösse.

Krystallsystem: hexagonal.

<sup>1</sup> Vergl. hierzu ERLNMEYER, Ber. d. d. chem. Ges. 30. 1526.

In der Prismenzone liess sich durch Messung das Auftreten der Formen  $\infty P$  (10 $\bar{1}$ 0) und  $\infty P2$  (11 $\bar{2}$ 0) constatiren. Die Endflächen sind gerundet, so dass es nicht möglich war, dieselben durch Messung zu bestimmen. Zwillings- und Vielingsdurchwachsungen kommen mitunter vor nach einer Fläche von  $mP2$ , derart, dass die c-Axen der Individuen miteinander einen Winkel von annähernd 60° bilden und zwei Flächen des Prismas  $\infty P$  in eine Ebene fallen. Nimmt man die Zwillings-ebene als primäre Pyramide  $P2$  (11 $\bar{2}$ 2), so lässt sich aus der Neigung der c-Axen der beiden Individuen das Axenverhältniss berechnen:  $a : c = 1 : 1,732$ .

Manche Krystalle haben im Inneren röhrenartige Hohlräume.

Der Brechungsexponent wurde nach der Methode des Herzog von CHAULNES im weissen Licht für Strahlen  $\perp$  zur c-Axe bestimmt:  $\varepsilon = 1,63$ .

Charakter der Doppelbrechung negativ.

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen glänzenden Nadelchen (Fig. 4)<sup>1</sup>.

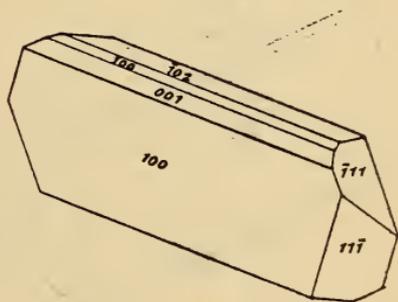


Fig. 4.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2,1370 : 1 : 2,8933. \quad \beta = 74^\circ 23'.$$

Beobachtete Formen:  $\infty P\infty$  (100);  $OP$  (001);  $+\frac{1}{2}P\infty$  ( $\bar{1}02$ );  $+\frac{1}{3}P\infty$  ( $\bar{1}06$ );  $+P$  ( $\bar{1}11$ ). Die Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt und nach  $\infty P\infty$  tafelförmig.  $+\frac{1}{3}P\infty$  ist selten und klein.

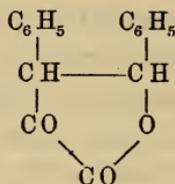
	gemessen	berechnet
100 : 001	74° 23' *	—
$\bar{1}00$ : $\bar{1}11$	69 48 *	—
$\bar{1}11$ : $11\bar{1}$	55 0 *	—
001 : $\bar{1}06$	12 52	13° 2'
001 : $\bar{1}02$	38 46	38 34

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zur Symmetrieebene, auf 100 tritt eine Axe schief (nach unten geneigt) aus.

<sup>1</sup> Dieser Krystall ist der Deutlichkeit halber stärker gedreht als die anderen und nach der in GROTH's Krystallographie. II. Aufl. p. 687 Anm. gegebenen Vorschrift gezeichnet.

II. Hydroxylakton und Desylessigsäure<sup>1</sup>.

Durch Reduction von dem durch Condensation von Benzaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure entstehenden Oxylakton



bildet sich ein schön krystallisirtes Hydroxylakton<sup>2</sup> vom Schmelzpunkt 170° neben einem nicht messbaren stereoisomeren Hydroxylakton. Beide sind durch die Formel auszudrücken:

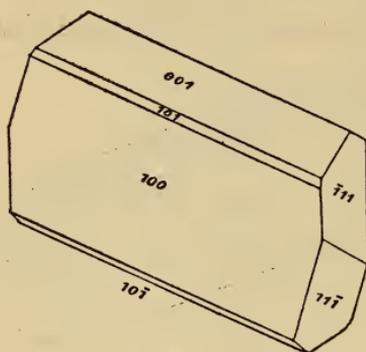
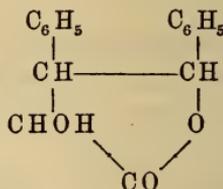


Fig. 5.



Das Krystallsystem der untersuchten Verbindung ist monoklin.

$$\begin{aligned}
 a : b : c &= 5,0936 : 1 : 4,8253. \\
 \beta &= 74^\circ 8'.
 \end{aligned}$$

Beobachtete Formen: OP (001); + P $\infty$  ( $\bar{1}01$ ); - P $\infty$  (101);  $\infty$ P $\infty$  (100); + P ( $\bar{1}11$ ) (Fig. 5<sup>3</sup>). Die kleinen nadelförmigen Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt.  $\infty$ P $\infty$  ist gewöhnlich vorherrschend, manchmal auch OP.

	gemessen	berechnet
001 : 100	74° 8'*	—
001 : $\bar{1}01$	50 53 *	—
$\bar{1}01$ : $\bar{1}11$	75 48 *	—
100 : 101	38 28	38° 14'
101 : 001	35 41	35 54
$\bar{1}11$ : $11\bar{1}$	28 20	28 24
001 : $\bar{1}11$	80 39	80 6
$\bar{1}00$ : $\bar{1}11$	81 46	81 54

<sup>1</sup> Nach ERLÉNMEYER jun., Ber. d. d. chem. Ges. 29. 2585.

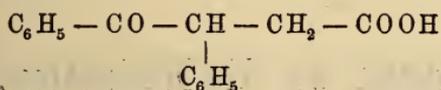
<sup>2</sup> Bisher noch nicht veröffentlicht.

<sup>3</sup> Vergl. die Anmerkung zu Fig. 4.

Die Krystalle sind farblos durchsichtig. Die Ebene der optischen Axen ist normal zur Symmetrieebene. Auf OP tritt die spitze Bisectrix schief (nach oben geneigt) aus. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ.

Spaltbar nach OP ziemlich vollkommen.

Aus diesen Laktone entsteht durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die Desylessigsäure:



welche bei 162—163° schmilzt und sich aus Alkohol in oktaëderähnlichen Krystallen abscheidet.

Krystallsystem: tetragonal.

$$a : c = 1 : 0,93742.$$

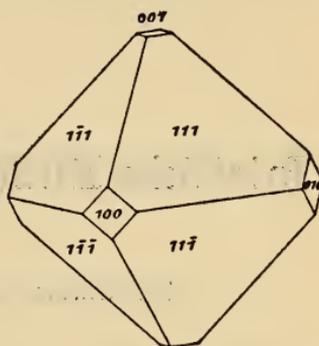


Fig. 6.

Beobachtete Formen: P (111); OP (001) selten und sehr klein;  $\infty P\infty$  (100) selten (Fig. 6).

	gemessen	berechnet
111 : 1 $\bar{1}$ 1	68° 42'*	—
111 : 11 $\bar{1}$	74 46	74° 54'

Die Krystalle sind durchsichtig, farblos bis schwach bräunlich. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Spaltbarkeit unvollkommen nach  $\infty P\infty$ .

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1898

Band/Volume: [1898\\_2](#)

Autor(en)/Author(s): Bruhns Wilhelm Franz Siegfried

Artikel/Article: [Krystallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen.. 53-59](#)