

Umgekehrt konnte der Schmelzpunkt des Salzes 209° durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure wieder auf 245° erhöht werden.

Aehnliche Beobachtungen über die Zusammensetzung des Goldsalzes, die allerdings nicht im Einzelnen in der Abhandlung angeführt sind, haben mich früher veranlasst, das Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure zu empfehlen, weil man nur dann sicher ist, für das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz den richtigen Goldgehalt zu finden. Dass man ausserdem für das aus reinem Wasser krystallisirte Präparat noch den Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punkt 209° mit zur Identificirung benutzen kann, ist selbstverständlich.

261. W. Marckwald: Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles, III¹⁾.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 19. April 1902.)

In einer früheren Mittheilung habe ich eine keineswegs erschöpfende Uebersicht über die Veröffentlichungen gegeben, welche sich mit der Trennung der Amylalkohole des Fuselöles nach der Pasteur'schen oder Le Bel'schen Methode beschäftigen. Hr. J. Kondakow legt Gewicht darauf, festgestellt zu sehen, dass er sich in Gemeinschaft mit Goldberg gleichfalls mit diesen beiden Methoden beschäftigt hat²⁾. Im Ergebniss sind diese Autoren nicht über die Resultate anderer Forscher hinausgelangt.

Neuerdings hat Bémont³⁾ eine Untersuchung über den Gährungs-amyalkohol veröffentlicht, bei welcher der Autor, gänzlich unkundig der einschlägigen Literatur, durch eine einfache fractionirte Destillation des Fuselöles zu reinem, activem Amylalkohol gelangt zu sein glaubt. Selbstverständlich liegt in dem dabei erzielten Product, dessen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -0.9^\circ$ bis -1.5° gefunden wurde, das be-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 34, 479 und 485 [1901].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 54, 442 [1896]. Goldberg, Inaug.-Dissert. Dorpat 1896.

³⁾ Compt. rend. 133, 1222 [1901].

kannte Gemisch von Isoamylalkohol und activem Amylalkohol vor. Ich würde diese Publication hier nicht erwähnt haben, wenn sie nicht bereits Schaden gestiftet hätte. Denn ihr folgte eine Veröffentlichung von A. Etard und A. Vila¹⁾: »Synthese eines isomeren Leucins«, welche sich mit Derivaten des Bémont'schen Amylalkohols beschäftigt, die nun gleichfalls als chemische Individuen aufgefasst werden und als solche dauernd in die Literatur übergangen, wenn dagegen nicht Einspruch erhoben würde.

In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand hatte ich auf die Thatsache hingewiesen, dass die Gährungsamylalkohole, welche von älteren Autoren beschrieben worden sind, viel reicher an activem Alkohol waren, als diejenigen, welche in neuerer Zeit andere Autoren und ich selbst hatten beschaffen können. Durch diese Beobachtung angeregt, habe ich Fuselöle aus Kartoffel-, Getreide- und Rübenzucker-melasse-Sprit einer Untersuchung in Bezug auf die Qualität ihrer Amylalkohole unterzogen und dabei in dem Melassefuselöl eine höchst ergiebige Quelle für die Beschaffung des activen Amylalkohols aufgefunden. Während nämlich der Amylalkohol aus Kartoffel- und Getreide-Sprit, wie sich aus der unten mitgetheilten Uebersicht ergibt, in den mir zur Verfügung stehenden Mustern 13.5—22 pCt. an activem Alkohol enthielt, schwankt bei dem Amylalkohol aus Melassesprit der Gehalt an activem Alkohol zwischen 48 und 58 pCt. Es ist sehr überraschend, dass dieser charakteristische Unterschied in der Zusammensetzung der Gährungsamylalkohole, welche von der Industrie in so bedeutenden Mengen producirt werden, bisher nicht bemerkt worden ist. Ob dieser Unterschied lediglich auf der Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien beruht oder nicht vielmehr ganz oder zum Theil auf die Verschiedenheiten der Gährverfahren zurückzuführen ist, soll noch weiter untersucht werden. Ich hoffe, diese Frage durch die freundliche Unterstützung, die mir seitens der Leiter einiger Spritfabriken in Aussicht gestellt worden ist, weiter klären zu können. Schon jetzt aber möchte ich nicht verfehlen, allen denjenigen Firmen, welche meine Untersuchungen durch Ueberlassung von Fuselölproben gefördert haben, insbesondere aber Hrn. Geheimrath Delbrück für den vielfach ertheilten Rath meinen wärmsten Dank auszusprechen. Die folgende Tabelle enthält das Verzeichniss der von mir untersuchten Fuselölproben und die Angabe des Drehungsvermögens der daraus durch sorgfältige, fractionirte Destillation abgeschiedenen Amylalkoholgemische.

¹⁾ Compt. rend. 134, 111 [1902].

I. Getreidefuselöl.	$\alpha_D (d = 2)$
Helbing-Wandsbeck	-2.0 ⁰
Giegold jr.-Schwarzenbach	-2.1 ⁰
Gebr. Berkel-Germersheim	} aus Würze {
Koolmann und Brouër-Leer	
II. Kartoffelfuselöl.	
Kahlbaum-Berlin	-1.3 ⁰
Schmederer-Ebersberg	-1.6 ⁰
Eisenmann-Berlin	-1.75 ⁰
Weger-Halenbeck	-1.8 ⁰
III. Melassefuselöl ¹⁾ .	
Brosche Sohn A.-G.-Lieben b. Prag	-4.65 ⁰
Wrede-Peine	-4.8 ⁰
Jungbunzlauer Spiritfabrik A.-G.	-4.9 ⁰
Spiritfabrik A.-G.-Brüx	} Probe I
	} Probe II
Wertheimer-Pardubitz	-5.6 ⁰

Die Trennung der Baryumamylsulfate.

Aus den Mittheilungen, welche Pasteur selbst über seine Versuche, die Baryumsalze der beiden Amylschwefelsäuren zu trennen, gemacht hat, und aus den Erfahrungen, welche andere Autoren, die die Beobachtungen Pasteur's nachprüften, gesammelt haben, hatte ich schon früher den Schluss gezogen, dass die Baryumamylsulfate aus Isoamylalkohol und activem Amylalkohol isomorph krystallisiren müssten. Von dieser Voraussetzung ausgehend, habe ich die Pasteur'schen Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Wengraf wieder aufgenommen und, als dieser, durch äussere Verhältnisse genöthigt, seine Untersuchung abbrechen musste, mit Hrn. Dr. Forghieri zu Ende geführt. Dabei hat sich gezeigt, dass in der That die beiden Salze eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, und dass bei demgemäss richtig geleitetem Krystallisationsverfahren die Trennung dieser Salze vollständig und sogar verhältnissmässig leicht gelingt. Pasteur selbst hat nach seinem Trennungsverfahren einen activen Amylalkohol von 74 pCt. erhalten können. Dieses Ergebniss ist von keinem der späteren Autoren erreicht worden, obgleich sie zum Theil viele Kilo Amylalkohol verarbeiteten. Dagegen haben wir, ausgehend von einigen hundert Gramm des Alkoholgemisches, beide Alkohole in reinem Zustand abgeschieden.

¹⁾ Es sei darauf hingewiesen, dass die Spiritfabriken in der Regel Melassesprit nur im Gemisch mit anderem Spirit raffiniren. Die Mehrzahl der hier angeführten Proben ist durch eigens für die Zwecke dieser Untersuchung vorgenommene Destillationen gewonnen worden.

Bei der Darstellung der Amylschwefelsäure sind wir den Angaben der älteren Autoren nicht gefolgt. Wir haben uns durch sorgfältig durchgeführte Versuchsreihen überzeugt, dass man die besten Ergebnisse erzielt, wenn man 500 ccm Amylalkohol mit 300 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung mischt und bei Zimmertemperatur einen Tag lang stehen lässt. Die weitere Aufarbeitung zum Baryumsalz erfolgt in der üblichen Weise. Bei Einhaltung dieser Versuchsbedingungen werden 75 pCt. des Amylalkohols esterificirt. Weder durch Vermehrung der Säure, noch durch Anwendung höherer Temperatur oder längere Dauer der Einwirkung wird das Ergebniss verbessert, wohl aber kann das Gegentheil der Fall sein.

Der bei dieser Behandlung unangegriffene Theil des Amylalkohols zeigt genau dasselbe Drehungsvermögen, wie das Ausgangsmaterial¹⁾. Diese Thatsache ist sehr auffallend, da doch, wie früher ausführlich erörtert wurde, der Isoamylalkohol von Salzsäure mehr denn doppelt so schnell esterificirt wird als der active Amylalkohol. Sie beweist, dass von Schwefelsäure beide Alkohole ganz gleichmässig angegriffen werden, und liefert somit ein besonders eclatantes Beispiel dafür, dass die Esterbildungsgeschwindigkeit eine in höchstem Maasse constitutive Eigenschaft ist.

Durch einen besonderen Versuch wurde noch festgestellt, dass auch der veresterte Theil des Alkohols nach Ueberführung in das Baryumamylsulfat und Spaltung dieses Salzes durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in der ursprünglichen Zusammensetzung, also mit unverändertem Drehungsvermögen, regenerirt wurde. Dieser Versuch diente zum Beweise dafür, dass bei den in Betracht kommenden Operationen der active Bestandtheil keine, auch nicht theilweise Racemisirung erleidet.

Die Trennung der Baryumsalze haben wir in zwei Versuchsreihen durchgeführt. Bei der ersten, die zunächst nur die Gewinnung des reinen Isoamylalkohols zum Ziele hatte, gingen wir von käuflichem Amylalkohol ($\alpha_D = -1.9^0$; $l = 2$) aus, welcher zu 80 pCt. aus dem inactiven Amylalkohol bestand. 700 g Baryumamylsulfat, welche aus diesem Alkohol bereitet waren, wurden so fractionirt umkrystallisirt, dass die Mutterlauge der schwerer löslichen Fractionen jedes Mal zur Auflösung der nächstfolgenden leichter löslichen Krystallisation benutzt wurde. In dieser Weise wurde so lange fortgefahren, bis die Mutterlauge der ersten Krystallisation sich optisch-inactiv erwies. Zu-

¹⁾ Die gleiche Beobachtung machte bereits Balbiano (Gaz. chim. 6, 229 [1867]. Dagegen fand Le Bel (Bull. soc. chim. 21, 544 [1874]) das Drehungsvermögen des von der Schwefelsäure nicht angegriffenen Antheils des Amylalkohols gegenüber dem Ausgangsmaterial bedeutend vermindert, nämlich von 2.0^0 auf 1.1^0 . Vermuthlich war dieser Alkohol sehr unrein.

gleich wurde durch Löslichkeitsbestimmungen festgestellt, dass die Löslichkeit des Salzes, welche anfänglich mit fortschreitender Fractionirung beständig abnahm, bei wiederholtem Umkrystallisiren keine weitere Veränderung zeigte. So wurden allmählich aus dem Salzgemisch 200 g reines, inactives Baryumisoamylsulfat abgeschieden. Die Operation wurde nicht weiter fortgesetzt, weil die einzelnen Fractionen nun ziemlich klein wurden und uns deshalb die Fortsetzung unlohnend schien. Das Salz lieferte nach der Zersetzung durch Säuren glatt den reinen, inactiven Isoamylalkohol.

Dieser ist bereits früher, wenn auch in verhältnissmässig sehr geringer Menge von anderen Autoren, deren Untersuchungen in meiner ersten Abhandlung citirt sind, nach dem Pasteur'schen Verfahren dargestellt und beschrieben worden. Balbiano hat das isoamylschwefelsaure Baryum analysirt und gemäss der Formel $(C_5H_{11}O.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ zusammengesetzt gefunden. Die Löslichkeit bestimmte er zu 9.71 Theilen wasserfreien Salzes in 100 Theilen Wasser bei 10° . Wir fanden für 19.3° die Löslichkeit 11.85, für 20.5° die Löslichkeit 12.15 aus zahlreichen, unter einander gut übereinstimmenden Beobachtungen.

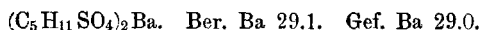
In den letzten Mutterlaugen der Krystallfractionen musste sich, wenn die beiden Baryumamylsulfate eine ununterbrochene Mischungsreihe bildeten, das active Salz mehr und mehr anreichern. Bei der geringen, überhaupt vorhandenen Menge von activem Salz hatten wir die Reindarstellung desselben bei dieser Versuchsanordnung überhaupt nicht in's Auge gefasst. Daher wurde, als wir den Versuch abbrachen, das Salz aus den letzten Mutterlaugen lediglich zum Zwecke der vorläufigen Orientirung zersetzt, um den Alkohol abzuschneiden. Er zeigte ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = -3.75^{\circ}$ ($l = 1$), enthielt also 78 pCt. activen Amylalkohols und war somit trotz des schwach activen Ausgangsmaterials und trotz der geringen Menge desselben stärker als das stärkste Product, das bisher nach der Pasteur'schen Methode erhalten worden war.

Dieses Ergebniss ermuthigte zu den Versuchen, auch den reinen activen Amylalkohol auf diesem Wege zu gewinnen. Bevor wir indessen an diese Aufgabe herantraten, schien es wünschenswerth, die Eigenschaften des reinen activen Baryumamylsulfates kennen zu lernen. Daher haben wir das nach Marckwald und McKenzie dargestellte, reine, active *d*-2-Methylbutanol-1¹⁾ nach der obigen Vorschrift

1) Ich schlage für den linksdrehenden Alkohol das Vorzeichen *d* deswegen vor, weil ich für die zu ihm gehörige rechtsdrehende Valeriansäure gelegentlich ihrer Synthese (diese Berichte 32, 1089 [1899]) die Bezeichnung *d*-Säure gewählt habe. Uebrigens sind alle bisher bekannten Derivate des Alkohols rechtsdrehend.

das Baryumamylsulfat verwandelt. Wie voraus zu sehen war, krystallisirt auch dieses Salz mit 2 Mol. Wasser.

1.102 g Salz verloren bei 95°: 0.0772 g H₂O. — 0.4243 g getrocknetes Salz: 0.1230 g BaSO₄.



100 Theile Wasser von 20.5° lösen 26.10 Theile wasserfreien Salzes. Das Salz ist also etwa doppelt so löslich, wie das Isoamylsulfat. Diese Beobachtung war überraschend. Denn Pasteur hat angegeben, dass sein actives Salz, welches doch noch 26 pCt. des Isosalzes enthalten haben muss, zweiundeinhalb Mal löslicher als das inactive Salz gewesen sei. Freilich hat Pasteur die Löslichkeitsbestimmungen nicht mitgetheilt. Die Richtigkeit dieser Angabe vorausgesetzt, blieb nur die Annahme, dass entweder die beiden Salze überhaupt keine ununterbrochene Mischungsreihe bilden, oder dass die Löslichkeitscurve der Mischkrystalle ein Maximum hat. In beiden Fällen wäre die völlige Entmischung des Salzgemenges durch fractionirte Krystallisation offenbar ausgeschlossen gewesen. Da indessen die im Folgenden beschriebenen Versuche das Gegentheil erweisen, so muss die Löslichkeitsangabe Pasteur's auf einem Irrthum beruhen.

Das Drehungsvermögen des activen Amylsulfates ist gering und innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler unabhängig von der Concentration der wässrigen Lösung.

c	$\alpha_D (l = 2)$	$[\alpha]_D$
20	+ 62'	+ 2.58°
16	+ 49.5'	+ 2.58°
4	+ 13'	+ 2.71°

Auch durch Beimischung von Isoamylsulfat zur Lösung des activen Salzes wird dessen Drehungsvermögen nicht beeinflusst, man kann also aus dem Drehungsvermögen des Salzgemisches dessen Concentration berechnen und umgekehrt. Zum Beweise möge die folgende kleine Tabelle dienen.

Zusammensetzung des Salzgemisches			$\alpha_D (l = 2)$	
activ	inactiv	c	Berechnet	Gefunden
76.2	23.8	14	+ 33'	+ 34'
56.1	43.9	12.7	+ 22'	+ 22'
44.4	55.6	12	+ 16.5'	+ 17'
24.3	75.7	11	+ 9'	+ 9'

Nachdem diese Beobachtungen es uns ermöglichten, den Verlauf der fractionirten Krystallisation der Mischkrystalle bequem zu übersehen, unternahmen wir den Versuch, die Baryumamylsulfate möglichst vollkommen zu trennen. Dabei gingen wir nun von einem Amylalko-

hol aus Melassefuselöl aus, welcher ein Drehungsvermögen $\alpha_D = -2.75^0$ ($l = 1$) zeigte, demnach 57.3 pCt. activen Alkohols enthielt. Kaum 300 g dieses Alkohols wurden in das Baryumamylsulfat umgewandelt und in der oben angegebenen Weise fractionirt krystallisirt. Als die Anzahl der Fractionen etwa 10 betrug, war die Entmischung bereits erreicht. Die schwerst lösliche Fraction bestand alsdann aus dem reinen, inactiven Baryumisoamylsulfat, während die am leichtesten lösliche Fraction in Löslichkeits- und Drehungs-Vermögen mit dem reinen, activen Baryumamylsulfat völlig übereinstimmte. Durch fortgesetztes Fractioniren der dazwischen liegenden Krystallisationen liess sich die Entmischung des Salzgemenges beliebig weiter fortsetzen.

Der aus dem activen Amylsulfat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Alkohol erwies sich völlig identisch mit dem von Marckwald und McKenzie beschriebenen *d*-2-Methylbutanol-1. Das Drehungsvermögen betrug $[\alpha]_D = -5.82^0$, während Marckwald und McKenzie $[\alpha]_D = 5.90^0$ beobachteten.

Es bietet einiges Interesse, die Löslichkeitscurve der Mischkrystalle beider Baryumamylsulfate zu studiren. Versuche in dieser Richtung sind begonnen; über ihr Ergebniss soll später berichtet werden.

Durch die vorstehenden Mittheilungen sind die beiden Amylalkohole, deren Derivate bisher noch fast völlig unbekannt sind, zu leicht zugänglichen Verbindungen geworden. Wenn schon die Untersuchung des unreinen »activen Amylalkohols« viele auf stereochemischem Gebiete erfolgreich thätige Fachgenossen in hohem Grade interessirte und zu umfangreichen Forschungen veranlasste, so dürfte dies in noch höherem Maasse der Fall sein, nachdem das *d*-2-Methylbutanol-1 in unbegrenzter Menge in reinem Zustande zur Verfügung steht. Ist die Verbindung doch einer der einfachsten Repräsentanten der optisch-activen Verbindungen überhaupt und als Alkohol zur Ueberführung in Verbindungen der verschiedensten Art so wohl geeignet. Es liegt mir daher auch durchaus fern, ein so grosses Arbeitsgebiet für mich allein in Anspruch nehmen zu wollen. Indessen möchte ich an diejenigen Fachgenossen, welche diesen Alkohol zum Ausgangspunkt ihrer Untersuchungen zu machen beabsichtigen, die Bitte richten, mich zu benachrichtigen, um Collisionen zu vermeiden.