

159. W. Marckwald:

Ueber einige Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl<sup>1)</sup>.  
(IV. Abhandlung über Amylalkohole.)

(Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 13. Januar vom Verfasser.)

Inhalt: Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. — Die Amylurethane. — Die Löslichkeit von Mischkrystallen der Baryumamylsulfate. — Optisch-active Valeriansäure. — *d*-Amyl-Jodid und -Bromid. — *d*-Methyläthyl-propyl-methan. — *d*-Amylamin. — Die Phenylcarbaminsäureamylester und die Schmelzpunkte ihrer Gemische. — Schluss.

Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles.

In früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dass das le Bel'sche Verfahren zur Anreicherung des optisch-activen Amylalkohols sehr brauchbar ist, um hochprocentigen, activen Alkohol zu gewinnen, dagegen unbrauchbar für die Darstellung des reinen Alkohols. Diese war mir zuerst in Gemeinschaft mit Al. McKenzie durch Ueberführung der Amylalkoholgemische in Nitrophtalestersäuren und deren Trennung durch fractionirte Krystallisation gelungen. Später führte ich auch die vollkommene Trennung der Baryumamylsulfate durch fractionirte Krystallisation durch. Die beiden letzteren Verfahren gestatten mit grösster Leichtigkeit die Darstellung des reinen Isoamylalkohols, weil man sich dann als Ausgangsmaterial des Kartoffel- oder Getreide-Fuselöles bedienen kann, deren Amylalkohol, wie ich früher zeigte, durchschnittlich nur 20 pCt. activen Alkohol enthält. Für die Darstellung von reinem activem Amylalkohol wird man vortheilhaft von Melassefuselöl ausgehen. Ich hatte früher solches im wesentlichen nur aus böhmischen Fabriken zur Verfügung. Neuere Untersuchungen mehrerer Proben von Melassefuselöl aus verschiedenen Gegenden Deutschlands und Frankreichs haben bestätigt, dass der daraus gewonnene Amylalkohol allgemein aus einem Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Isoamylalkohol und *d*-Amylalkohol besteht. Wenn man, wie dies in der Regel der Fall sein wird, aus diesem Alkoholgemisch nur den optisch-activen Alkohol möglichst bequem und ohne Rücksicht auf vollständige Ausnutzung des relativ geringwerthigen

<sup>1)</sup> Die Experimentaluntersuchungen, über welche in dieser Abhandlung berichtet wird, sind grössten Theils von den HHrn. B. v. Lenski und E. Hesse durchgeführt worden. Der Antheil eines jeden von ihnen ergibt sich aus den Dissertationen: B. v. Lenski, Beitrag zur Kenntniss der Trennung von Mischkrystallen, Berlin 1903; E. Hesse, Ueber Derivate der Amylalkohole des Fuselöls, Berlin 1904.

Ausgangsmaterials gewinnen will, so empfehle ich das folgende Verfahren.

Man sättigt das Gemenge der Amylalkohole unter Abkühlung mit Eiswasser mit Chlorwasserstoff und erhitzt es dann im Autoclaven 5 Stunden lang auf  $110^{\circ}$ . Aus dem Reactionsproduct erhält man durch fractionirte Destillation 35—40 pCt. vom Gewichte des angewandten Alkohols zurück. In diesem beträgt nun aber das Verhältniss von activem zu inactivem Alkohol nicht mehr 1:1, sondern etwa 4:1. Von diesem Gemenge ausgehend, stellt man in der früher beschriebenen Weise die 3-Nitroptal-1-amylestersäure her und scheidet die active Verbindung durch fractionirte Krystallisation rein ab.

Dieses Verfahren hatte ich schon vor längerer Zeit Hrn. Aug. Klages auf eine Anfrage hin brieflich mitgetheilt. Aus einer soeben erschienenen Abhandlung von Aug. Klages und R. Sautter<sup>1)</sup> ersehe ich nun zu meiner Ueberraschung, dass die Autoren von dem Verfahren sehr wenig befriedigt sind. Unter diesen Umständen sehe ich mich veranlasst, den Ausbeuteangaben dieser Autoren die entsprechenden Daten aus der Dissertation des Hrn. Hesse gegenüberzustellen.

Klages und Sautter sättigten 8800 g Amylalkohol,  $\alpha_D = \text{ca.} - 5^{\circ}$  ( $l = 2$ ), mit Salzsäuregas, erhitzen 4 Stunden auf  $100^{\circ}$  und erhielten 1450 g Amylalkohol vom Drehungswinkel  $\alpha_D = -7.46^{\circ}$  ( $l = 2$ ), neben 6 kg Amylchlorid. Da 6 kg Amylchlorid etwa 5 kg Amylalkohol entsprechen, so bleibt hier ein gänzlich unaufgeklärtes Manco von 2350 g, mehr als 25 pCt. des angewandten Amylalkohols, bei einer Reaction, die nur in ganz untergeordneter Menge als Nebenproduct Amyläther giebt. Die erzielte Ausbeute an Amylalkohol betrug 16.5 pCt.

Hesse ging von 1950 g Amylalkohol vom Drehungswinkel  $\alpha_D = -5.29^{\circ}$  ( $l = 2$ ) aus. Nach 5-stündigem Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung auf  $110^{\circ}$  wurden 710 g Amylalkohol,  $\alpha_D = -7.76^{\circ}$  ( $l = 2$ ), zurückgewonnen. Ausbeute 36.3 pCt.

Das Drehungsvermögen der Alkohole, von denen Klages und Sautter einerseits, Hesse andererseits bei der Esterificirung der Nitroptalsäure ausgingen, war nahezu das gleiche. Klages und Sautter esterificirten 1483 g Nitroptalsäure und erhielten 307 g reine, active Estersäure, Hesse esterificirte 290 g Nitroptalsäure und erhielt 210 g reine, active Estersäure; die Ausbeute der Ersteren betrug sonach 20.7 pCt., diejenige des Letzteren 72.4 pCt. vom Gewichte der angewandten Säure.

Den Schmelzpunkt der reinen, activen Estersäure fanden Klages und Sautter bei  $111-112^{\circ}$  (Marckwald  $113.5-114.5^{\circ}$ ); Hesse setzte die fractionirte Krystallisation fort, bis er den Schmp.  $113-114^{\circ}$  erreicht hatte. Da an der Reinheit des Productes der HHrn. Klages und Sautter kein Zweifel besteht, so muss die Differenz in diesen Beobachtungen auf Abweichungen der Thermometer beruhen. Da ich mein Präparat für die in St. Louis

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 649 [1904].

auszustellende Sammlung hergegeben habe, bin ich zur Zeit ausser Stande, diese Frage an meinem Präparat nachzuprüfen.

Da schliesslich Klages und Sautter hervorheben, dass die Darstellung von 85 g reinem, optisch-activem Amylalkohol einen Zeitaufwand von 5 Monaten erforderte, so sei noch hinzugefügt, dass Hr. stud. Hesse meiner Erinnerung nach seine 55 g reinen Alkohols in wenigen Wochen hergestellt hat.

### Die Amylurethane.

Die Schwierigkeit der Trennung der Amylalkohole ist in der theoretisch sehr merkwürdigen Thatsache zu suchen, dass alle bisher von mir untersuchten, krystallisirten Derivate der beiden Alkohole mehr oder minder weitgehend Mischkrystalle bilden. Es stand zu erwarten, dass diese Eigenschaft um so mehr zurücktreten würde, je kleiner das in den Molekülen der Derivate enthaltene, gemeinsame Radical sein würde. Die Alkohole selbst durch Abkühlung zur Krystallisation zu bringen, gelang nicht. Daher wurden die Urethane untersucht, bei welchen das gemeinsame Radical  $\text{CO.NH}_2$  verhältnissmässig sehr klein ist. Doch zeigte sich auch hier eine, wenn auch geringe, Neigung zur Bildung fester Lösungen. Das Isoamylurethan nimmt von dem activen Isomeren fast nichts auf, wohl aber ist umgekehrt in den Krystallen des activen Urethans die Isoverbindung recht beträchtlich löslich. Da man nun den Isoamylalkohol, wie oben erwähnt, auch auf anderem Wege leicht rein erhalten kann, so ist durch diese Untersuchung kein bequemerer Weg zur Trennung der beiden Alkohole gewonnen worden.

Zur Darstellung des Isoamylurethans gingen wir von einem Alkoholgemisch aus, welches 20 pCt. activen Alkohols enthielt,  $\alpha_D = -1.83^\circ$  ( $l = 2$ ). Der daraus gewonnene Chlorkohlensäureester drehte ebenso stark wie der Alkohol, aber nach entgegengesetzter Richtung. Da auch aus einem Alkohol mit 75 pCt. *d*-Amylalkohol,  $\alpha_D = -7.17^\circ$  ( $l = 2$ ), ein Chlorkohlensäureester vom Drehungswinkel  $\alpha_D = +7.10^\circ$  ( $l = 2$ ) gewonnen wurde, so konnte auf die Bestimmung des Drehungsvermögens des reinen, activen Esters verzichtet werden.

Aus dem Chlorkohlensäureamylester vom Drehungswinkel  $\alpha_D = +1.83^\circ$  ( $l = 2$ ) wurde das Urethan dargestellt. Es schmolz bei  $58.5\text{--}59.5^\circ$ . Beim Umkrystallisiren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt schnell bis auf  $64.5^\circ$ . Alsdann war die Lösung der Krystalle völlig inactiv. Das früher beschriebene Isoamylurethan<sup>1)</sup> enthielt offenbar actives Urethan. In der Mutterlauge vom Isoamylurethan bleibt ein Gemenge desselben mit etwa der gleichen Menge des activen Isomeren.

<sup>1)</sup> Medlock, Ann. d. Chem. 71, 106 [1849].

Aus Chlorkohlensäureamylester vom Drehungswinkel  $\alpha_D = + 7.10^\circ$  ( $l = 2$ ) wurde ebenfalls das Urethan bereitet. Es schmolz bei  $54-55.5^\circ$ . Beim Umkrystallisiren aus Ligroin erhöhte sich, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Lösungsmittel, der Schmelzpunkt nur wenig. Er stieg auf  $57-58^\circ$ . Eine Probe zeigte nach nochmaligem Umkrystallisiren nur eine kaum merkbare Erhöhung der Schmelztemperatur. Trotzdem lag nicht das reine *d*-Amylurethan vor, denn als der Ester durch Kochen mit Alkali verseift wurde, zeigte der abgespaltene Alkohol den Drehungswinkel  $\alpha_D = - 8.69^\circ$  ( $l = 2$ ), enthielt also noch etwa 10 pCt. Isoalkohol.

Zur weiteren Aufklärung wurde in kleiner Menge aus reinem *d*-Alkohol auf dem gleichen Wege das Urethan dargestellt. Es schmilzt bei  $61^\circ$ , ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Wasser auch in der Hitze ziemlich schwer, in Ligroin in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Das Drehungsvermögen beträgt in Benzol,  $c = 10$ ,  $[\alpha]_D = + 3.32^\circ$ . Um nun zu beweisen, dass diese Substanz mit dem Isoamylurethan eine feste Lösung bildet, aber umgekehrt von Isoamylurethankrystallen nur unerheblich aufgenommen wird, wurden Gemische hergestellt, welche einerseits 90 pCt. active und 10 pCt. inactive Verbindung, andererseits 90 pCt. inactive und 10 pCt. active Verbindung enthielten. Das letztere Gemisch schmolz bei  $59-61^\circ$ . Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf  $62.5-63^\circ$ , und das Präparat zeigte in 10-procentiger Benzollösung im 2 dm-Rohr einen Drehungswinkel von  $+ 0.01^\circ$ , war also innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler inactiv. Das Krystallgemisch mit 90 pCt. *d*-Urethan schmolz bei  $56-57.5^\circ$ . Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf  $58-59.5^\circ$ . Diese Krystalle zeigten nun in Benzollösung eine spezifische Drehung  $[\alpha]_D = + 3.13^\circ$ , enthielten also noch 6 pCt. Isoamylurethan.

#### Die Löslichkeit von Mischkrystallen der Baryumamylsulfate.

Dass die Baryumamylsulfate eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, welche durch fractionirte Krystallisation entmischet werden können, ist schon früher gezeigt worden. Da die Löslichkeit solcher Mischkrystalle nur an wenigen Beispielen bisher studirt ist, wurden die Verhältnisse an diesem Salzpaare näher untersucht. Durch diese Untersuchung wird zugleich ein Ueberblick über den Verlauf, den die fractionirte Krystallisation der Salzmischung nimmt, gewonnen. Wir gingen von Amylalkohol aus Melassefuselöl,  $\alpha_D = - 5.2^\circ$  ( $l = 2$ ), also einem Gemisch von 54 Theilen activen und 46 Theilen Isoamylalkohol aus. Die Baryumamylsulfate wurden in

bekannter Weise fractionirt krystallisirt, bis nach der Zerlegung in 12 Fractionen die beiden Endfractionen reines actives bezw. Isoamylsulfat enthielten. Die Bodenkörper in den einzelnen Fractionen wurden dann polarimetrisch analysirt und zeigten folgende Zusammensetzung:

| Gehalt des gelösten Salzes an<br>d-Ba(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O |          | Gehalt des gelösten Salzes an<br>d-Ba(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O |         |
|--|----------|--|---------|
| Fraction I   | 100 pCt. | Fraction VII   | 61 pCt. |
| Fraction II  | 99 »     | Fraction VIII  | 40 »    |
| Fraction III   | 96 »     | Fraction IX  | 18 •    |
| Fraction IV  | 90 »     | Fraction X   | 7 »     |
| Fraction V   | 83 »     | Fraction XI  | 2 »     |
| Fraction VI  | 73 »     | Fraction XII   | 0 »     |

Nun galt es, das Gesetz, nach welchem sich die Löslichkeit der Mischkrystalle mit der Zusammensetzung ändert, zu ermitteln und zugleich einige Aufklärung über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der ausgeschiedenen Mischkrystalle von derjenigen der Lösung zu gewinnen. Da die beiden Salze isomorph sind — sie haben, wie früher gezeigt wurde, die Zusammensetzung Ba(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O —, so steht als einziges analytisches Hilfsmittel die Beobachtung des Drehungsvermögens zu Gebote. Die spezifische Drehung des activen Salzes, die früher zu  $[\alpha]_D = +2.58^\circ$  angegeben wurde, beträgt nach den neueren, möglichst exacten Messungen  $[\alpha]_D = +2.52^\circ$ . Da die an activem Salz ärmeren Mischungen bei Zimmertemperatur nicht viel concentrirtere als 10-procentige Lösungen geben, so konnte also im 2 dm-Rohr bei einer vorausgesetzten Genauigkeit von  $0.01^\circ$  die Zusammensetzung einer Salzmischung nicht genauer als auf 2 pCt. festgestellt werden.

Die Bestimmungen wurden im wesentlichen, selbstverständlich unter Einhaltung aller gebotenen Vorsichtsmaassregeln<sup>1)</sup>, in folgender Weise vorgenommen. Eine gewogene Menge der Mischkrystalle, deren Zusammensetzung zuvor bestimmt war, wurde mit einer gewogenen Menge Wasser in einer geeigneten Flasche zusammengebracht, durch Erwärmen gelöst, bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt und nun zwei Stunden lang bei  $20.5^\circ$  geschüttelt. Dann wurde die Lösung analysirt, indem der Baryumgehalt und das Drehungsvermögen bestimmt wurden. Der Bodenkörper wurde abgesogen und dessen spezifische Drehung bestimmt. Die Analyse des Bodenkörpers hat lediglich orientirende Bedeutung. Denn für eine exacte Bestimmung wäre es nothwendig gewesen, einen verhältnissmässig sehr kleinen Theil des

<sup>1)</sup> Betreffs der Einzelheiten sei auf die Dissertation des Hrn. v. Lenski verwiesen.

überhaupt Gelösten als Bodenkörper abzuscheiden. Das geringe Drehungsvermögen des activen Salzes machte aber zur Erzielung einer einigermaassen genauen Analyse die Abscheidung von mehreren Grammen Bodenkörper erforderlich. Die Anwendung von hunderten von Grammen der Salzmischung zu den Löslichkeitsversuchen hätte indessen andere, kaum zu überwindende Schwierigkeiten geboten. Wegen der beträchtlichen Fehlerquellen, welche der Untersuchung des Bodenkörpers ohnehin anhafteten, war es daher ganz unbedenklich, dass man sich mit dem blossen Absaugen der Mutterlauge begnügte. Dass gleichwohl auch diese Bestimmungen leidlich zuverlässig sind, konnte durch eine Probe sichergestellt werden. Zu dem Zwecke wurden, wie angegeben, das zu jedem Versuche verwendete Salz und Lösungsmittel gewogen und die Zusammensetzung des Salzes bestimmt. Durch die Analyse der Lösung erfuhr man, wie viel von jedem der beiden Salze das Wasser aufgenommen hatte, durch die Analyse des Bodenkörpers dessen Zusammensetzung. Durch Combination dieser Werthe liess sich die Zusammensetzung des Ausgangssalzes berechnen und der so berechnete Werth mit dem beobachteten vergleichen. Das Ergebniss zeigt die folgende Tabelle.

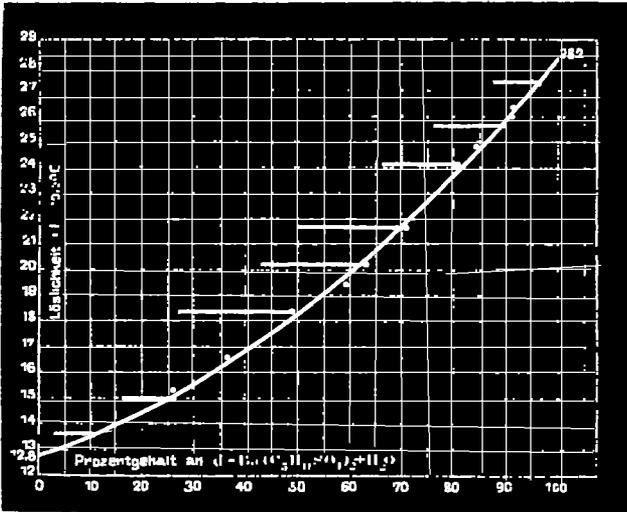
| Procentgehalt an activem $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |                     |                                |           |
|--|---------------------|--------------------------------|-----------|
| des in Lösung<br>befindlichen Salzes   | des<br>Bodenkörpers | des Ausgangssalzes<br>gefunden | berechnet |
| 96.2   | 88.4                | 90.2                           | 92.6      |
| 89.3   | 76.9                | 81.2                           | 83.2      |
| 80.8   | 66.7                | 73.9                           | 73.5      |
| 71.2   | 50.3                | 58.3                           | 60.1      |
| 63.1   | 43.1                | 54.6                           | 53.9      |
| 49.6   | 27.0                | 38.4                           | 35.9      |
| 25.8   | 16.4                | 19.3                           | 21.1      |
| 10.6   | 3.11                | 7.3                            | 5.6       |

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden noch durch einige solche vermehrt, bei welchen die Untersuchung des Bodenkörpers unterblieb. Die Resultate sind in dem Diagramm auf S. 1044 dargestellt, in welchem der Gehalt des Salzgemisches an activem Salz auf die Ordinate, die Löslichkeit des Salzgemisches auf die Abscisse eingetragen wurde. Die so erhaltenen Punkte liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler auf einer Parabel von der Form:

$$y = 12.8 + 0.066 x + 0.00088 x^2.$$

In dem Diagramm sind auch die einer jeden Lösung entsprechenden Bodenkörper verzeichnet, soweit ihre Zusammensetzung bestimmt wurde. Um einen bequemen Ueberblick über die Abweichung der

Curve von der Beobachtung zu geben, sind in der folgenden Tabelle die für die Löslichkeiten berechnete Zusammensetzung der Salz-  
mischungen der beobachteten gegenübergestellt. Da die Bestimmung der



Löslichkeit mit sehr viel grösserer Genauigkeit ausgeführt werden konnte als diejenige der Zusammensetzung der Salz-  
mischung, so empfahl sich diese Anordnung. Man sieht, dass die Abweichung der beobachteten von den berechneten Werthen die Grenze der Beobach-  
tungsfehler von 2 pCt. nur einmal erreicht.

| Löslichkeit<br>100 Theile Wasser lösen<br>bei 20.5° Theile Salz | Procentgehalt des gelösten Salzes an<br>$d\text{-Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ |          |
|---|---|----------|
|   | berechnet   | gefunden |
| 28.2  | 100.0   | 100.0    |
| 27.3  | 96.3  | 96.2     |
| 26.3  | 91.9  | 91.6     |
| 26.0  | 90.6  | 90.9     |
| 25.6  | 88.8  | 89.3     |
| 24.8  | 85.2  | 84.5     |
| 24.1  | 81.9  | 80.8     |
| 21.7  | 69.8  | 71.2     |
| 20.2  | 61.5  | 63.1     |
| 19.5  | 57.5  | 59.5     |
| 18.3  | 50.0  | 49.6     |
| 16.6  | 38.2  | 36.3     |
| 15.3  | 27.7  | 26.2     |
| 15.0  | 24.8  | 25.8     |
| 13.6  | 10.6  | 10.6     |
| 12.8  | 0   | 0        |

## Optisch-active Valeriansäure.

Die *d*-Methyl-äthyl-essigsäure ist zwar von Taverne<sup>1)</sup> als Spaltungsproduct des Convolvulins und von W. Marckwald<sup>2)</sup> synthetisch dargestellt worden, aber die Oxydation des reinen *d*-Amylalkohols zu der zugehörigen Valeriansäure stand noch aus. Da die bisher für die Oxydation der Amylalkohole gegebenen Vorschriften nicht befriedigten, so sei hier eine solche mitgetheilt, welche die Valeriansäure in einer Ausbeute von mehr als 50 pCt. der Theorie lieferte.

26 g Kaliumbichromat wurden in 330 g Wasser gelöst, 35 g concentrirte Schwefelsäure zugefügt und dann 10 g Amylalkohol langsam zufließen gelassen. Nun schüttelte man eine Stunde lang bei Zimmertemperatur und erhitzte dann am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, bis die Chromsäure völlig reducirt war. Die Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei mit dem Wasser Valeriansäure und deren Amylester überging. Das Destillat wurde mit Alkali versetzt und gekocht. Dadurch wurde nicht nur die Säure gelöst, sondern auch der Ester verseift. Die alkoholische Lösung wurde durch Abdampfen stark concentrirt, mit Schwefelsäure versetzt und so die Valeriansäure abgeschieden. Der kleine, in Lösung verbliebene Antheil wurde durch Ausäthern gewonnen. Die durch wasserfreies Natriumsulfat und Phosphorsäureanhydrid getrocknete Säure wurde destillirt. Die Ausbeute betrug 6 g. Das Drehungsvermögen wurde noch ein wenig höher gefunden als es früher beobachtet war. Der Drehungswinkel betrug  $\alpha_D = + 8.75^\circ$  ( $l = 0.5$ ), während für die gleiche Rohrlänge die synthetische Säure den Werth  $\alpha_D = + 8.33^\circ$  gab.

*d*-Amyljodid.

Das reine active Amyljodid ist bereits von Klages und Sautter<sup>3)</sup> beschrieben worden. Wir haben den Angaben dieser Autoren hinzuzufügen, dass sich das Jodid nicht aus Phosphorjodid und dem Alkohol völlig rein herstellen lässt, weil dann eine geringe Racemisirung eintritt. Wir haben es daher, wie die genannten Autoren, aus Amylalkohol und Jodwasserstoff bereitet. Das spec. Gewicht fanden wir  $d_4^{20} = 1.524$ , die spec. Drehung  $[\alpha]_D^{20} = + 5.64^\circ$ . Die Rotationsdispersion ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

|            | $t = 20^\circ$           | $l = 0.5 \text{ dm}$     |                           |
|------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| Roth       | $\lambda = 665.9 \mu\mu$ | $\alpha = + 3^\circ 22'$ | $[\alpha] = + 4.42^\circ$ |
| Gelb (Na)  | $\lambda = 588.0 \mu\mu$ | $\alpha = + 4^\circ 18'$ | $[\alpha] = + 5.64^\circ$ |
| Grün       | $\lambda = 533.0 \mu\mu$ | $\alpha = + 5^\circ 15'$ | $[\alpha] = + 6.89^\circ$ |
| Hellblau   | $\lambda = 488.5 \mu\mu$ | $\alpha = + 6^\circ 15'$ | $[\alpha] = + 8.20^\circ$ |
| Dunkelblau | $\lambda = 448.2 \mu\mu$ | $\alpha = + 7^\circ 31'$ | $[\alpha] = + 9.86^\circ$ |

<sup>1)</sup> Rec. d. trav. chim. d. P.-B. 13, 187 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 1089 [1899].

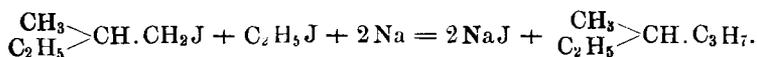
<sup>3)</sup> loc. cit.

*d*-Amylbromid.

Das Bromid wurde ähnlich dem Jodid so bereitet, dass der active Amylalkohol unter Eiskühlung mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt und dann 3 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gewaschen und dann zur Entfernung einer geringen Menge unveränderten Alkohols mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium sott das Bromid bei 118—120°. Das spec. Gewicht betrug  $d_4^{20} = 1.221$ , das spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = + 3.68^\circ$ .

*d*-Methyl-äthyl-propyl-methan

ist der einfachste, optisch-active Kohlenwasserstoff. Seine Darstellung ist daher schon wiederholentlich angestrebt worden, indessen sind die von Just<sup>1)</sup> und Welt<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindungen mit 40—60 pCt. inactiver Bestandtheile verunreinigt gewesen. Wie jene Autoren benutzten wir zur Synthese des Kohlenwasserstoffs die Wurtz'sche Reaction, indem wir das *d*-Amyljodid mit Aethyljodid und Natrium behandelten:



Am gut wirkenden Rückflusskühler wurden in einem Kölbchen 28 g *d*-Amyljodid, 21 g Aethyljodid und 7 g Natrium vereinigt. In der Kälte fand keine Reaction statt, erst beim Eintauchen in lauwarmes Wasser. Sie begann dann so stürmisch zu werden, dass mit Eiswasser gekühlt werden musste. Als die Hauptreaction vorüber war, wurden nochmals 28 g *d*-Amyljodid, 21 g Aethyljodid und 7 g Natrium in das Kölbchen gebracht und dann längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Natrium sich in weisses, aufgeblähtes Jodnatrium umsetzte.

Der Kohlenwasserstoff wurde abdestillirt, erwies sich aber noch als jodhaltig. Um eine vollständige Umsetzung der Jodide mit Natrium zu erzielen, muss man nämlich schliesslich im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzen. Dies wollten wir wegen der Gefahr der Racemisirung vermeiden und fanden, dass man zwar durch andauerndes Kochen mit Natrium nicht oder doch höchstens sehr langsam zum Ziele gelangt, wohl aber wenn man dieses durch Kalium ersetzt. Nach 12-stündigem Kochen des Kohlenwasserstoffs mit kleinen Stücken Kalium blieb neu eingetragenes Metall dauernd blank, und nun liess sich kein Jod mehr in der Flüssigkeit nachweisen. Der nunmehr abdestillirte Kohlenwasserstoff wurde zur Beseitigung kleiner Mengen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 220, 154 [1884].

<sup>2)</sup> Compt. rend. 119, 743 [1894].

von Alkylenen mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und mit einem Siedeaufsatz fractionirt. Der grösste Theil ging bei 90—92° über, ein kleiner Theil, offenbar aus Diamyl bestehend, sott bei 160°, doch war die Menge des Letzteren zu gering, um das Drehungsvermögen zu bestimmen

Das Methyl-äthyl-propyl-methan zeigte das spec. Gewicht  $d_4^{20} = 0.6865$  und das spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = +9.5^\circ$ . Die Elementaranalyse war wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz ziemlich schwierig, zumal sie bei hoher Sommertemperatur ausgeführt werden musste.

0.2542 g Sbst.: 0.7783 g CO<sub>2</sub>, 0.3631 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 83.9, H 4.13.

Gef. » 83.5, » 4.02.

#### *d*-Amylamin.

Das optisch-active Amylamin ist schon vielfach und auf sehr verschiedenen Wegen aus unreinem Amylalkohol dargestellt worden. So sehr auch die Eigenschaften der beschriebenen Basen unter einander abweichen, so stimmen sie doch darin überein, dass die Basen linksdrehend sind. Da alle übrigen Abkömmlinge des linksdrehenden *d*-Amylalkohols, welche bisher bekannt sind, die Polarisations ebene nach rechts ablenken, so bot die Darstellung des reinen *d*-Amylamins ein besonderes Interesse.

Abweichend von den früher angewandten Darstellungsweisen benutzten wir die Graebe-Gabriel'sche Methode zur Gewinnung der Base. Das Isoamylamin ist bereits von Neumann<sup>1)</sup> aus dem Isoamylphtalimid dargestellt worden. Da dieser zweifellos nicht von reinem Isoamylbromid ausgegangen war, sondern von einem solchen, welches actives Bromid enthielt, so haben wir dessen Versuche unter Anwendung von reinem Isoamylbromid wiederholt und die reinen Isoamylderivate dargestellt. Indessen haben wir den Angaben Neumann's nur hinzuzufügen, dass das reine Isoamylphtalimid, welches als Oel beschrieben ist, bei guter Kühlung krystallisirt und bei 12.5° schmilzt.

Das *d*-Amylphthalimid wurde durch dreistündiges Erhitzen von äquimolekularen Mengen Phtalimidkalium und *d*-Amylbromid im geschlossenen Rohr auf 200° gewonnen. Nach dem Erkalten wurde der braune Brei mit heissem Wasser aus dem Rohre herausgespült und gekocht, wobei sich ein braunes, dickes Oel abschied, welches mit Aether aufgenommen wurde. Mit verdünnter Natronlauge wurde das in der ätherischen Lösung enthaltene Phtalimid ausgeschüttelt, die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 998 [1890].

Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand destillirt. Das *d*-Amylphtalimid ging bei 303° als schwach gelb gefärbtes Oel über. In einer Kältemischung erstarrte es und schmolz dann bei 23°. Sein spec. Gewicht betrug  $d_4^{25} = 1.0930$ , sein spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{25} = +7.53^{\circ}$ .

0.4816 g Sbst.: 29.1 ccm N (22°, 753.7 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$ . Ber. N 6.5. Gef. N 6.8.

Die *d*-Amylphtalaminsäure wurde aus dem Imid durch Erwärmen mit 10-procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade dargestellt, aus der Lösung durch Salzsäure gefällt und aus Benzol umkrySTALLISIRT. Man erhält sie so in weissen, bei 123° schmelzenden Blättchen.

0.1522 g Sbst.: 0.3675 g CO<sub>2</sub>, 0.0993 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{17}O_3N$ . Ber. C 66.3, H 7.3.

Gef. » 65.9, » 7.3.

Zur Darstellung des *d*-Amylamins wurden 18 g *d*-Amylphtalimid auf dem Wasserbade in 35 ccm 10 procentiger Natronlauge gelöst, also in etwas mehr als theoretisch nöthig war, um sie in amyLPHTALAMINSAURES Natrium überzuführen. Allmählich wurden zu der kalten Lösung 110 ccm 12.5-procentiger Salzsäure gesetzt, wobei sich die Amylphtalaminsäure ausschied. Beim Kochen ging Letztere in Lösung, da sie durch die überschüssige Salzsäure in Amylamin und Phtalsäure gespalten wurde; nur eine geringe Menge Oel blieb zurück. Bei Anwendung starker Salzsäure war die Menge des Oeles bedeutend grösser, wie Vorversuche gezeigt haben. Das Oel ist Amylphtalimid, in welches ein Theil der Amylphtalaminsäure auf Zusatz von Salzsäure zurückverwandelt wird. — Die Lösung wurde stark alkalisch gemacht und das freie *d*-Amylamin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Die zuerst übergehenden 20 ccm Flüssigkeit enthielten die Hauptmenge der Base gelöst und wurden daher gesondert aufgefangen. Durch Zusatz von Aetzkali wurde das *d*-Amylamin von der Hauptmenge des Wassers abgeschieden. Das weitere Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne gedampft, der Rückstand in ganz wenig Wasser gelöst, das *d*-Amylamin durch Aetzkali abgeschieden und zur Hauptmenge gegeben. Das gesammte *d*-Amylamin wurde nun über Aetzkali erst in der Kälte, dann in der Hitze entwässert und schliesslich über Natrium destillirt. Es sott bei 95.5—96°. Die Ausbeute betrug 72 pCt. der Theorie, nämlich 5.2 g. Das spec. Gewicht wurde zu  $d_4^{25} = 0.7505$ , das spec. Drehungsvermögen zu  $[\alpha]_D^{25} = -5.86^{\circ}$  ermittelt. Die Reinheit der Base wurde durch Titration mit 0.1455-*n*. Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator geprüft.

0.2755 g *d*-Amylamin verbrauchten 21.44 ccm Säure.

Br. 21.73 » »

Das Platinchloriddoppelsalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Es bildet gelbe Schuppen, die sich gegen  $240^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, zersetzen.

0.1319 g Sbst.: 0.0440 g Pt.

$(C_5H_{13}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 33.4. Gef. Pt 33.4.

Das salzsaure *d*-Amylamin ist hygroskopisch und schmilzt bei  $176^{\circ}$ . Seine Lösung erwies sich im 2 dm-Rohr als völlig inactiv. Es wurden 7-, 20- und 30-procentige, wässrige Lösungen in einem Polarisationsapparat geprüft, der die Beobachtung mit einer Genauigkeit von  $0.01^{\circ}$  gestattete. Dass nicht etwa bei der Salzbildung eine Racemisirung erfolgt war, wurde durch Abscheidung der activen Base aus dem inactiven Salz sichergestellt. Die Inactivität des Salzes ist also nur scheinbar.

#### Die Phenylcarbaminsäureamylester und die Schmelzpunkte ihrer Gemische.

H. Goldschmidt und St. Freund <sup>1)</sup> haben bereits einen optisch-activen Phenylcarbaminsäureamylester beschrieben, welchen sie aus einem activen Amylalkohol vom specifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -4.29^{\circ}$ , also mit einem Gehalt von 73.8 pCt. *d*-Amylalkohol, bereiteten. Der Ester zeigte in Chloroformlösung die specifische Drehung  $[\alpha]_D = +4.19^{\circ}$  ( $c = 7.6$ ) und den Schmp.  $30-31^{\circ}$ .

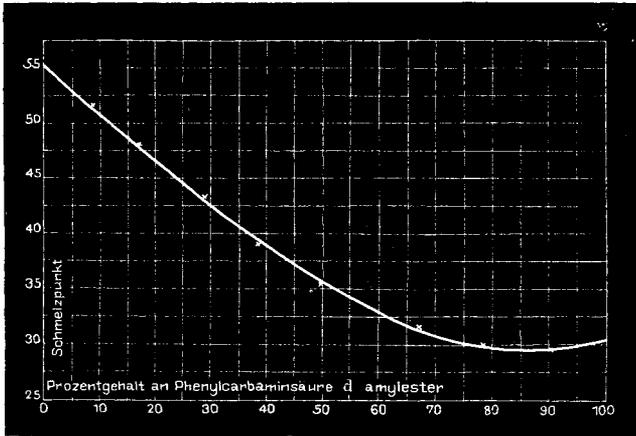
Als wir den Phenylcarbaminsäure-*d*-amylester aus *d*-Amylalkohol und Phenylisocyanat bereiteten, erhielten wir aus Ligroin weisse Krystalle, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren und bei  $30^{\circ}$  schmolzen. Die Verbindung zeigte in Chloroformlösung das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +6.4^{\circ}$  ( $c = 5$ ) und  $[\alpha]_D = +6.6^{\circ}$  ( $c = 15$ ). Während also der Schmelzpunkt mit dem von Goldschmidt und Freund übereinstimmte, zeigte das Drehungsvermögen, dass die früher beschriebene Substanz nur etwa 65 pCt. von dem activen Ester enthalten hatte. Nach den früheren Erfahrungen war zu erwarten, dass der Carbaminsäure-*d*-amylester mit dem isomeren Isoamylester Mischkrystalle bilden würde. Darin konnte die Aufklärung dafür gefunden werden, dass der reine active Ester und die Goldschmidt-Freund'sche Mischung den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Es bot daher einiges Interesse, die Schmelzpunkte der Mischungen von activem und Iso-Amylester zu untersuchen.

Zu dem Zwecke wurde der Phenylcarbaminsäure-isoamylester aus Isoamylalkohol und Phenylisocyanat hergestellt. Er ähnelt dem activen Ester und schmilzt bei  $55^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 394 [1894].

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in dem bekannten Beckmann'schen Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunkte unter Anwendung eines in  $1/10$ -Grade eingetheilten Thermometers vorgenommen. Isomorphe Mischungen zeigen bekanntlich im allgemeinen keine scharfen Erstarrungspunkte, weil sie nicht ganz homogen erstarren. In unserem Falle war aber das Erstarrungsintervall so klein, dass die ganze Masse stets fest wurde, bevor das Thermometer um mehr als höchstens wenige Zehntelgrade gefallen war. Als Schmelzpunkt wurde der höchste Stand des Thermometers nach dem Beginn der Krystallisation notirt. Die Beobachtungen wurden in ein Coordinatensystem so eingetragen, dass der Procentgehalt an activem Ester auf der Abscisse, die Schmelztemperatur auf der Ordinate abgetragen wurde. Die mathematische Behandlung der Beobachtungsergebnisse zeigte, dass die beiden Ester eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, deren Schmelzpunkte auf einer Hyperbel liegen (vergl. das Diagramm).

Schmelzpunktcurve des aus Phenylcarbaminsäure-*d*- und *iso*-amylester bestehenden Gemisches.



Die Curve ist nach der durch Annäherung berechneten Formel

$$\frac{(y + 0.90)^2}{30.44^2} - \frac{(x - 86.49)^2}{55.13^2} = 1$$

construirt. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass die grösste Abweichung der beobachteten von den berechneten Werthen  $0.2^{\circ}$  beträgt, also innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

| Procentgehalt an Phenyl-<br>carbaminsäure- <i>d</i> -amylester | Schmelzpunkt      |                   |
|--|-------------------|-------------------|
|  | berechnet         | gefunden          |
| x  | y                 | y                 |
| 0.0  | 55.1 <sup>0</sup> | 55.0 <sup>0</sup> |
| 8.2  | 51.5 <sup>0</sup> | 51.6 <sup>0</sup> |
| 16.6   | 47.8 <sup>0</sup> | 48.0 <sup>0</sup> |
| 28.7   | 42.9 <sup>0</sup> | 43.0 <sup>0</sup> |
| 38.3   | 39.3 <sup>0</sup> | 39.1 <sup>0</sup> |
| 49.9   | 35.5 <sup>0</sup> | 35.3 <sup>0</sup> |
| 66.7   | 31.4 <sup>0</sup> | 31.5 <sup>0</sup> |
| 78.0   | 29.9 <sup>0</sup> | 30.0 <sup>0</sup> |
| 90.1   | 29.6 <sup>0</sup> | 29.6 <sup>0</sup> |
| 100.0  | 30.4 <sup>0</sup> | 30.3 <sup>0</sup> |

## Schluss.

In einer früheren Mittheilung über den gleichen Gegenstand hatte ich darauf hingewiesen, dass die Frage der Prüfung bedürfe, ob man berechtigt sei, aus dem Drehungsvermögen der Amylalkohol-Abkömmlinge, welche in so grosser Zahl aus unreinem, activem Amylalkohol früher dargestellt worden sind, durch Umrechnung auf das Drehungsvermögen der reinen Verbindungen zu schliessen, in so weit man die Zusammensetzung des Ausgangsalkohols kennt. Für solche Stoffe, die sich nach völlig quantitativ verlaufenden Reactionen bildeten und bei denen ausserdem eine Entmischung durch Umkrystallisiren ausgeschlossen war, mag dies angängig sein. Dass es bei allen anderen Stoffen unzulässig ist, zeigt sich, wenn man die Ergebnisse der Untersuchungen, über die im Vorstehenden berichtet worden ist, mit den älteren Literaturangaben vergleicht. Dass Goldschmidt und Freund, von 73.8-procentigem, activem Alkohol ausgehend, einen 65-procentigen, activen Phenylcarbaminsäureester erhielten, ist schon erwähnt worden. Es möge genügen, diesem Fall einen zweiten, der besonders krass ist, an die Seite zu stellen, da die Frage in der Dissertation des Hrn. Hesse eingehend behandelt ist.

Guye und Amaral<sup>1)</sup> stellten, ausgehend von Amylalkohol vom Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -4.52^\circ$ , also mit 76.6 pCt. activem Alkohol, über den Valeraldehyd und dessen Oxim, das Amylamin dar und fanden für dieses  $[\alpha]_D = -1.58^\circ$ . Ferner erhielten sie, ausgehend von Amylalkohol, der das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -4.4^\circ$  zeigte, demnach 74.6 pCt. activen Alkohol enthielt, durch Ueberführung desselben in das Bromid und Erhitzen des Letzteren mit Ammoniak ein Amylamin, welches  $[\alpha]_D = -0.87^\circ$  zeigte. Berechnet man nun aus

<sup>1)</sup> Arch. d. sciences phys. et nat. (Genève) [3] 33, 409 [1895].

diesen beiden Daten nach der Mischungsregel das Drehungsvermögen des reinen *d*-Amylamins, so kommt man auf die beiden, schon unter sich sehr abweichenden Werthe  $-2.1^{\circ}$  und  $-1.2^{\circ}$ , während von uns  $[\alpha]_D = -5.86^{\circ}$  gefunden wurde.

160. Arthur Harden und William John Young:  
Gährversuche mit Presssaft aus obergähriger Hefe.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die bisher über die alkoholische Gärung mit dem ausgepressten Saft obergähriger Hefe angestellten Versuche schienen zu zeigen, dass zwischen diesem Material und den aus untergährigen Hefen gewonnenen Presssäften gewisse Unterschiede bestehen, und liessen auch einige interessante Fragen bezüglich des Verlaufs der Gärung noch unbeantwortet. Die wichtigste Untersuchung über den Presssaft aus obergähriger Hefe ist die von Macfadyen, Morris und Rowland<sup>1)</sup>; die Hauptpunkte, in welchen ihre Resultate von denen Buchner's<sup>2)</sup> abweichen, der mit dem Presssaft aus untergähriger Hefe arbeitete, lassen sich etwa wie folgt kurz zusammenfassen: 1) Die Selbstgärung des Presssaftes war häufig, aber nicht durchgängig, grösser als die Gärung bei Zusatz von Zucker, während nach Buchner die Selbstgärung nur etwa 10 pCt. der Zuckergärung ausmacht. — 2) Mässige Verdünnung mit Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung vernichtete die Gährkraft des Presssaftes [nahezu völlig. — 3) Nur bei einer sehr lebhaften Gärung wurden  $\frac{1}{2}$  Kohlendioxyd und  $\frac{1}{2}$  Alkohol in dem für die gewöhnliche alkoholische Gärung charakteristischem Verhältniss aus dem Zucker  $\frac{1}{2}$  erzeugt.

Zu diesen Abweichungen trat noch die später von Buchner bestätigte Eigenthümlichkeit hinzu, dass wenn man den Presssaft auf Zucker einwirken liess, der Verlust an diesem Kohlehydrat grösser war, als dem Betrag an entstehendem Kohlendioxyd und Alkohol entsprochen hätte.

Die vorliegende Arbeit wurde in erster Linie in der Absicht unternommen, unsere Kenntnisse bezüglich des Presssaftes aus der obergährigen Hefe zu erweitern, unter specieller Berücksichtigung der-

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. 64, 280 [1900]; diese Berichte 33, 2764 [1900].

<sup>2)</sup> Die Zymasegärung. München und Berlin, 1903.