

96. R. Meth: Die Darstellung von optisch-aktivem Butylalkohol.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Februar 1907.)

Es fehlte bis vor kurzem an einem schnellen und bequemen Verfahren zur Zerlegung racemischer Alkohole in ihre aktiven Komponenten. Ein solches ist neuerdings von Pickard und Littlebury¹⁾ angegeben worden, die aus einem optisch-aktiven Carbimid, speziell *l*-Menthylcarbimid, und dem racemischen Alkohol die Carbamate darstellten und diese durch fraktionierte Krystallisation trennten.

Schon vor dem Erscheinen dieser Publikation versuchte ich eine andere Methode, die als Spaltungsmittel die leichter zugänglichen Alkaloide zu verwenden gestattete. Sie besteht darin, daß man aus dem Alkohol und einer beliebigen, zweckmäßig starken, zweibasischen Säure eine Estersäure darstellt, diese mit Hilfe eines Alkaloids spaltet und danach die aktive Estersäure wieder verseift.

Ich wählte zunächst synthetisch erhaltenen, racemischen Amylalkohol, stellte daraus die sauren Ester der Tetrachlorphthalsäure und Schwefelsäure dar und versuchte, diese mit Brucin zu spalten, jedoch ohne Erfolg. Dagegen gelang die Spaltung des sekundären Butylalkohols, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ohne Schwierigkeit.

Der Butylalkohol wurde zunächst, genau wie dies Marckwald²⁾ beim Amylalkohol empfohlen hat, mit $\frac{3}{5}$ seines Volumens konzentrierter Schwefelsäure allmählich unter Kühlung gemischt, die Mischung einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann in eine Suspension von Bariumcarbonat in Wasser eingegossen. Das Filtrat wurde eingedampft, wobei geringe Zersetzung eintrat, und zum Schluß nach nochmaligem Filtrieren über Schwefelsäure eingedunstet. Die Ausbeute an krystallisiertem Bariumbutylsulfat beträgt 18—19 g aus 20 cem Alkohol, also rund 35%. Das Salz ist äußerst leicht in Wasser löslich, läßt sich jedoch aus wenig heißem Wasser gut umkrystallisieren.

0.3357 g Salz: 0.1615 g SO_4Ba . — 0.4732 g Salz: 0.2301 g SO_4Ba . —
0.3221 g Salz: 0.3159 g SO_4Ba (nach dem Verseifen mit HCl).

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 28.65, SO_4 40.05.
Gef. » 28.32, 28.62, » 40.35.

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers ließ sich nicht ausführen.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1906, I, 1828.

²⁾ Diese Berichte 35, 1598 [1902].

Das Bariumsalz wurde in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Brucinsulfat versetzt, die Lösung vom Bariumsulfat abfiltriert und eingedampft. Beim Stehen über Nacht krystallisiert das Salz der rechtsdrehenden Säure in feinkörnigen Krystallen aus, die durch Umkrystallisieren aus nicht zu viel heißem Wasser oder Aceton rein erhalten werden und bei 210° unter starker Zersetzung schmelzen. Das Brucinsalz der linksdrehenden Butylschwefelsäure krystallisiert zwar ebenfalls, doch bietet die Trennung der beiden Salze nicht die mindeste Schwierigkeit.

Das Brucinsalz wurde wieder ins Bariumsalz verwandelt, dessen Drehungsvermögen in wäßriger Lösung bestimmt und mit dem Drehungsvermögen der beim Eindampfen dieser Lösung zunächst erhaltenen Krystallisation verglichen. Die ermittelten Werte stimmten innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler untereinander überein, die Trennung der Brucinsalze war also vollständig. Das aktive Salz krystallisiert im Gegensatz zur Racemverbindung nur mit einem Molekül Krystallwasser.

0.2222 g Salz: 0.1113 g SO_4Ba . — 0.2050 g Salz: 0.1039 g SO_4Ba .

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 29.77. Gef. Ba 29.48, 29.83.

8.37 g Salz wurden mit Wasser zu 20 ccm gelöst. Der Drehungswinkel betrug: $\alpha_D = +0.48^{\circ}$ ($l=2$), also $[\alpha]_D = +0.57^{\circ}$. Das spezifische Drehungsvermögen erwies sich als unabhängig von der Konzentration.

Das Bariumsalz wurde mit etwa 2—3-prozentiger Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei tritt zum großen Teil Zersetzung, wahrscheinlich in Butylen, ein. Der gebildete Alkohol wurde abdestilliert, mit Pottasche abgeschieden, getrocknet und polarisiert. Der Drehungswinkel betrug: $\alpha_D = +0.13^{\circ}$ ($l=0.5$), mithin, da das spezifische Gewicht gleich 0.8078¹⁾ ist, $[\alpha]_D = +0.32^{\circ}$.

Nach dem auffallend niedrigen Drehungsvermögen zu urteilen, muß beim Verseifen zum Teil Racemisierung stattgefunden haben, wie dies bei der Konstitution des Alkohols auch leicht begreiflich erscheint. Zwar gibt Le Bel²⁾ an, mit Hilfe von Pilzen einen Butylalkohol erhalten zu haben, der im 22-cm-Rohr — 38° drehte, ein Wert, der innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit dem von mir gefundenen übereinstimmt, doch konnten später Norris und Green¹⁾ auf biochemischem Wege keine Spaltung des Butylalkohols erzielen. Bei der Rückverwandlung meines Alkohols in Bariumbutylsulfat erhielt ich ein inaktives Produkt.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1901, II, 1113.

²⁾ Bull. Soc. Chim. [3] 9, 676 [1893].

Als die vorstehenden Versuche nahezu abgeschlossen waren, fand ich eine Publikation von Th. R. Krüger¹⁾, in der das Strychnin- und Morphinsalz der aus Methylpropylcarbinol und Schwefelsäure erhaltenen Estersäure beschrieben sind. Augenscheinlich hat also der Verfasser das im vorstehenden beschriebene Verfahren zur Spaltung des sekundären Amylalkohols anzuwenden versucht, allerdings ohne Erfolg.

97. H. Ley und P. Krafft: Über anomale Metallsalze der Oxyamide und verwandten Verbindungen. Beitrag zur Theorie der inneren Metallkomplexsalze.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1907.)

Früheren Untersuchungen²⁾ zufolge bilden die Oxyamide, $R.C(:NR_1).N(OH)R_2$, Verbindungen von ausgesprochen basischem Charakter, ohne Ausnahme Metallsalze von auffälligen Eigenschaften, von denen die Cuprisalze am besten charakterisiert sind. Hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung derartiger abnormer Salze stehen die Oxyamide nicht vereinzelt da. Sämtliche Vertreter der folgenden vier Verbindungsklassen:

1. Azohydroxyamide³⁾: $N \begin{array}{l} \swarrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$
2. Oxyamide²⁾: $R.C \begin{array}{l} \swarrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$
3. Oxyamidoxime⁴⁾: $R.C \begin{array}{l} \swarrow N.OH \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$
4. Oxyguanidine⁵⁾: $R_3R_4N.C \begin{array}{l} \swarrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{array}$

die übereinstimmend die Atomgruppierung: $X \begin{array}{l} \swarrow N \\ \searrow N(OH) \end{array}$ besitzen, zeigen hinsichtlich der Bildung abnorm farbiger Salze, besonders Kupfersalze, ein analoges Verhalten. Zweifellos wird sich später obige Tabelle noch vervollständigen lassen.

¹⁾ Diese Berichte **26**, 1203 [1893].

²⁾ Siehe besonders diese Berichte **34**, 2620 [1901]; **35**, 1451 [1902]; **36**, 18 [1903]. — E. Bamberger, diese Berichte **35**, 720, 1874 [1902].

³⁾ E. Bamberger und E. Renaud, diese Berichte **30**, 2283 [1897]. — E. Bamberger und A. Rising, Ann. d. Chem. **316**, 257 [1901].

⁴⁾ H. Ley, diese Berichte **31**, 2126 [1898].

⁵⁾ Die Oxyguanidine können, wie demnächst ausführlich berichtet werden soll, analog den Oxyamidinen gewonnen werden, nämlich durch Einwirkung gewisser trisubstituierter Harnstoffchloride, z. B. $(C_6H_5)_2N.CCl(:NC_6H_5)$ (s. Steindorff, diese Berichte **37**, 963 [1904]) auf β -substituierte Hydroxylamine.