

0.1395 g Subst. verbrauchten 7.12 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Berechnet für 1 Molekül: 7.16 ccm.

Die Verbindung schmilzt bei 149° (korr.). Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Aceton und Äther, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

245. W. Marckwald und E. Nolda:
Über einige Abkömmlinge des optisch-aktiven und
des zugehörigen *d,l*-Amylalkohols.

(V. Abhandlung über Amylalkohole¹⁾).

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]

(Eingegangen am 23. April 1909; vorgetragen in der Sitzung am 22. März von W. Marckwald.)

Inhalt: Pseudoracemie bei Amylalkohol-Abkömmlingen. — Die optisch-aktiven Capronsäuren. — Racemisationserscheinungen.

Unter Pseudoracemie versteht man nach Kipping und Pope²⁾ den seither nur vereinzelt, besonders in der Campherreihe, beobachteten Fall, daß zwei optische Antipoden Mischkrystalle mit einander bilden. Bakhuis Roozeboom³⁾ hat in eingehenden theoretischen Erörterungen dargetan, in welcher Weise Schmelzpunkt und Löslichkeit als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inaktive Konglomerate dienen können. Wenn man die Schmelztemperaturen aller möglichen Mischungen von *d*- und *l*-Form so durch Kurven darstellt, daß man die Mischungsverhältnisse auf der horizontalen, die Schmelzpunkte auf der vertikalen Achse des Koordinatensystems abträgt, so erhält man, wenn die *d*- und *l*-Form inaktive Konglomerate bilden Kurven von Schema I (Fig. 1); bilden sie eine Racemverbindung, so wird die Schmelzpunktskurve durch IIa oder IIb dargestellt, je nachdem der Schmelzpunkt der Racemverbindung höher oder niedriger liegt als derjenige der aktiven Komponenten. Liegt Pseudoracemie vor, so sind drei Fälle möglich. Der erste Fall (IIIa) ist mehrfach beobachtet worden. Hier liegen die Schmelzpunkte

¹⁾ Vergl. diese Berichte **34**, 479, 485 [1901]; **35**, 1595, 1602 [1902]; **37**, 1038 [1904].

²⁾ Proc. Chem. Soc. **181**, 135 [1896/1897].

³⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **28**, 494 [1899].

der Mischungen auf einer geraden, stimmen also alle überein. Es liegt aber auch die Möglichkeit vor, daß die Schmelzpunktskurve der Mischkrystalle ein Maximum (IIIb) oder Minimum (IIIc) zeigt. In beiden Fällen dehnt sich die Erstarrungstemperatur der Mischungen außerhalb der ausgezeichneten Punkte über ein mehr oder minder großes Intervall aus. Der Fall IIIb scheint bisher nur einmal von Adriani¹⁾ am Carvoxim beobachtet zu sein. Für den Fall IIIc haben wir in der Literatur kein Beispiel aufzufinden vermocht. Ein im Folgenden behriebener Fall scheint demnach der erste derartige zu sein, der bisher beobachtet worden ist. Übrigens hat Adriani mit Recht darauf hingewiesen, daß die Schmelzpunktskurven die Entscheidung einer Frage noch offen lassen, ob nämlich im Falle IIIa—c wirklich Pseudoracemie, d. h. Mischkrystalle zwischen *d*- und *l*-Form, oder ob Mischkrystalle zwischen den aktiven und der racemischen Form vorliegen. Beides ist offenbar theoretisch möglich. Die Vermutung liegt übrigens nahe, anzunehmen, daß der Fall IIIa bei Pseudoracemie, die Fälle IIIb und IIIc bei Mischbarkeit der racemischen mit den aktiven Krystallen die Regel bilden werden.

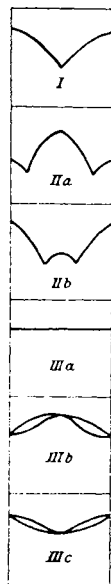


Fig. 1. werden.

Bezüglich der Löslichkeit liegen die Verhältnisse ganz analog, so daß es genügt, auf die Bakhuis Roozeboomsche Abhandlung zu verweisen.

Wir haben nun vermutet, daß sich bei den krystallisierten Abkömmlingen des *d*- und *l*-Amylalkohols Fälle von Pseudoracemie auffinden lassen würden. Bei früheren Untersuchungen des einen von uns hatte sich gezeigt, daß entsprechende Derivate des aktiven und des Isoamylalkohols mehr oder minder zur Bildung von Mischkrystallen neigen. Diese Beobachtung wies darauf hin, daß vielleicht auch die Abkömmlinge der beiden aktiven Alkohole untereinander feste Lösungen bilden würden. Der Versuch hat diese Vermutung in überraschendem Maße bestätigt.

Der rechtsdrehende *l*-Amylalkohol ist bisher noch nicht dargestellt worden. Um die hier aufgeworfene Frage zu prüfen, bedurfte es offenbar auch dieses Alkohols nicht. Es genügte vielmehr, die Beziehungen zwischen den Derivaten des *d*-Amylalkohols und des synthetischen *d,l*-Amylalkohols zu ermitteln. Letzterer Alkohol wird nun nach dem Verfahren von Freundler und Diamond²⁾ aus *sec*-Bu-

¹⁾ Ztschr. für physik. Chem. **33**, 453 [1900].

²⁾ Compt. rend. **141**, 830 [1905].

tylmagnesiumbromid und Formaldehyd leicht erhalten. Für die aktiven Derivate diente uns als Ausgangsmaterial neben ganz reinem aktivem Amylalkohol zum größten Teil solcher, der von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezogen wurde und sich durch sein Drehungsvermögen als etwa 95-prozentig erwies.

d,l-1-Amyl-3-nitrophthalsäureester.

Die Verbindung wurde wie die entsprechende optisch-aktive¹⁾ dargestellt. Sie schmilzt wie diese bei 116°. (Der früher für die aktive Verbindung angegebene Schmp. 114° ist ungenau.) Die in den mannigfachsten Verhältnissen hergestellten Mischungen beider Ester zeigten stets den gleichen Schmelzpunkt. Daß auch aus der Lösung sich Mischkristalle in demjenigen Mischungsverhältnis abscheiden, in welchem die Bestandteile in der Lösung enthalten sind, zeigen folgende Versuche:

0.99 g *d,l*- und 3.01 g *d*-Ester wurden in 20 ccm heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich 1.56 g Substanz aus, der Abdampfdruckstand des Filtrats betrug 2.44 g. Erstere zeigten in Acetonlösung $[\alpha]_D = +4.8^\circ$, letztere $[\alpha]_D = +4.9^\circ$. Demnach war die Zusammensetzung zwischen dem Bodenkörper und dem gelösten die gleiche. Das Ergebnis war das nämliche, als 2.82 g *d,l*- und 0.88 g *d*-Ester in der gleichen Weise behandelt wurden. Bodenkörper und Gelöstes zeigten in Acetonlösung $[\alpha]_D = +1.5^\circ$.

d,l-2-Amyl-3-nitrophthalsäureester.

Die Darstellung erfolgte wie diejenige des *d*-Esters²⁾. Der Schmelzpunkt dieser Ester ist nicht ganz scharf, weil sie bereits bei der Schmelztemperatur unter Bildung von Alkohol und Säureanhydrid zerfallen. Sie schmelzen aber, wenn die Schmelzpunkte neben einander in Capillarröhrchen am Thermometer bestimmt werden, stets bei der gleichen Temperatur, ebenso beliebige Mischungen, nämlich gegen 155°.

d,l-Phenylcarbaminsäure-amylester, $C_6H_5.NH.CO.O.C_5H_{11}$.

Die Darstellung dieses Esters aus Phenylisocyanat und *d,l*-Amylalkohol erfolgte so, wie früher diejenige des aktiven Esters¹⁾. Beide Ester schmolzen übereinstimmend bei 31°. In diesem Falle wurden die Erstarrungspunkte der Mischungen mit einem in $\frac{1}{10}^\circ$ eingeteilten Thermometer unter den bekannten Kautelen genau bestimmt, um etwaige feine Abweichungen feststellen zu können; aber auch so wurde der Erstarrungspunkt stets übereinstimmend bei 31° gefunden.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 488 [1901].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1604 [1902].

Der *d*-Ester bildet mit dem Phenylcarbamino-isoamylester, wie früher¹⁾ gezeigt wurde, eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, deren Schmelzpunkte genau studiert wurden. Die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Schmelzbarkeit ließ sich durch eine Hyperbelfunktion darstellen. Es war nun interessant zu prüfen, ob der *d,l*-Ester mit dem Phenylcarbamino-isoamylester Mischkrystalle bilden würde, deren Schmelzpunkte mit den entsprechenden Mischungen des Iso- und *d*-Esters übereinstimmten. Das ist in der Tat der Fall, wie zwei Mischproben bewiesen:

0.159 g *d,l*-Ester und 0.047 g Isoester wurden auf einem Uhrglas zusammen geschmolzen und erstarren gelassen. Die Mischung schmolz bei 30°, berechnet 30.1°. — 0.040 g *d,l*-Ester und 0.109 g Isoester, in gleicher Weise gemischt, schmolzen bei 44°, berechnet 44.0°.

d,l-Amylschwefelsaures Baryum.

Für die Darstellung dieses Salzes folgten wir der früher²⁾ für das aktive Salz gegebenen Vorschrift. Wie dieses krystallisiert das Salz mit 2 Mol. Wasser. Während die Austreibung dieses Krystallwassers früher bei 95° gelungen war, wollte uns das bei dem *d,l*-Salz nicht glücken, weil stets eine geringe Zersetzung des Salzes eintrat. Da wir aber auch bei Wiederholung des Versuches mit dem aktiven Salz die gleiche Erfahrung machten, so liegt hier kein differentes Verhalten vor. Wahrscheinlich ist die geringfügige Zersetzung früher übersehen worden. Dagegen fanden wir jetzt, daß beide Salze ein Molekül Krystallwasser bereits bei Zimmertemperatur im Exsiccator über Chlorcalcium verlieren.

I. 1.2744 g *d,l*-Salz verloren im Exsiccator 0.0451 g H₂O. — II. 1.1476 g *d*-Salz: 0.0407 g H₂O.

Ba(SO₄.C₅H₁₁)₂ + 2H₂O. Gewichtsverlust für 1H₂O. Ber. 3.54.

» » » Gef. I. 3.54, II. 3.55.

0.4589 g *d,l*-Salz: 0.2115 g BaSO₄.

Ba(SO₄.C₅H₁₁)₂ + 2H₂O. Ber. Ba 27.07. Gef. Ba 27.13.

Die Löslichkeit beider Salze in Wasser stimmt überein. Wir fanden, daß bei 20.5° 100 Teile Wasser 29.1 Teile Salz lösen. Daß die Salze in allen Verhältnissen Mischkrystalle bilden, und daß auch diese die gleiche Löslichkeit wie die Bestandteile zeigen, wurde durch eine Reihe von Versuchen festgestellt.

Gleiche Mengen von *d,l*-Salz und *d*-Salz wurden gemischt und mit einer zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unzureichenden Menge Wasser in

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1049 [1904].

²⁾ Diese Berichte **35**, 1598 [1902]; vergl. auch **37**, 1041 [1904].

der Hitze in Lösung gebracht. Die Lösung wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt und, nachdem Krystallabscheidung erfolgt war, im Thermostaten bei 20.5° geschüttelt. Die Löslichkeit des Salzgemenges betrug 29.0 Teile in 100 Teilen Wasser. Die spezifische Drehung des Bodenkörpers betrug $[\alpha]_D = +1.34^\circ$, diejenige des gelösten Salzes $[\alpha]_D = +1.30^\circ$, also Übereinstimmung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Ferner wurde in der gesättigten Lösung des Gemenges gleicher Teile beider Salze noch eine gewisse Menge *d,l*-Salz unter Erwärmen aufgelöst, die Lösung erkalten gelassen und der auskrystallisierte Bodenkörper von der Lösung getrennt. Wiederum zeigten sich bei der optischen Untersuchung Bodenkörper und Gelöstes gleich zusammengesetzt; ersterer zeigte $[\alpha]_D = +0.74^\circ$, letzteres $[\alpha]_D = +0.76^\circ$.

Daß *d*- und Iso-amylsulfat eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, ist früher¹⁾ gezeigt und das Gesetz, nach dem die Löslichkeit dieser Mischkrystalle von ihrer Zusammensetzung abhängt, ermittelt worden. Um nun die Frage zu entscheiden, ob auch das *d,l*-Salz mit dem Isosalz Mischkrystalle von den gleichen Eigenschaften bildet, haben wir gleiche Gewichtsteile beider Salze gemischt und mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt. Die Löslichkeit des Gemenges betrug bei 20.5° 18.6 Teile in 100 Teilen Wasser. Mischkrystalle von gleichen Teilen *d*- und Isosalz zeigten bei den früheren Versuchen eine Löslichkeit von 18.3 Teilen in 100 Teilen Wasser. Die Löslichkeiten stimmen also überein.

In allen bisher besprochenen Fällen zeigten die *d,l*-Amylalkohol-Derivate vollkommene Übereinstimmung in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Derivaten des *d*-Amylalkohols, und die Schmelzpunkts- und Löslichkeitskurven verliefen geradlinig.

Ein abweichender und deshalb besonders interessanter Fall liegt bei den

Carbaminsäure-amylestern, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$, vor. Die *d*-Verbindung ist früher²⁾ beschrieben worden. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 61° angegeben. Der Erstarrungspunkt wurde jetzt zu 62.2° durch Eintauchen des Thermometers bestimmt. Das in der gleichen Weise dargestellte *d,l*-Amylurethan schmilzt hingegen bei 51.3°. Gleichwohl bilden auch hier die *d*- und *l*-Verbindung unter einander bezw. mit einer etwa vorliegenden Racemverbindung³⁾ eine ununter-

¹⁾ a. a. O. ²⁾ Diese Berichte 37, 1041 [1904].

³⁾ Vergl. die Einleitung.

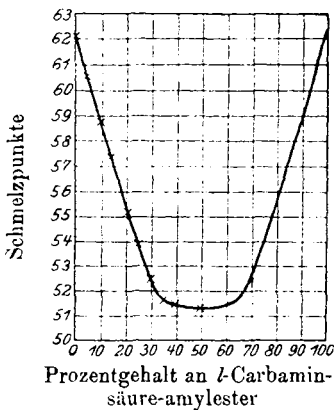


Fig. 2.

brochene Reihe von Mischkrystallen. Die Schmelzpunktskurve (Fig. 2) zeigt ein Minimum. In solchem Falle muß, wie wir sahen, ein Erstarrungsintervall auftreten. Dieses ließ sich auch qualitativ nachweisen, aber wegen zu geringen Umfangs nicht quantitativ verfolgen. Die beobachteten Erstarrungspunkte sind in nachstehender Tabelle verzeichnet. Sie wurden mit einem in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten Thermometer lege artis bestimmt und die Mischung von *d*- und *d,l*-Urethan auf ihren Gehalt an den beiden aktiven Bestandteilen umgerechnet.

Prozentgehalt an		Prozentgehalt an	
<i>l</i> -Urethan	Schmelzpunkt	<i>l</i> -Urethan	Schmelzpunkt
0	62.2°	30.1	52.5°
4.5	60.6°	34.3	51.6°
10.0	58.5°	39.7	51.5°
14.3	57.4°	49.5	51.4°
20.6	55.2°	50.0	51.3°
25.0	53.9°		

Die Kurve verläuft recht kompliziert, denn sie läßt sich weder durch eine Parabel-, noch durch eine Hyperbelfunktion darstellen.

Nach den im Vorstehenden mitgeteilten Resultaten könnte man vermuten, daß alle Derivate des *d*- und *l*-Amylalkohols regelmäßig Pseudoracemie zeigten, wenn sich nicht aus einer älteren Untersuchung des einen von uns¹⁾ mit Sicherheit ergäbe, daß *d*- und *l*-valeriansaures Silber ebensowenig Mischkrystalle wie eine Racemverbindung bilden.

Das eigenartige Verhalten der Amylurethane veranlaßte uns, die Capronamide in die Untersuchung einzubeziehen, weil diese sich von jenen nur durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms unterscheiden. Es sollte geprüft werden, ob hier die Schmelzpunktskurve einen ähnlichen Verlauf nimmt. Das ist nicht der Fall, vielmehr stimmen die Schmelzpunkte aller beliebigen Gemische des *d*- und *l*-Capronamids überein. Zur Darstellung des *d*-Capronamids gingen wir vom *d*-Amyljodid aus. Dieses läßt sich sehr bequem nach einem neuerdings für

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1083 [1899].

die Darstellung von Jodiden aus Alkoholen von Norris¹⁾ empfohlenen Verfahren durch Kochen von *d*-Amylalkohol mit unzersetzt siedender Jodwasserstoffsäure bereiten. Es wurde in

d-Amylcyanid, $C_5H_{11}.CN$,

übergeführt. Zu dem Zweck wurde Kaliumcyanid in möglichst wenig Wasser gelöst und die berechnete Menge *d*-Amyljodid, in der vierfachen Menge Äthylalkohol gelöst, hinzugefügt. Ohne Rücksicht darauf, daß sich ein kleiner Teil des Cyanids ausschied, wurde 15 Stunden gekocht, sodann der Alkohol unter Anwendung eines Siedeaufsatzes abdestilliert und der Rückstand erst mit Wasser, dann zur Entfernung des Isonitrils mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. In einer Ausbeute von 80 % der Theorie hinterblieb reines *d*-Capronitril, $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2.CN$, das nach dem Trocknen über Chlorcalcium konstant bei 152° überdestillierte. Die Dichte beträgt $d_4^{19.5} = 0.8077$, die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +7.62^\circ$. Da wir von käuflichem, 94.5-prozentigem Amylalkohol ansgegangen waren, berechnet sich das Drehungsvermögen des reinen *d*-Capronitrils zu $+8.06^\circ$.

d-Capronsäure-amid, $C_5H_{11}.CO.NH_2$.

Zur Umwandlung des Nitrils in das Amid wurde es in dem zehnfachen Gewicht rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung zwei Tage stehen gelassen. Darauf wurde sie unter Kühlung in Wasser gegossen und mit krystallisierter Soda neutralisiert. Dabei schied sich der größte Teil des gebildeten Amids in weißen Krystallen ab. Der Rest wurde nach dem Abdampfen der Lösung aus dem Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren, schmilzt bei 126° und zeigte in wäßriger Lösung ($l = 2$, $c = 10$) $\alpha_D = +1.33^\circ$, also $[\alpha]_D = +6.65^\circ$. Unter Berücksichtigung der geringen Beimischung von Isocapronsäureamid berechnet sich für die reine Verbindung $[\alpha]_D = +7.0^\circ$.

In ganz analoger Weise wie das *d*-Capronsäureamid wurde auch das *d,l*-Amid dargestellt. Wie schon erwähnt, zeigt es den gleichen Schmelzpunkt wie die aktive Verbindung und ebenso die Gemische beider. Um ferner die Frage zu entscheiden, ob diese Capronamide mit dem Isocapronamid²⁾, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$, Mischkrystalle bilden, haben wir auch letzteres aus ganz reinem Isoamylalkohol

¹⁾ Amer. Chem. Journ. **38**, 627 [1907].

²⁾ Vergl. A. W. Hofmann, diese Berichte **15**, 983 [1882]; **17**, 1411 [1884].

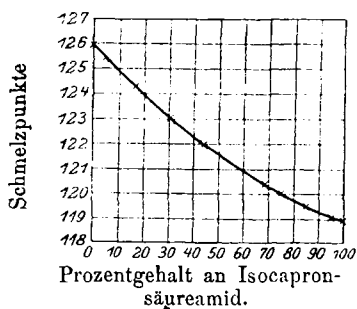


Fig. 3.

belle die beobachteten und die nach der angegebenen Formel berechneten Schmelzpunkte der Gemische.

Prozentgehalt an Isocapronsäureamid	Schmelzpunkt		Prozentgehalt an Isocapronsäureamid	Schmelzpunkt	
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
0	126.0 ^o	126.0 ^o	69.0	120.3 ^o	120.4 ^o
4.8	125.5 ^o	125.5 ^o	75.5	120.0 ^o	120.0 ^o
16.7	124.3 ^o	124.3 ^o	85.1	119.5 ^o	119.5 ^o
31.0	123.0 ^o	123.0 ^o	95.2	119.1 ^o	119.05 ^o
44.4	122.0 ^o	122.0 ^o	100	118.9 ^o	118.9 ^o

d-Capronsäure, $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Diese Säure haben wir aus dem *d*-Capronitril dargestellt, um sie mit der von van Romburgh¹⁾ durch Oxydation des optisch-aktiven Hexylalkohols aus Römisch-Kamillenöl zu vergleichen und dadurch einerseits die sterische Beziehung zwischen dem aktiven Amylalkohol und Hexylalkohol festzustellen, andererseits zu kontrollieren, ob bei der Reaktionsfolge vom Amylalkohol bis zur Capronsäure etwa eine partielle Racemisierung erfolgt wäre.

d-Capronitril wurde mit dem Fünffachen seines Gewichtes 70-prozentiger Schwefelsäure im Ölbad 10 Stunden lang auf 110° erhitzt. Dabei scheidet sich die Capronsäure als leichtes Öl über der Schwefelsäure ab. Sie wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Sie erwies sich völlig identisch mit der Säure van Romburghs. Die spezifische Drehung betrug $[\alpha]_D = +8.37^\circ$, oder unter Berücksichtigung der kleinen Korrektur für die beigemischte Isosäure $[\alpha]_D = +8.86^\circ$, während Romburgh $+8.92^\circ$ beobachtete. Nach Abschluß unserer Untersuchung erschien übrigens eine Mitteilung von Neuberg und Rewald²⁾, in der die Spaltung der

1) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **5**, 222 [1886].

2) Biochem. Ztschr. **9**, 404 [1908].

synthetischen sekundären Butyl-essigsäure in die aktiven Komponenten beschrieben wurde. Auch diese Autoren fanden das gleiche Drehungsvermögen. Dagegen haben in einer gleichfalls kürzlich erschienenen Abhandlung, die eine große Reihe von Abkömmlingen des optisch-aktiven Amylalkohols beschreibt, Hardin und Sikorsky¹⁾ auch über das Drehungsvermögen des *d*-Capronitrils und der *d*-Capronsäure Angaben veröffentlicht, welche mit unseren Befunden nicht übereinstimmen. Besonders für die Säure finden sie $[\alpha]_D^{65} = +6.97^\circ$ viel zu niedrig. Offenbar ist bei ihren Synthesen partielle Racemisierung eingetreten.

Daß bei chemischen Umwandlungen optisch-aktiver Substanzen häufig mehr oder minder weitgehende Racemisierung eintritt, ist zwar wohl bekannt, wird aber viel zu wenig beachtet. Namentlich wenn, wie bei der eben erwähnten Untersuchung, aus dem Drehungsvermögen der Stoffe Gesetze über deren Abhängigkeit von der chemischen Konstitution abgeleitet werden sollen, sollte regelmäßig die Frage gründlich geprüft werden, ob die Stoffe sich ohne Eintritt einer partiellen Racemisation gebildet haben. Eine Racemisationserscheinung, die uns gelegentlich der im Vorstehenden mitgeteilten Untersuchungen begegnete, ist in dieser Hinsicht recht lehrreich und bietet durch ihre Eigenart theoretisches Interesse.

Den äußeren Anlaß, dieser Frage näher zu treten, bot die Beobachtung, daß das aus käuflichem *d*-Amylalkohol mittels Phosphortribromid bereitete *d*-Amylbromid ein etwas höheres Drehungsvermögen zeigte, als das früher²⁾ aus reinem *d*-Amylalkohol und Bromwasserstoffsäure gewonnene Produkt. Letzteres zeigte $[\alpha]_D = +3.68^\circ$, während das Drehungsvermögen unseres Bromids $[\alpha]_D = +4.05^\circ$ zeigte. Unter Berücksichtigung der Beimischung von 5 % Isoamylbromid würde sich demnach für das reine *d*-Amylbromid $[\alpha]_D = +4.25^\circ$ berechnen. Also mußte bei der früheren Darstellung des Bromids entweder ein gewisser Anteil racemisiert, oder vielleicht auch isomerisiert sein. Durch diese Beobachtung erhob sich nun aber die Frage, ob nicht auch bei der Einwirkung des Phosphorbromürs auf den Alkohol ähnliches, nur in geringerem Maße, eingetreten sei. Das mußte sich durch Rückverwandlung des Bromids in den Alkohol entscheiden lassen. Diese gelingt nicht ganz leicht. Schließlich führte der folgende, etwas umständliche Weg zum Ziele.

20.2 g Bromid wurden mit 30 g Silberacetat 11½ Stunden im Ölbade auf 150° erhitzt und das gebildete Amylacetat (15 g) abdestilliert.

¹⁾ Journ. chim. phys. 6, 179 [1908].

²⁾ Diese Berichte 37, 1046 [1904].

Dieses wurde mit 22-prozentiger Natronlauge 2½ Stunden — so lange Zeit erforderte die vollständige Verseifung — am Rückflußkühler gekocht. Der entstandene Amylalkohol wurde von der Lauge getrennt, getrocknet und destilliert. Er ging konstant bei 128° über. Die Ausbeute betrug 5.5 g. Im 0.5-dm-Rohr zeigte der Alkohol den Drehungswinkel $\alpha_D = -1.08^\circ$, während das Ausgangsmaterial $\alpha_D = -2.29^\circ$ zeigte. Dieses Ergebnis war sehr überraschend, und es entstand nunmehr die Frage, ob diese weitgehende Racemisierung schon bei der Bildung des Bromids oder etwa bei dessen Umwandlung in Acetat oder endlich bei dessen Verseifung eingetreten war. Daß die Verseifung des Amylacetats trotz des vielstündigen Kochens mit starker Lauge ohne Racemisation erfolgt, ließ sich leicht erweisen. Als *d*-Amylalkohol mit Essigsäure esterifiziert und der Ester in der oben beschriebenen Weise verseift wurde, gewann man den Alkohol mit völlig unverändertem Drehungsvermögen zurück. Größere Schwierigkeiten bereitet der Nachweis, daß das *d*-Bromid sich glatt bildet, bei der Einwirkung des Silberacetats aber die Racemisierung erfolgt.

Um die Reaktionsfähigkeit zu erhöhen, haben wir das Bromid zunächst in das Jodid umgewandelt. Zu dem Zwecke wurden 100 g Natriumjodid in 240 g absoluten Alkohols gelöst, 65 g *d*-Amylbromid zugefügt und 18 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Amyljodid wurde aus der Lösung durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden, mit etwas Natriumbisulfit enthaltendem Wasser gewaschen, mit gesättigter Calciumchloridlösung geschüttelt und über festem Chlorcalcium getrocknet. Man gewann 67 g reinen Amyljodids vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +5.56^\circ$. Das früher¹⁾ untersuchte *d*-Amyljodid zeigte $[\alpha]_D = +5.64^\circ$. Unter Berücksichtigung der 5-prozentigen Beimischung von Isoamyljodid erweist sich also das Drehungsvermögen des aus dem Bromid gewonnenen Jodids noch etwas höher, da sich $[\alpha]_D = +5.84^\circ$ berechnet. Diese Übereinstimmung ist selbstverständlich kein Beweis dafür, daß das Bromid nicht *d,l*-Bromid enthielt, weil ja eventuell auch das früher bereitete Jodid bei seiner Darstellung teilweise racemisiert sein konnte, wenn auch die oben mitgeteilten Beobachtungen bei der Synthese der *d*-Capronsäure diese Annahme kaum gestatteten.

Nun gelang es aber, das aus dem Bromid gewonnene Jodid in den Amylalkohol vom ursprünglichen Drehungsvermögen dadurch zurückzuverwandeln, daß es mit Kaliumacetat in den Essigester übergeführt und dieser verseift wurde. 50 g Kaliumacetat wurden in 150 g Äthylalkohol in der Siedehitze gelöst, 33 g Amyljodid hinzugefügt und 18 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das hiernach in üblicher

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1045 [1904].

Weise abgeschiedene Amylacetat enthielt noch viel unverändertes Jodid. Deshalb wurde es nochmals mit 17 g Kaliumacetat und 34 g Äthylalkohol 22 Stunden lang gekocht. Das aus dieser Lösung gewonnene Amylacetat (12.1 g) enthielt noch immer 5% Jodid beigemischt. Ohne Rücksicht darauf wurde es durch Natronlauge, wie oben beschrieben, verseift. Es wurden 6 g konstant siedenden Amylalkohols gewonnen, der im 0.5-dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -2.13^\circ$ zeigte, während das Ausgangsmaterial $\alpha_D = -2.29^\circ$ gezeigt hatte, also mit ihm genügend übereinstimmte.

Nach diesem Ergebnis mußte also bei der Einwirkung des Silberacetats auf das *d*-Amylbromid die Racemisierung erfolgt sein. In der Tat wurde nun auch aus dem über das Bromid bereiteten Jodid ein beträchtlich racemisierter Alkohol gewonnen, als dieses mit Silberacetat, anstatt mit Kaliumacetat in das Amylacetat verwandelt und letzteres verseift wurde. 12.5 g Amyljodid wurden mit 22 g Silberacetat 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann noch 2 Stunden im Ölbade auf 140° erhitzt. Der Essigester wurde abdestilliert und verseift. Der gewonnene Amylalkohol (2.5 g) zeigte im 0.5-dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -1.53^\circ$, anstatt -2.29° .

Ein ganz ähnliches Ergebnis hatte ein zweiter Versuch, bei welchem das Amyljodid durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd direkt in den Alkohol verwandelt wurde. 21 g Jodid wurden mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd, das aus 40 g Silbernitrat durch Natronlauge gefällt und durch häufiges Dekantieren mit heißem Wasser alkalifrei gemacht war, $4\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann war die Umsetzung beendet. Der gebildete Amylalkohol, dem beträchtliche Mengen Diamyläther beigemischt waren, wurde abdestilliert und durch Fraktionieren von dem viel höher siedenden Äther unschwer befreit. Er zeigte den Drehungswinkel $\alpha_D = -1.49^\circ$ ($1 - 0.5$), anstatt -2.29° .

Mit diesem Ergebnis steht in einem gewissen Widerspruch eine Angabe von Klages und Sautter¹⁾, welche, um sich von der Reinheit des von ihnen bereiteten *d*-Amyljodids zu überzeugen, dieses durch feuchtes Silberoxyd in den *d*-Amylalkohol zurückverwandeln und reinen *d*-Alkohol zurückgewannen. Irgendwelche näheren Angaben über die Art der Ausführung der Reaktion werden nicht gemacht. Auch Hr. Klages vermochte auf eine private Anfrage keine Auskunft hierüber zu erteilen, so daß diese Differenz in den beiderseitigen Beobachtungen nicht aufgeklärt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 37, 649 [1904].

Das völlig verschiedene Verhalten des Silberoxyds und -acetats einerseits, des Kaliumacetats andererseits erinnert ein wenig an gewisse Beobachtungen bei der Waldenschen Umkehrung. Jedenfalls zeigen auch unsere Beobachtungen, daß solche chemischen Reaktionen, die man rein schematisch als völlige Analoga zu betrachten pflegt, sehr verschieden abzulaufen scheinen¹⁾.

**246. I. Traube: Kohäsionskräfte und elektrische Kräfte.
Beitrag zum Problem der Berührungselektrizität.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. März 1909; eingegangen am 30. März 1909.)

Die Zustandsgleichung $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$ ist von van der Waals nur auf den gasförmigen und flüssigen Zustand angewandt worden. Eine theoretische Begründung dieser Gleichung für den festen Zustand ist von van der Waals weder beabsichtigt noch gegeben worden.

Ich habe indessen in früheren Abhandlungen²⁾ gezeigt, daß jene Gleichung auch die physikalischen Eigenschaften fester Stoffe in qualitativer und anscheinend sogar in quantitativer Weise wiedergibt; denn beispielsweise die Härten, Elastizitätsmodulen, Reibungskonstanten und Schmelzpunkte der Metalle gehen ausnahmslos den Binnendrucken parallel, und die Verdampfungswärmen von Zn, Cd und Hg werden quantitativ dargestellt, den Forderungen der Theorie entsprechend, durch das Integral $\int_{a^2}^a \frac{a}{v} dv = \frac{a}{v}$. In einer neueren Arbeit, welche in Kürze in den Verh. d. D. Phys. Ges. erscheinen wird, gedenke ich mit Hilfe der von Th. W. Richards gemessenen Kompressionskoeffizienten der Metalle zeigen, daß eine von van der Waals aus der Zustandsgleichung abgeleitete Beziehung annähernd gilt, nach welcher der atomare Kompressionskoeffizient eines Metalls dem Quadrate des Binnendruckes umgekehrt proportional ist.

Diese Erfolge zeigen, daß der Versuch berechtigt ist, die Gleichung weiter auf den festen Zustand anzuwenden.

¹⁾ Vergl. E. Fischer, diese Berichte **40**, 489 [1907].

²⁾ Traube, Ztschr. für anorg. Chem. **34**, 413 [1903] und **40**, 377 [1904]. Die Kritik meiner Arbeit von C. Benedicks, Ztschr. für anorg. Chem. **47**, 455 [1905], ist zum Teil berechtigt und wird an anderer Stelle (Verh. d. D. Phys. Ges.) von mir berücksichtigt werden.