

Über das Vorkommen organischer Basen im käuflichen Amylalkohol.

Von **Ludwig Haitinger.**

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

Gelegentlich der Untersuchung eines beanständeten Genussmittels auf Alkaloide suchte ich diese durch Ausschütteln mit Amylalkohol zu isoliren. Es wurde dabei eine geringe Menge eines zerfliesslichen Chlorhydrates gewonnen, welches wohl die generelle Reaction mit Jod-Jodkaliumlösung gab, in dem aber vergeblich nach den bekannteren giftigen Alkaloiden gesucht wurde. Hiedurch wurde ich veranlasst, den zum Ausschütteln verwendeten Amylalkohol einer näheren Prüfung zu unterziehen, wobei sich ergab, dass derselbe auch für sich mit verdünnter Salzsäure geschüttelt an diese geringe Mengen eines basischen Körpers abgab. Andere Amylalkohole verschiedener Provenienz zeigten dieselbe Erscheinung, allerdings in verschiedenem Masse, aber nur einmal unter neun Fällen blieb dieselbe gänzlich aus. Da es sich also nicht bloss um eine zufällige Verunreinigung handeln konnte, so suchte ich die fragliche Substanz in einer zur genaueren Untersuchung genügenden Menge zu isoliren. Zu dem Ende wurden zwei Kilogramme von Kahlbaum in Berlin bezogener reiner Amylalkohol, wiederholt mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, die erhaltenen wässerigen Flüssigkeiten durch Abdampfen eingengt und mit überschüssiger Kalilauge destillirt. Es wurde so ein stark alkalisch reagirendes Destillat erhalten, welches deutlichen Pyridingeruch zeigte und beim Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure circa ein Gramm eines hygroskopischen in hübschen Nadeln krystallisirenden Rückstandes lieferte. Dieser wurde mit Platinechlorid und soviel concentrirter Salzsäure versetzt,

dass der anfangs entstehende Niederschlag sich eben löste. Durch Einengen im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkalk wurden gut ausgebildete prismatische Krystalle eines Platindoppelsalzes erhalten, deren krystallographische Untersuchung Herr Professor von Lang auszuführen die Güte hatte. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle hiefür meinen besten Dank auszu- drücken. Die an der vorliegenden Verbindung beobachteten Winkel stimmten vollkommen überein mit den von Dr. A. Brezina am Pyridinplatindoppelsalz gefundenen.¹ Auch die sonstigen Eigenschaften, wie Löslichkeitsverhältnisse und beson- ders die Bildung einer schwefelgelben schwerlöslichen „Platino- verbindung“ bei längerem Kochen mit Wasser waren überein- stimmend mit den von Andersen² für das entsprechende Pyridindoppelsalz angegebenen.

Durch fortgesetztes Eindunsten der Mutterlaugen konnten zusammen fünf Fractionen erhalten werden, von denen sich bloss die letzte in ihrem Habitus von den vorhergehenden unterschied; doch war ihre Menge für eine analytische Untersuchung zu gering.

In der ersten und vierten Fraction wurde eine Platinbe- stimmung ausgeführt.

0.1806 Grm. der ersten Fraction gaben 0.0622 Grm. Platin.

0.3098 Grm. der vierten Fraction gaben 0.1165 Grm. Platin.

I.	IV.	Ber. für $(C_5 H_5 N H Cl)_2 Pt Cl_4$	
		(Pt = 196.7)	Pt = 194.5 ³)
Pt 34.34%	34.44%	34.53%	34.26%

Aus diesen Zahlen und insbesondere aus der überein- stimmenden Krystallform ist wohl mit Sicherheit der Schluss zu

¹ Die bezüglichen Daten, welche noch nicht veröffentlicht sind, wurden mir von Herrn Dr. Weidel in zuvorkommendster Weise zur Ver- fügung gestellt.

² Jahresbericht 4,479 und 8,553.

³ Seubert Annalen 207,1.

ziehen, dass im untersuchten Amylalkohol Pyridin und sonst keine oder nur wenig anderer basischer Substanzen enthalten war. Es fanden sich aber auch Amylalkohole, welche nur Spuren von Pyridin, dagegen aber erhebliche Mengen anderer Basen enthielten. So erhielt ich einmal ganz in der oben beschriebenen Weise verfahren aus einem alten im Besitze des Laboratoriums befindlichen Präparate ein Chlorhydrat, welches mit Ätzkali zerlegt eine Base lieferte, die schon ihrem Geruch nach vom Pyridin verschieden war. Obwohl sich der Siedepunkt derselben der geringen Menge wegen nicht genau bestimmen liess, so war doch zu ersehen, dass er weit höher lag als der für das Pyridin angegebene. Auch das Platindoppelsalz zeigte ein ganz anderes Aussehen, es bestand aus hellgelben zu Büscheln vereinigten dünnen Nadeln, die sich durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser auszeichneten. Zwei Platinbestimmungen lieferten 37·25 Procent, respective 37·05 Procent Platin, was im Zusammenhange mit dem höheren Siedepunkt auf eine zweisäurige Base hindeuten scheint.

Der Grund dieser Verschiedenheit der käuflichen Amylalkohole mag in einem verschiedenen Ursprung derselben liegen, und werden sich vielleicht die aus Kartoffeln, Getreide, Mais oder Melasse erhaltenen Fuselöle in dieser Beziehung unterscheiden. Leider war ich bisher nicht in der Lage, genügend Material zu sammeln, um diese Frage endgiltig zu entscheiden.

Was die Gesamtmenge der jeweilig erhaltenen Basen anlangt, so ist dieselbe sehr verschieden; sie variierte zwischen 0 und 0·1 Procent; in der Regel betrug sie 0·04 Procent, ist also immer sehr unbedeutend, bedeutend genug aber um bei Anwendung von Amylalkohol zur Extrahirung von Alkaloiden das Urtheil des Analytikers zu trüben und unsicher zu machen. In einem solchen Falle muss man sich daher sorgfältig von der Abwesenheit aller basischen Substanzen in dem zur Verwendung kommenden Alkohol überzeugen, eventuell denselben durch wiederholtes Ausschütteln mit Säuren davon befreien.

Das Vorkommen organischer Basen im Fuselöl ist auch in anderer Beziehung interessant. Es wurde schon mehrmals auf die Thatsache hingewiesen, dass Amylalkohol giftiger wirke als seine niedrigeren Homologen, was sehr auffallend ist, da doch sonst die höheren Glieder einer Reihe sich gerade durch eine geringere

Reactionsfähigkeit auszeichnen. Wenn gleich die Giftigkeit der Pyridinbasen nicht sicher festgestellt ist, ja manchmal ganz in Abrede gestellt wurde, so kann die toxische Wirkung des Amylalkoholes doch vielleicht in Zusammenhang mit den darin vorkommenden Basen gebracht werden.

Was die Entstehung stickstoffhaltiger Körper bei der Alkoholgährung im allgemeinen anlangt, so wurde die Anwesenheit solcher schon mehrmals, aber immer nur theils in den flüchtigsten, theils in den höchst siedenden Gährungsproducten nachgewiesen. So isolirte beispielsweise Oser¹ aus einer vergohrenen Lösung von reinem Rohrzucker geringe Mengen einer nicht oder nur schwer flüchtigen Base, deren Golddoppelsalz der Formel



entspricht. Ludwig² konnte das Vorkommen von Trimethylamin im Wein constatiren. Pinner und Krämer³ erhielten bei der Untersuchung des Vor- und Nachlaufes der Rohspiritusdestillation aus ersterem ein Basengemisch, in welchem sie auf Grund qualitativer Reactionen und Vergleiche Collidin und seine Homologen vermuthen.

Endlich fand H. Schrötter⁴ in den hochsiedenden Parthien von Melassenfusel zwei zwischen 180° und 230° übergehende Basen, für welche er die Formel $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ ermittelte.

Pinner und Krämer glauben, dass die von ihnen gefundenen Basen aus intermediär gebildetem Aldehydammoniak entstanden seien, eine Erklärung, die aber für das fünf Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Pyridin nicht mehr zutreffend sein dürfte. Es wäre vielleicht einfacher, die Bildung der organischen

¹ Ber. der k. Akademie der Wissensch. 1867, 489, auch Jahresbericht 1867, 743.

² Ber. der k. Akademie der Wissensch. 1867, 287, auch Jahresbericht 1867, 491.

³ Ber. der deutschen chem. Ges. 1870, 75.

⁴ Berichte der deutschen chem. Ges. 1879, 1431

⁵ Analog der von Chapman und Smith beobachteten Reaction zwischen Amylnitrat und Phosphorpenoxyd Ann. Suppl. 6. 329.

Basen in einer eigenthümlichen Zersetzung der Eiweisskörper oder der Hefe zu suchen, welche möglicherweise bedingt ist durch die schon mehrmals beobachtete sogenannte salpetrige Gährung, bei der dann aus zuerst entstehendem Amylnitrat durch Wasserabspaltung ⁵ Pyridin entstehen könnte. Eine andere wenig Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchende Erklärung könnte sich auf die Annahme stützen, dass die gefundenen Basen mit relativ niedrigem Kohlenstoffgehalt Zerfallproducte seien von den wohl in allen zur Spiritusfabrikation benutzten Pflanzentheilen spurenweise vorkommenden Alkaloiden.
