

setzung sich eine Formel ergeben haben würde. Ich konnte den Versuch jedoch wegen Ablaufens der mir zur Verfügung stehenden Zeit nicht wiederholen.

Haben meine Bemühungen, den Vorgang der Einwirkung reducirender Mittel auf Dinitrophenylacetessigester und Dinitrophenylessigsäure aufzuklären, auch nicht zu ganz befriedigendem Erfolg geführt, so rechtfertigt doch vielleicht der im Vergleich zu dem Verhalten der Dinitrobenzoësäure abweichende Verlauf der Reaction die vorstehende ausführlichere Mittheilung.

### 83. Ueber den Einfluss des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auf die vom activen Amylalkohol derivirenden Ethane;

von *Theodor Just*.

(Aus der Dissertation des Verfassers, Würzburg 1883.)

Seitdem Wislicenus in seiner Abhandlung über die Paramilchsäure \*) die Nothwendigkeit betonte, stereometrische Anschauungen für die Lehre von der Constitution der chemischen Verbindungen zu Hülfe zu nehmen, haben van't Hoff\*\*) und Le Bel \*\*\*) dies durch die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom in der glücklichsten Weise zur Ausführung gebracht. Es hat sich seither gezeigt, dass in allen Fällen sicher nachgewiesener Isomerie, in denen die Verschiedenheit der chemischen und physikalischen, namentlich der optischen Eigenschaften quantitativ gleich zusammengesetzter organischer

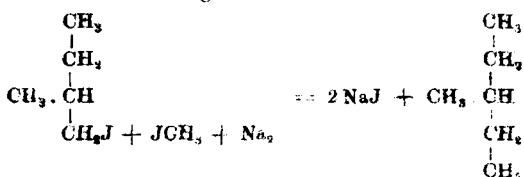
\*) Diese Annalen **167**, 343.

\*\*) J. H. van't Hoff, „la chimie dans l'espace“.

\*\*\*) Bull. soc. chim. [2] **22**, 337.

Verbindungen nicht auf Abweichungen in der Reihenfolge der gegenseitigen Bindung der Elementaratome zurückgeführt werden kann, die Molecule mindestens ein Kohlenstoffatom enthalten, welches gleichzeitig mit vier verschiedenen Radicalen verbunden ist, d. h. ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Le Bel \*) hat alsbald auch die experimentelle Probe auf diese Hypothese zu machen gesucht, indem er das Jodür des optisch activen Amyls in Methylamyl überführte und damit die Asymmetrie des tertiär gebundenen Kohlenstoffatoms aufhob :



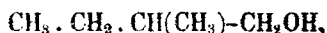
er erhielt in der That ein als Methyläthylmethan zu bezeichnendes Hexan, welches die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles nicht mehr dreht.

Leider hat Le Bel die näheren Umstände, unter welchen die Synthese ausgeführt wurde, nicht mitgetheilt und unbegreiflicherweise den entscheidenden Gegenversuch : die Umwandlung des activen Amyljodurs in Ethane, bei welchen die Asymmetrie erhalten bleibt, und die Prüfung ihres optischen Verhaltens, unterlassen. Wir wissen ja, daß optisch active Verbindungen ohne Vernichtung der Asymmetrie optisch inactiv werden können, wie gerade der Amylalkohol beim Erhitzen mit Alkalien.

Herr Professor Wislicenus veranlafte mich deshalb, nicht nur den Versuch Le Bel's zu wiederholen, sondern namentlich in der angedeuteten Richtung zu ergänzen.

\*) Bull. soc. chim. [2] 25, 545.

Die *Darstellung des optisch activen Amylalkohols* aus dem Fuselöl, welches noch mindestens ein Isomeres, wahrscheinlich aber nach den Arbeiten Wischnegradsky's und Anderer mehrere solcher enthält, kann nach zwei Methoden vorgenommen werden. Nach Pasteur\*) gelingt sie durch Ueberführung in die sauren Schwefelsäureester, deren Baryumsalze sich durch Umkrystallisiren in einen löslicheren und weniger löslichen Theil zerlegen lassen. Ersterer enthält das active Baryumamylsulfat und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den optisch activen Amylalkohol. Dieses Verfahrens bedienten sich Erlenmeyer und Hell\*\*) in ihrer Arbeit über die Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs, aus deren Ergebnissen sie den Schluß zogen, daß dem optisch activen Amylalkohol die Structurformel :



der daraus entstehenden Valeriansäure aber :



zukomme, eine Ansicht, welche durch die im hiesigen Laboratorium ausgeführte Synthese der letzteren aus dem Aethylmethyleacetessigester durch Saur\*\*\*) bestätigt wurde.

Schneller als das Pasteur'sche Verfahren führt die Methode von Le Bel†) zum Ziele, welche sich darauf gründet, daß gasförmige Halogenwasserstoffsäuren den inactiven Theil des Amylalkoholgemenges weit leichter als den activen umwandeln.

Das für die nachstehenden Versuche verwendete Material wurde auf diese Weise aus einem von Kahlbaum bezogenen, zwischen 128 und 132° siedenden Gährungsamylalkohol dargestellt, welcher die Ebene des polarisirten Lichtstrahles bei

\*) Compt. rend. 41, 296.

\*\*) Diese Annalen 160, 299.

\*\*\*) Daselbst 160, 257.

†) Compt. rend. 73, 1021.

einer Flüssigkeitsschicht von 200 mm Dicke um  $2,43^{\circ}$  nach links drehte \*). In einer Reihe von vier mit einander communicirenden Glaskolben wurde der Alkohol bei Siedhitze mit Chlorwasserstoffgas behandelt. Am Ende der Reihe befand sich eine mit Rückflusskühler verbundene Flasche zur Aufnahme des gebildeten Amylchlorürs und des bei der Umsetzung entstandenen Wassers. Sobald sich hier größere Mengen der Producte gesammelt hatten, wurde die Amylchlorürschicht abgehoben, mit Wasser gewaschen und rectificirt. Der oberhalb  $120^{\circ}$  siedende Antheil — unveränderter Alkohol — wurde in den letzten Reactionskolben zurückgegeben, aus welchem das unangegriffen gebliebene Material, wenn seine Menge sich zu sehr verminderte, in die vorhergehenden gegeben wurde, während neuer Rohalkohol an seine Stelle gebracht wurde. Nach mehrtägiger Behandlung wurde der Inhalt des ersten Kolbens von Zeit zu Zeit in einer mit Wasser und Sodalösung gewaschenen Probe auf sein optisches Drehungsvermögen untersucht. Dasselbe stieg erst schnell, dann immer langsamer, bis es bei einem Betrag von  $-4,6^{\circ}$  in 200 mm langer Schicht constant wurde. In etwas mehr als vierwöchiger Arbeit wurden so aus 15 Kilo Gährungsamylalkohol 950 g optisch activer Alkohol, dessen Drehungsvermögen sich nicht mehr weiter steigern liefs und welcher nun zwischen  $127$  und  $128^{\circ}$  vollkommen überdestillirte, gewonnen.

Derselbe wurde durch Sättigen mit gasförmigem Jodwasserstoff und darauffolgendes Erwärmen im Wasserbad in Jodür übergeführt, dieses mit Hülfe des Scheidetrichters von der gebildeten wässerigen Schicht getrennt, mit etwas verdünnter Kalilauge bis zur Entfärbung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über geblühter Pottasche

---

\*) Es wurde am Wild'schen Polaristrobometer bei Natriumlicht beobachtet.

destillirt. Es ging jetzt zwischen 144 und 145° vollständig über, zeigte bei 16° die Dichte 1,5425 gegen Wasser von gleicher Temperatur und drehte in 200 mm langer Schicht bei 16° die Polarisationsebene des Lichtes um 7,51° nach rechts. Die Ausbeute an reinem Jodür war fast quantitativ.

*Methyldiäthylmethan.* — Zunächst lag es mir ob, den oben erwähnten Versuch Le Bel's zu wiederholen. Auffallenderweise trat bei gewöhnlicher Temperatur eine Einwirkung von metallischem Natrium auf das Gemisch des optisch activen Amyljodürs mit der Molecularmenge Methyljodür gar nicht ein. Auch Zusatz von etwas Essigsäure-Aethylester oder Alkohol oder von viel reinem Aether brachten die Wirkung nicht hervor, welche erst beim Erwärmen des Flüssigkeitsgemisches bis zum Sieden begann, sehr bald aber wieder bis zum völligen Aufhören nachliefs. Wie ich mich überzeugte, war nur die Anwesenheit des Methyljodürs die Veranlassung des Ausbleibens energischerer Reaction. In ihm bleibt — wenn es vollkommen rein ist — Natrium auch beim Erwärmen blank, während das Metall auf reines Amyljodür lebhaft wirkt.

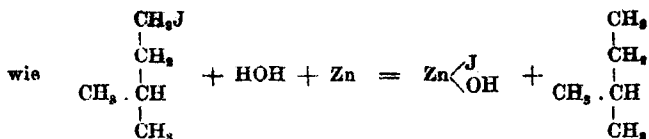
Ich schmolz in Folge dessen die Ingredienzien in Glasröhren ein und erhitzte dieselben 6 Stunden lang auf 100°. Die Natriumstücke waren nach dieser Zeit, von einer dichten Kruste von Jodnatrium umhüllt, noch größtentheils unverändert geblieben. Bei 150° fand die Einwirkung energischer statt, so daß nach fünfstündigem Einhalten dieser Temperatur der Röhreninhalt aus einem mit Flüssigkeit durchtrankten Jodnatriumbrei, der aber noch immer unveränderte Metallpartikelchen enthielt, bestand. Beim Anschmelzen der capillaren Spitzen wurden dieselben unter sehr starkem Druck aufgeblasen und es entwichen aus den vorher stark abgekühlten Röhren Ströme brennbarer Gase mit starkem Geräusch. Aus den oben abgeschnittenen Röhren wurde nun alles bei Wasserbadhitze Uebergehende abdestillirt. Dasselbe enthielt kaum Spuren

eines bei 60° siedenden Körpers (des Methylamyls von Le Bel) sondern bestand fast vollständig aus unverändert gebliebenem Jodmethyl von 45° Siedepunkt. Bei höherer, mit Hülfe des Oelbades hervorgebrachter Temperatur gingen ansehnliche Mengen eines bei 160° siedenden Kohlenwasserstoffes über, welcher sich als mit dem später zu beschreibenden Diamyl in jeder Beziehung identisch auswies.

Ich habe die Versuche, Methylamyl aus den Jodüren beider Alkoholradicale mit Natrium darzustellen, öfters mit immer gleichem Erfolge wiederholt, auch dabei Natriumamalgam in Anwendung gebracht, da die Angaben Le Bel's, den Körper auf diesem Wege erhalten zu haben, ja ganz bestimmt lauten, wenn auch jede nähere Beschreibung des beobachteten Verfahrens fehlt. Worauf die Abweichungen in meinen Beobachtungen und Le Bel's Mittheilung beruhen, weifs ich nicht zu sagen. Um die beschränkte Menge des mir zu Gebote stehenden Amyljodürs für andere Versuche aufzusparen, verzichtete ich daher auf die Untersuchung des Methylamyls.

*Isopentan aus optisch activem Amyljodür.* — Die Frage, ob die Aufhebung der Asymmetrie des tertiär gebundenen Kohlenstoffatoms die Vernichtung der optischen Activität zur Folge habe, mußte sich auch an einem anderen Derivate des drehenden Amyljodürs — dem bei Ersatz des Jodatomes durch Wasserstoff entstehenden Pentan — entscheiden lassen. Letzteres muß mit dem schon vor längerer Zeit von Frankland aus dem Isobutylcarbinjodür durch Erhitzen mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 140° gewonnenen Isopentan von 30° Siedepunkt identisch sein :





Um die optische Activität, welche durch Erhitzen auf höhere Temperatur bleibend vernichtet werden kann, ohne daß die Asymmetrie aufgehoben wird, nicht zu beeinträchtigen, habe ich die Ersetzung des Jods bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen gesucht. Da starke Essigsäure und Zink erst beim Erwärmen reagirten und nicht unbeträchtliche Mengen von Amylen entstehen ließen, benutzte ich statt der Essigsäure starke Salzsäure, welche in der That die besten Dienste leistete.

Actives Amyljodür wurde, mit dem fünffachen Volum Alkohol verdünnt, in einer starkwandigen, mit Rückfluschkühler und Hahntrichter versehenen Glasflasche auf angeätztes trockenes Zink gegossen und von Zeit zu Zeit höchst concentrirte Salzsäure in kleinen Mengen zugegeben. Während der ganzen, eine Woche in Anspruch nehmenden Operation wurde das Gefäß durch Eis gekühlt. Nach einigen Tagen schied sich in Folge des öfteren Zusatzes wässriger Säure das grosstheils noch nicht veränderte Jodür als untere Schicht in den Zinkgranalien ab, bald aber erhob es sich an die Oberfläche der wässrig alkoholischen Lösung. Nun wurde wieder Zink zugegeben, bis dieses über das Flüssigkeitsniveau hervorragte. Nach achttägiger Dauer der Einwirkung enthielt das leichte Oel nur noch geringe Mengen von Jod. Es wurde abgehoben und behufs der Abscheidung etwa gebildeten Amylens, dessen Geruch jedoch kaum wahrgenommen werden konnte, in der Kälte mit Jodwasserstoffgas gesättigt, so einen Tag in verschlossener Flasche sich selbst überlassen und dann in Eiswasser gegossen. Abermals schied sich die ölige Schicht an der Oberfläche ab. Sie wurde abgehoben, mit Sodalösung

gewaschen, über Potasche getrocknet und unter Anwendung eines Eiskühlers rectificirt. Gleich bei der ersten Destillation ging fast alles zwischen 28 und 32° über, so daß der höher siedende, jodhaltige Rückstand nur wenige Cubikcentimeter ausmachte. Sehr leicht liefs sich das Product auf den constanten Siedepunkt 30° bringen. Es enthielt kein Jod mehr und entfärbte eingetröpfeltes Brom nicht, enthielt also weder Amyljodür noch Amylen und gab dem entsprechend bei der Elementaranalyse Werthe, welche der Formel des Pentans entsprechen.

I.	0,1335 g	Substanz	gaben	0,4065	CO <sub>2</sub>	und	0,1980	H <sub>2</sub> O;
II.	0,1315 g	"	"	0,4008	"	"	0,1960	"
		Berechnet für					Gefunden	
		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>					I.	II.
C	83,34						83,06	83,04
H	16,66						16,48	16,56
	100,00						99,54	99,60.

Die Dichte wurde bei 13° zu 0,6375 gegen Wasser von gleicher Temperatur gefunden. In 100 mm, ja selbst in 200 mm langer Schicht zeigte das Präparat keine Spur von Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.

Das höher siedende Jodür, von mehreren Pentandarstellungen gesammelt, charakterisirte sich durch seinen Siedepunkt (144 bis 145°) und seine optische Activität als unverändert gebliebenes Ausgangsmaterial. Von dem aus etwa entstandenen Amylen durch Jodwasserstoffaddition zu erwartenden tertiärem Amyljodür, welches schon zwischen 127 und 128° siedet, konnte nichts aufgefunden werden.

*Methyläthylpropylmethan aus activem Amyljodür.* — Während das Gemisch von Amyl- und Methyljodür durch Natrium kaum angegriffen wird, wirkt das Metall auf ein Gemenge von Aethyljodür mit activem Jodamyl leicht ein, wenn die Reaction durch gelindes Erwärmen im lauwarmen Wasserbad eingeleitet wird. Sie steigert sich dann bald zu solcher



Energie, daß ein gut wirkender Rückflusskühler mit dem Gefäß verbunden sein muß, wenn nicht große Verluste eintreten sollen. Die gefahrlose Umsetzung größerer Mengen gelang mir dadurch, daß ich in einen geräumigen, im lauen Wasserbad stehenden Kolben nie mehr als 40 g Amyljodür mit 30 g Jodäthyl und 10 g Natrium auf einmal einführte und erst, wenn die lebhafteste Reaction scheinbar ganz aufgehört hatte, von Neuem dieselben Ingredienzmengen zusetzte. Jedesmal schmolz das Natrium alsbald, blähte sich auf und war in kurzer Zeit dem Anschein nach vollkommen in Jodnatrium umgewandelt. Als so in 10 g Portionen 400 g actives Amyljodür verwendet worden waren, wurde der Kolben noch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Er enthielt nun einen weißen Brei fein vertheilten Jodnatriums in ölicher Flüssigkeit. Die Flüssigkeit konnte aus dem Oelbad grosentheils abdestillirt werden, enthielt aber noch immer etwas Jod und wurde daher nochmals in der Wärme mit Scheibchen von Natrium behandelt, bis dieses blank blieb. Das beim Abdestilliren zurückbleibende Jodnatrium schied beim Auflösen in Wasser noch einige Tropfen leichter hochsiedender Oele ab, welche dem Hauptproduct beigegeben wurden.

Um etwa gebildete Alkylene zu entfernen, wurde so oft mit concentrirter Schwefelsäure, welche einige Tropfen rauchender Salpetersäure enthielt, durchgeschüttelt, bis mehrmals weder Erwärmung noch Färbung durch Jod mehr wahrgenommen werden konnten. Darauf wurde mit verdünnter Kalilauge gewaschen, über Potasche getrocknet und das gesammte Oel fractionirt.

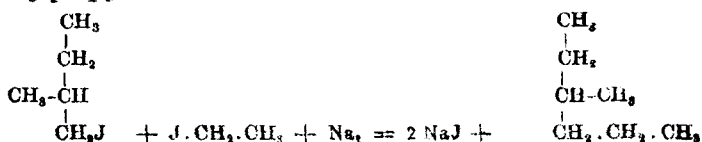
Der größte Theil ging dabei unterhalb 120°, der geringe Rest bis 165° über. Aus dem ersteren wurde durch oft wiederholte fractionirte Destillation das Hauptproduct als farbloses, angenehm petroleumähnlich riechendes, leicht bewegliches Oel von dem constanten Siedepunkt 91° abgeschieden, welches be-

der Elementaranalyse zur erwarteten Heptanformel stimmende Werthe gab :

- I. 0,1155 g Substanz gaben 0,3543 CO<sub>2</sub> und 0,1670 H<sub>2</sub>O;  
 II. 0,1985 g „ „ 0,5950 „ „ 0,2791 „

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	84	83,66	83,86
H	16	16,07	16,03
	100	99,73	99,89.

Es liegt hier das bisher nicht bekannt gewesene *Methyl-äthylpropylmethan* :



vor. Seine Dichte wurde bei 20° zu 0,6895 gefunden. Es erwies sich ziemlich stark optisch activ und drehte in 200 mm langer Schicht die Polarisationssebene des Lichtes um 5,39° nach rechts.

Die höher siedenden, der Menge nach weit geringfügigeren Producte der synthetischen Reaction konnten durch Rectification leicht auf den Siedepunkt 160° gebracht werden. Sie erwiesen sich gleichfalls optisch activ und waren *Diamyl*. Da ihre Menge nicht hinreichte, um ein genügend langes Beobachtungsrohr vollständig zu füllen, so wurde eine grössere Quantität besonders dargestellt.

*Optisch actives Diamyl aus activem Amyljodür.* -- Wird actives Jodamyl mit dünnen Scheibchen metallischen Natriums zusammengebracht, so tritt die Reaction schon bei Zimmertemperatur ein, indessen so wenig energisch, daß sich Erhitzung auf dem Dampfbad empfiehlt. Das anfangs tief blau gefärbte Jodnatrium wird schliesslich weifs. Aus dem Oelbad abdestillirt, wurde die Flüssigkeit bei Siedehitze mit Natriumscheibchen behandelt, bis die letztzugefügten ihren Glanz be-

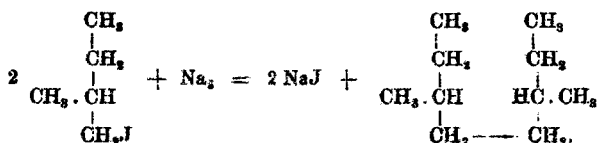
hielten. Jetzt ging bei wiederholter Destillation fast alles zwischen 159 und 161° über. Das Product wurde mehrmals mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure durchgeschüttelt, mit Kalilauge gewaschen und über Potasche getrocknet. Der Siedepunkt lag jetzt constant bei 160° und die Elementaranalyse ergab folgende der Formel  $C_{10}H_{22}$  entsprechende Werthe :

I. 0,1610 g Substanz gaben 0,4965  $CO_2$  und 0,2245  $H_2O$ ;

II. 0,2060 g " " 0,6895 " " 0,2890 "

	Berechnet für $C_{10}H_{22}$	Gefunden	
		I.	II.
C	84,51	84,11	84,69
H	15,49	15,49	15,59
	100,00	99,00	100,25.

Die in der Barometerleere ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 4,82, während sich 4,91 berechnet. Bei 22° wurde die Dichte zu 0,7463 und die *Drehung des polarisirten Natriumlichtstrahles bei gleicher Temperatur in 200 mm langer Schicht zu + 12,97°*, also mehr als doppelt so groß als bei dem Aethylamyl, gefunden. Diese starke Vergrößerung der optischen Activität ist wahrscheinlich die Folge des Vorhandenseins zweier asymmetrischen Kohlenstoffatome, welche sich in ihrer Wirkung nicht aufheben, sondern unterstützen :



Aus den, an den betreffenden Stellen angegebenen beobachteten Werthen für Dichte und Drehung der Polarisations-ebene ergeben sich nach der Formel :

$$[a] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

für die einzelnen Präparate folgende Größen des specifischen Drehungsvermögens :

Activer Amylalkohol od. Betabutylcarbinol	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	$[\alpha] = -2,82^\circ;$
Actives Amyljodür od. Betabutylcarbinjodür	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_2 \cdot \text{J}$	$[\alpha] = +2,43^\circ;$
Aethyldimethylmethan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_3$	$[\alpha] = 0$
Methyläthylpropyl- methan	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3$	$[\alpha] = +3,93^\circ;$
Actives Diamyl	$(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_2)_2$	$[\alpha] = +8,69^\circ.$

Dieselben dürfen freilich nicht die Bedeutung von Fundamentalwerthen absolut homogener Verbindungen beanspruchen, da schon das Ausgangsmaterial, das Betabutylcarbinol, wenn auch chemisch rein, so doch vermuthlich nicht optisch einheitlich gewesen ist. So fand Le Bel für den von ihm verwendeten optisch activen Amylalkohol  $[\alpha] = -4,38^\circ$ , aus welchem durch längeres Zusammenstehen der wässerigen Lösung mit Hefe, Schimmel und Schwefelsäure sogar ein rechtsdrehender Amylalkohol erhalten werden konnte.

Dafs der active Amylalkohol ein Gemenge von *rechts-* und *linksdrehendem*, jedenfalls in wechselnden Verhältnissen, st, hat G. H. Beignes Bakhoven\*) höchst wahrscheinlich gemacht, als es ihm gelang, nach der Pasteur'schen Methode der Scheidung der einzelnen Mischlinge des rohen Gährungsamylalkohols aus verschiedenen Krystallisationen des löslicheren Baryumamylsulfats sowohl rechts- als linksdrehende Präparate zu erhalten.

---

\*) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 6, 325.