

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1870. Band II.

München.

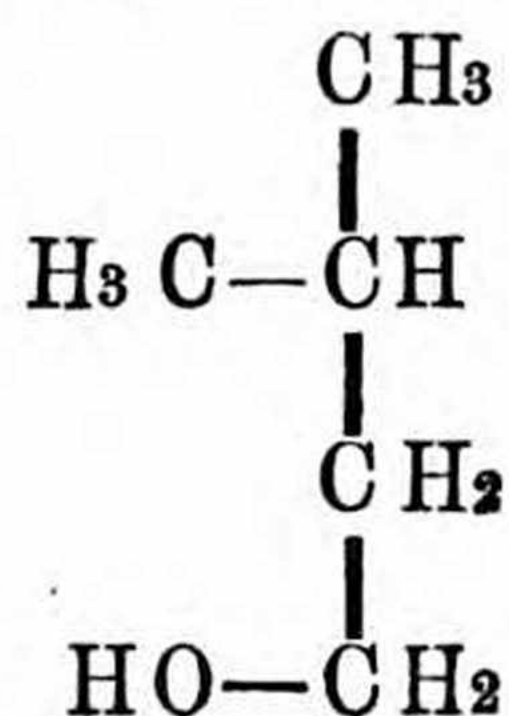
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1870.

In Commission bei G. Franz.

c) „Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs.“

Wie ich vor einiger Zeit¹⁾ mitgetheilt habe, ist der Gährungsamylalkohol nicht der normale, sondern ein Isoalkohol der Quintangruppe von folgender Constitution:



Als entscheidendes Argument hierfür betrachte ich die Thatsache, dass die aus Isobutylcyanür dargestellte Säure $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ mit der durch Oxydation von Gährungsamylalkohol entstehenden Valeriansäure in allen wesentlichen Eigenschaften und in ihren Salzen übereinstimmt. Welches Verhalten diese beiden Säuren gegen das polarisirte Licht zeigen, hatte ich jedoch zu ermitteln unterlassen, einmal weil ich der Meinung war, dass die bisher angestellten chemischen Experimente vollkommen ausreichen um zu beweisen, dass die Valeriansäure aus Amylalkohol nichts anderes ist, als isobutylirte Ameisensäure oder pseudopropylirte Essigsäure, dann aber auch weil ich für die Entscheidung der Frage, ob zwei Körper chemisch identisch oder isomer sind, auf eine Verschiedenheit in ihrem optischen Verhalten keinen Werth legte.

1) Zeitschr. Chem. 1867. 117. und Ann. Chem. Pharm. Suppl. 5. 338.

Ich dachte mir nämlich, dass in Flüssigkeiten, ähnlich wie in festen Körpern, chemisch identische Moleküle je nach den Bedingungen, welchen sie unterworfen waren, bald nach bestimmten Symmetriegesetzen zu kleineren oder grösseren Gruppen, die sich als solche um einander bewegen, geordnet sein, bald als einzelne Moleküle neben einander existiren könnten, die sich einzeln umeinander bewegen. Im ersten Fall wäre, je nach dem Gesetz der Anordnung, oder wenn dieser Ausdruck erlaubt ist, je nach dem Krystallsystem, eine Wirkung auf das polarisirte Licht zu erwarten, oder es würde wie in dem zweiten Fall keine solche Wirkung stattfinden können.

Als ich nun später sowohl den Amylalkohol, der mir zur Darstellung der Valeriansäure gedient hatte und diese selbst, als auch die aus dem Isobutylcyanür bereitete Säure auf ihr optisches Verhalten untersuchte, fand ich, dass die drei genannten Körper ohne jegliche Wirkung waren, dass also auch in dieser Beziehung die beiden miteinander verglichenen Säuren übereinstimmten. Hiernach konnte man es wohl als unanzweifelbar betrachten, dass dem optisch inactiven Amylalkohol die von mir angegebene relative Constitution zukommt und als ebenso unzweifelhaft muss es angesehen werden, dass die von Frankland und Duppa²⁾ dargestellte Isopropessigsäure (Pseudopropyllessigsäure) mit der Valeriansäure aus inactivem Amylalkohol identisch ist.

Ich hatte aber auch auf Grund meiner oben angeführten Anschauung kaum noch einen Zweifel, dass die optisch active Valeriansäure und der optisch active Amylalkohol gleich constituirt seien mit den respectiven inactiven Körpern. In dieser Ansicht wurde ich durch die Angaben von Frankland

2) Zeitschr. Chem. 1867. 120.

und Duppa bezüglich der sonstigen Eigenschaften der activen Säure und der Pseudopropylelessigsäure bestärkt, und ich würde mich vollkommen dabei beruhigt haben, wenn nicht Stalman³⁾ angegeben hätte, dass das Barytsalz einer Valeriansäure, welche durch Oxydation von Gährungsamylalkohol gewonnen war, unkrySTALLISIRBAR sei, während das Barytsalz der Säure aus Baldrianwurzel leicht in grossen Blättern krySTALLISIRE.

Diese Angabe stimmte nicht mit meinen Erfahrungen überein, denn die Valeriansäure, welche ich aus Gährungsamylalkohol (inactivem) gewonnen hatte, lieferte ebenso wie die aus Isobutylcyanür ein leicht krySTALLISIRENDES Barytsalz. Ich musste es danach für möglich halten, 1) dass Stalman activen Alkohol oxydirt und active Säure zur Vergleichung mit der Säure aus Baldrianwurzel benutzt hatte, 2) dass die letztere Säure identisch sei mit den Säuren, die ich untersucht hatte, 3) dass die active Säure von diesen letzteren nicht blos in ihrem optischen Verhalten sondern auch in ihrer chemischen Constitution verschieden sei.

Um über diese Punkte Aufklärung zu bekommen, unternahm ich mit Herrn C. Hell aus Stuttgart eine vergleichende Untersuchung mehrerer Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs, deren bis jetzt gewonnene Hauptresultate ich mir im Nachfolgenden mitzutheilen erlaube.

Wir fanden 1) dass die Valeriansäure aus Baldrianwurzel optisch inactiv und chemisch identisch ist mit der Säure aus inactivem Alkohol und der aus Isobutylcyanür und dass diese drei Säuren dasselbe leicht krySTALLISIRENDE Barytsalz liefern.

2) dass die Säure aus activem Amylalkohol sowohl, als auch die durch Oxydation von Leucin aus Eiweisskörpern

3) Ann. Chem. Pharm. 147. 131.

dargestellte optisch activ ist, ein etwas höheres specifisches Gewicht und einen etwas niedrigeren Siedpunkt besitzt, wie die inactiven und dass sie ein zu einem amorphen Glas eintrocknendes Barytsalz liefern,

3) dass die optisch active Säure zwar bis jetzt nicht durch Erhitzen für sich, wohl aber durch Erhitzen mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf 200° unter theilweiser Verkohlung in eine optisch vollkommen inactive Säure verwandelt wird, die aber die sonstigen Eigenschaften der activen Säure noch besitzt und besonders darin mit dieser übereinstimmt, dass ihr Barytsalz zu einem amorphen Glas eintrocknet. Diess scheint dafür zu sprechen, dass die active Säure und die daraus erhaltene inactive eine andere Constitution besitzt, als die ursprünglich inactive Säure. Es scheint ferner daraus hervorzugehen, dass in der That dieselbe chemische Substanz je nach den Bedingungen, unter welchen sie gestanden hat, optisch activ oder inactiv sein kann, so dass von einer Verschiedenheit im optischen Verhalten nicht unbedingt auf eine Verschiedenheit in der chemischen Constitution geschlossen werden kann. Ich glaube auch annehmen zu dürfen, dass bei dem Versuch von Chapman,⁴⁾ nach welchem activer Amylalkohol bei der Destillation über Natronhydrat oder Chlorcalcium in inactiven überging, der entstandene inactive Alkohol noch chemisch identisch mit dem activen und isomer mit dem ursprünglich inactiven gewesen ist. Jedenfalls kann hier nur ein eingehendes chemisches Studium der beiden Alkohole und ihrer Säuren den entscheidenden Aufschluss geben⁵⁾

4) Ber. chem. Ges. Berl. 3. 148.

5) Um dieses Studium vollständig durchzuführen, fehlt es mir an der nöthigen Menge activen Alkohols oder activer Valeriansäure und ich möchte daher an meine Fachgenossen die Bitte stellen, mir

Das Eine will ich noch hinzufügen: Wenn, wie ich jetzt überzeugt bin, die active Valeriansäure eine andere Constitution besitzt, wie die ursprünglich inactive, so kann dieselbe nach den Untersuchungen von Lieben nicht die der Normal valeriansäure sein; die active Säure könnte nur sein entweder Trimethylelessigsäure oder Methyläthylelessigsäure. Wir sind mit der Synthese dieser beiden Säuren beschäftigt, um Vergleichs-objecte zu bekommen.

möglichenfalls anzugeben, woher man diese Körper beziehen kann, oder, im Falle der eine oder andere solche selbst besitzt, mir dieselben zu überlassen.
