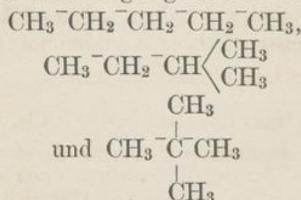


C₅ Gruppe.

Amylverbindungen.

In der Amyl- oder Quintanreihe, in welcher schon die Atome der gesättigten Wasserstoffverbindung C₅H₁₂ in drei verschiedenen Weisen gelagert sein können:



bieten sich zwar sehr viele Fälle von Isomerien dar, allein nur ein geringer Theil von ihnen ist bekannt, und auch von den bekanntesten Verbindungen ist die Constitution nicht immer mit Sicherheit nachgewiesen.

Von den acht theoretisch möglichen Alkoholen sind sieben bekannt, von denen drei primäre Alkohole sind, drei secundäre und einer tertiär.

1) Normaler Amylalkohol



aus der normalen Valeriansäure dargestellt, ist eine erstickend riechende, bei 137° siedende, farblose Flüssigkeit. Aus diesem Alkohol ist das Chlorid C₅H₁₁Cl dargestellt worden, welches bei 107° siedet, das Bromid (Siedep. 129°) und das Jodid (Siedep. 155°).

Durch Oxydation geht er in normalen Valeraldehyd und normale Valeriansäure über.

2) Gewöhnlicher Amylalkohol oder **Gährungsamyalkohol**, $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH oder C}_5\text{H}_{12}\text{O,}$ ist der Hauptbestandtheil des Fuselöls. Er wird bei der alkoholischen Gährung des Zuckers gebildet und von dem Rohspiritus durch Destillation getrennt. Der Amylalkohol siedet

bei 131.4°, ist eine farblose Flüssigkeit, deren widriger Geruch zum Husten reizt. Das aus ihm dargestellte Chlorid $C_5H_{11}Cl$ siedet bei 99°, das Jodid bei 147°.

Aus ihm sind fast alle Derivate dargestellt worden, welche aus dem Aethylalkohol erhalten worden sind. Wir unterlassen deren Beschreibung, weil ihre Constitution und ihre charakteristischen Eigenschaften sich aus ihrer Vergleichung mit den entsprechenden Aethylkörpern ergibt.

Durch Oxydation geht er in Valeraldehyd und in Valeriansäure über, die natürlich beide von dem normalen Aldehyd und der normalen Säure in ihren Eigenschaften differiren.

3) Mit diesem Alkohol zugleich ist ein zweiter Amylalkohol im Fuselöl enthalten, welcher sich von dem besprochenen hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass er die Polarisationssebene nach links dreht. Er heisst activer Amylalkohol, hat die Constitution $CH_3 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2OH$ und siedet bei 127°.

4) Isopropylmethylcarbinol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH \begin{matrix} \langle CH_3 \\ \langle CH_2 \end{matrix}$ (= $C_5H_{12}O$) ist ein secundärer Alkohol, durch Reduction des Isopropylmethylketons dargestellt worden und ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 113° siedet.

5) Propylmethylcarbinol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, siedet bei 119°.

6) Diäthylcarbinol $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, siedet bei 117°.

7) Aethyldimethylcarbinol, Amylenhydrat, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C(OH) \cdot C_2H_5$, siedet bei 103°. Bei der Oxydation liefert dieser Alkohol nur Essigsäure.

Von Aldehyden sind bekannt:

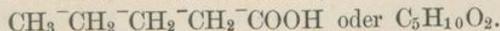
1) der normale Valeraldehyd (Siedep. 102°) und

2) der gewöhnliche Valeraldehyd (Siedep. 92°).

Beide Aldehyde sind Flüssigkeiten von dem gewöhnlichen Aldehyd ähnlichem, erstickendem Geruch.

Von den vier nach unserer Theorie möglichen Säuren sind drei bekannt:

1) Normale Valeriansäure,



Sie wurde aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, besitzt einen der Buttersäure

ähnlichen Geruch, ist in Wasser etwas löslich und siedet bei 185°. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften sowohl wie in ihren Salzen von der

2) gewöhnlichen Valeriansäure oder **Baldriansäure**, *Acidum valerianicum*, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ oder C₅H₁₀O₂.

Diese kommt in der Baldrianwurzel und neben Buttersäure im faulenden Käse vor und wird entweder aus der Baldrianwurzel oder durch Oxydation des Gährungsamylalkohols dargestellt. Sie ist eine eigenthümlich nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, und siedet bei 175°. Die nicht entwässerte Säure enthält 1 Mol. H₂O : C₄H₉.C(OH)₃ und siedet bei ca. 165°. Sie bildet krystallisirende Salze.

Von den Salzen der gewöhnlichen Valeriansäure sind hervorzuheben:

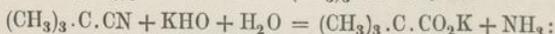
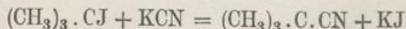
Valeriansaures Wismuth, *Bismuthum valerianicum*, Bi(OH)₂C₅H₉O₂, (also ein basisches, dem basisch salpetersaures Wismuth analog zusammengesetztes Salz), ist ein weisses, nach Baldriansäure riechendes, in Wasser unlösliches Pulver.

Valeriansaures Zink, *Zincum valerianicum*, Zn(C₅H₉O₂)₂, durch Auflösen von Zinkcarbonat in Baldriansäure darstellbar, bildet weisse, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, nach Baldriansäure riechende, süß und adstringirend schmeckende Krystalle.

3) Die bei der Oxydation des nach links drehenden Amylalkohols entstehende Säure unterscheidet sich von dieser Valeriansäure dadurch, dass sie das polarisirte Licht stark nach rechts dreht. Ihre Constitution ist $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Methyläthyl-essigsäure. Sie siedet bei 177°.

4) Trimethylessigsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ = C₅H₁₀O₂, durch

Digestion von tertiärem Butyljodid mit Cyankalium und Zerlegung des entstehenden Cyanids mit Kalilauge erhalten:



ist eine feste, bei 34° schmelzende, bei 161° siedende Masse.

Die verschiedenen bereits bekannten Glycole und Glycolsäuren mögen hier übergangen werden, dagegen sind erwähnenswerth die Dicarbonsäuren dieser Reihe von der Formel C₅H₈O₄.

1) Glutarsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ durch Zersetzen des normalen Propylencyanids $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ dargestellt, bildet grosse, sehr leicht lösliche, bei 97° schmelzende Krystalle.

2) Brenzweinsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \langle \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ durch Zersetzen des gewöhnlichen Propylencyanids $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2(\text{CN})$, ausserdem durch trockene Destillation der Weinsäure dargestellt, bildet kleine, durchsichtige, bei 112° schmelzende Krystalle.

3) Aethylmalonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \langle \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ durch Zersetzen der α -Cyanbuttersäure dargestellt, schmilzt auch bei 112° , zerfällt aber schon bei 160° in Kohlensäure und Buttersäure.

4) Dimethylmalonsäure $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \rangle \\ \text{C} \\ \langle \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \langle \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ schmilzt unter Zersetzung bei 170° .

Zu den ungesättigten Verbindungen dieser Reihe gehört die Angelicasäure, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, welche in der Angelikawurzel vorkommt, in wasserhellen Säulen krystallisirt, bei 45° schmilzt und bei 190° siedet. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich. Ferner die Methylcrotonsäure oder Tiglinsäure, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, welche im Crotonöl und im Römisch-Camillenöl vorkommt, in Prismen oder Tafeln krystallisirt, bei 64° schmilzt und bei 198° siedet, dann die Allylessigsäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, eine bei 182° siedende Flüssigkeit.