

Zur Kenntnis der Acetonöle.

Von HERMANN SUIDA und HANS PÖLL.

Institut für chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule Wien.

(Eingeg. 18. November 1926.)

Im Roh-Aceton, welches aus dem Holzkalk durch trockene Destillation gewonnen wird, finden sich etwa zu 20—25 % Ketone anderer und Öle teilweise unbekannter Zusammensetzung vor. Bei der Reingewinnung des Acetons aus dem Roh-Aceton werden diese Nebenbestandteile in der Regel in drei Teilen gesondert abgeschieden und kommen als „Keton“, als „leichtes oder helles Acetonöl“ und als „schweres oder gelbes Acetonöl“ in den Handel. Das „Keton“ besteht fast ausschließlich aus Äthyl-methyl-keton, die weißen Acetonöle mit der oberen Siedegrenze von etwa 120° bestehen aus einem Gemisch homologer Ketone, welches durch die Arbeit von Wolfe¹⁾ im wesentlichen aufgeklärt ist. Über die Zusammensetzung der schweren oder gelben Acetonöle mit der oberen Siedegrenze von 250° war bis vor kurzem nichts bekannt. Im Juli 1925 erschien dann eine Arbeit von Pringsheim und Bondi²⁾ über die Bestandteile des Acetonöls. In dieser Arbeit wird der etwa zwischen 150—200° (40—95° bei 12—14 mm Druck) siedende Anteil des gelben Acetonöles einer Untersuchung unterworfen; hierbei wurden von den Autoren fünf cyclische Ketone aus dem Öl isoliert. Mit Rücksicht auf die sehr geringen dort verwendeten Mengen kann aus den Angaben nicht geschlossen werden, ob dies die einzigen Bestandteile des untersuchten Anteiles des Ketonöles seien und in welchem Mengenverhältnis sich diese Substanzen im natürlichen Ölgemisch vorfinden.

Seit längerer Zeit sind wir damit beschäftigt, die schweren Ketonöle, welche besonders in ihren Mittelfraktionen Substanzen enthalten, die ein hervorragendes Lösungsvermögen speziell für Cellulose-Derivate besitzen, einer eingehenden qualitativen und quantitativen Untersuchung zu unterziehen. Die Anwendbarkeit der gelben Ketonöle für den angedeuteten Zweck ist durch den üblen Geruch und durch die dunkle Farbe bzw. durch das Nachdunkeln heller Fraktionen bisher beschränkt geblieben. Wollte man der technischen Veredlung dieses Rohmateriales näher treten, so war es zunächst notwendig, die chemische Zusammensetzung des Materials erschöpfend kennenzulernen.

Aus diesem Grunde haben wir rohes, gelbes Ketonöl, eine dunkelbraune, übelriechende Flüssigkeit mit dem spez. Gew. 0,884 und den Siedegrenzen 60 bis ca. 250°, welches uns von der Bosnischen Holzverkohlung s.-A.-G. zur Verfügung gestellt wurde, in Quantitäten von 10—20 kg verarbeitet und die qualitative und quantitative Zusammensetzung des bis ca. 152° bei gewöhnlichem Druck (51° bei 15 mm Druck) siedenden Anteiles, wie wir glauben, restlos aufgeklärt.

Die Reinigung der Acetonöle behandeln die Patente von Jürgens und Bauschlicher³⁾ sowie von Ringlass⁴⁾. Die dort angegebene Reinigungsmethode besteht im wesentlichen in einer Waschung mit 5—10 % konz. Salzsäure und in einer nachfolgenden Destil-

lation über Ätzkalk. Wir haben diese Reinigungsmethode in verschiedener Ausführungsweise überprüft und auch versucht, durch Anwendung anderer chemischer Reagenzien das gleiche oder ein günstigeres Reinigungsresultat zu erzielen. Wir sind dabei zu der Überzeugung gekommen, daß die von Ringlass angegebene Methode bei entsprechender Ausführungsform als die günstigste anzusehen ist. Durch die Behandlung mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine wesentliche Veränderung bzw. Kondensation der in dem Öl enthaltenen gesättigten Ketone nicht ein. Von dem Waschreagens wird ein geringer Teil, 4—4,5 % des gesamten Rohmateriales, aufgenommen, durch die nachherige Behandlung mit Ätzkalk und die Destillation im Vakuum gehen etwas über 3,5 % des Rohmateriales verloren, so daß der gesamte Raffinationsverlust etwa 8 % beträgt. Vermeidet man eine Destillation unter gewöhnlichem Druck, so ist das Rohmaterial nach dieser Vorreinigung so weit veredelt, daß der üble Geruch bei sämtlichen Fraktionen verschwunden ist, und daß nur die höchstsiedenden Anteile bei wiederholten Destillationen in geringem Maße verharzen.

Als Ausgangsmaterial für die Trennung des Gemisches diente also das mit Salzsäure und Kalk gereinigte, durch diese Arbeitsweise um 8 % verringerte Rohmaterial, welches zunächst einer zweimaligen, sorgfältigen Destillation im Vakuum aus einer Kupferblase mit aufgesetzter, über 2 m langer Rektifikationssäule und wassergekühltem Dephlegmator unterworfen wurde. Es wurden 44 Fraktionen von 3 zu 3° aufgefangen, wobei nach der ersten Destillation Vor- und Nachläufe jedesmal mit den entsprechenden vorhergehenden bzw. nachfolgenden Fraktionen vereinigt wurden. Von den so erhaltenen Fraktionen wurden Nr. 1 bis inklusive Nr. 18, d. i. bis 51° bei 15 mm Druck bzw. 50,4 % des vorbereinigten Ketonöles untersucht und in ihrer Zusammensetzung qualitativ und quantitativ festgelegt.

Der bis etwa 150° bei normalem Druck siedende Anteil des schweren Ketonöles besteht demnach aus:

Bezeichnung der Verbindung	Beobachteter Sdp. bei normalem Druck	d ¹⁵ beobachtet	Gew.-Proz. von vorbereinigtem Ketonöl ca.
Aceton	56—57°	0,7991	2,3
Methyl-äthyl-keton [Butanon] . .	78°	0,8103	5,8
Methyl-i-propyl-keton [Methyl-3-butanon-2]	93—94°	0,815	2,1
Methyl-n-propyl-keton [Pentanon-2]	101—102°	0,8123	32,6
Methyl-i-butyl-keton [Methyl-4-pantan-2]	116—117°	0,8156 ⁵⁾	7,6
Methyl-äthyl-aceton [Methyl-3-pantan-2]	118—119°	0,8145 ⁵⁾	
Äthyl-n-propyl-keton [Hexanon-3]	122—124°	0,816	0,6
Methyl-n-butyl-keton [Hexanon-2]	126—127°	0,8174	14,5
Mesityloxyd [2-Methyl-penten-(2)-on-(4)]	128—129°	0,8612 ⁵⁾	3,8
			69,3

⁵⁾ Der Wert für die Dichte konnte nicht ermittelt werden. Die angegebenen Zahlen sind Beilsteins Handbuch, IV. Aufl., entnommen.

¹⁾ Chem. Ztg. 14, 1141 [1890].²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1409 [1925].³⁾ D. R. P. Nr. 83 439 [1894].⁴⁾ D. R. P. Nr. 119 880 [1900].

Bezeichnung der Verbindung	Beobachteter Sdp. bei normalem Druck	d ¹⁵ beobachtet	Gew.-Proz. von vorge reinigtem Ketonöl ca.
<i>n</i> -Propyl- <i>i</i> -propyl-keton [2-Methyl-hexanon-(3)]	130—131 ⁰	Übertrag: 0,8216	69,3 4,6
asymm. Diäthyl-aceton [3-Äthyl-pentanon-(2)]	136—137 ⁰	0,823	9,0
[α -Metho- <i>n</i> -propylidon]-acetone [3-Methyl-hexen-(3)-on-(5)] . .	147—148 ⁰	0,8701	12,5
Methyl- <i>n</i> -amyl-keton [Heptanon-2]	151—152 ⁰	0,8202	4,6 100,0

Von den angegebenen Ketonen waren bisher in den Ketonölen nachgewiesen worden: Aceton, Methyl-äthyl-keton, Methyl-isopropyl-keton, Methyl-*n*-propyl-keton und Methyl-*n*-butyl-keton (Wolffes). Die anderen Verbindungen haben wir neu identifiziert. Auch diese sind durchweg aus der Literatur bekannt, aber teilweise recht mangelhaft beschrieben. Trotz sorgfältiger Untersuchung konnten wir das von Wolffes im weißen Acetonöl festgestellte Cyclopentanon oder überhaupt eine cyclische Verbindung nicht nachweisen. Da sich die Arbeit von Pringsheim und Bondi zufällig gerade an unsere Arbeit anschließt, indem diese den anschließenden höhersiedenden Anteil des gelben Ketonöles, allerdings anderer Herkunft und anderer Aufarbeitungsweise, untersucht haben, erscheint es auffallend, daß in dem von uns untersuchten Anteil nur aliphatische Verbindungen aufgefunden wurden, während die genannten Autoren bei der qualitativen Untersuchung des höhersiedenden Anteiles ihres Öles ausschließlich cyclische Verbindungen festgestellt haben. Die in dem von uns untersuchten Anteil vorgefundene ungesättigten Verbindungen sind wohl als die Urheber des Nachdunkelns auch der gereinigten Ketonöle zu betrachten, und es ist anzunehmen, daß durch die vorgenommene Vorreinigung mit Salzsäure ein größerer Anteil dieser und vielleicht noch anderer ungesättigter Verbindungen dem Rohmaterial entzogen wurde.

Die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen erfolgte zunächst derart, daß durch Ausschütteln mit Wasser Aceton und Butanon bei den niedrigsiedenden Fraktionen abgetrennt wurden. Die wasser-unlöslichen Anteile bzw. die wasser-unlöslichen Fraktionen wurden nunmehr einer Trennung mit 40 % iger Bisulfit-Lösung unterworfen. Petrenko und Kritschenko⁶⁾ zeigten, daß die Methylketone gegenüber den anderen Ketonen eine besonders große Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung der Bisulfit-Verbindungen aufweisen. Es läge also eine Trennung der Ketone auf diese Weise im Bereich der Möglichkeit. Dem gegenüber steht die ältere Angabe von Michael⁷⁾, daß in Gegenwart von Methylketonen auch andere Ketone teilweise in die Bisulfit-Verbindungen übergehen, also mitgerissen werden, daß sohin eine einigermaßen scharfe Trennung auf diese Weise nicht durchführbar ist. Auch die teilweise wachsartige, ölige Beschaffenheit der Bisulfit-Verbindungen macht eine Reinabscheidung der Ketone auf diese Weise unmöglich. Wir haben nun die Beobachtung gemacht, daß sich die Bisulfit-Methode trotzdem für die Trennung von solchen Keton-Gemischen recht gut anwenden läßt, wenn man sich des Kunstgriffes bedient, die roh abgeschiedene Masse der Bisulfit-Additionsprodukte in viel reinem Wasser anzurühren, so daß die stabilen Additionsprodukte der Methylketone vollständig in Lösung gehen, während die labilen Verbindungen hierbei vollständig

aufgespalten werden und die in Freiheit gesetzten Ketone sich als Öle klar abscheiden. Das ursprüngliche Filtrat der rohen Masse der Bisulfit-Verbindungen scheidet sich durch starkes Verdünnen mit Wasser ebenfalls in eine klare Lösung, welche noch Bisulfit-Verbindungen der Methylketone enthält, während die Nicht-Methylketone als Öle abgeschieden werden. Diese Methode bewährte sich fast bei allen von uns untersuchten Fraktionen. Es sei nebenbei bemerkt, daß sich diese Trennungsmethode auch auf das nicht fraktionierte Acetonöl anwenden läßt.

Dort, wo die Bisulfit-Methode nicht gleich zu Anfang ein günstiges Ergebnis lieferte, wurde die Trennung der Fraktionen mit Hilfe von phosphorsaurem Semicarbazid nach Michael⁸⁾, bzw. auch durch sorgfältige fraktionierte Destillation weitergeführt. Gemische von Methylketonen, die sich weder durch Bisulfit-Verbindungen noch infolge der naheliegenden Siedepunkte durch fraktionierte Destillation trennen ließen, wurden der Oxidation unterworfen und durch Bestimmung der Spaltstücke identifiziert.

Die Identifizierung der rein abgeschiedenen Individuen erfolgte durch Herstellung der Semicarbazone, der Oxime, durch oxydative Spaltung und Identifizierung der Spaltstücke, schließlich bei ungesättigten Ketonen durch Hydrierung mit Palladium; überdies wurden in einzelnen Fällen die schmelzpunktreinen Semicarbazone gespalten und die regenerierten Ketone analysiert.

Die Entstehung der aliphatischen, unsymmetrischen Ketone, welche sich in dem untersuchten Anteil des Ketonöles vorfinden, ist nicht ohne weiteres klar, denn es ist auffallend, daß vorwiegend Methylketone darin enthalten sind. Gemischte Calciumsalze der Essigsäure mit deren Homologen könnten mit Rücksicht auf das Vorwiegen der Essigsäure in dem Roh-Holzessig-Gemisch zweifellos im technischen Graukalk enthalten sein, doch ist über deren Vorhandensein bisher nichts bekannt worden. Solche gemischte Salze würden dann zweifellos bei der trocknen Destillation die gemischten Ketone liefern können. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß bei der trockenen Destillation eines Gemisches der Calciumsalze der verschiedenen Säuren eine Wechselwirkung zwischen den Calciumsalzen eintritt und auf diesem Wege gemischte Ketone zustande kommen. Diese Annahme wird durch ältere Arbeiten in der Literatur einigermaßen bestätigt⁹⁾. Nach diesen Literaturangaben bildet sich beispielsweise bei der trocknen Destillation eines Gemisches von essigsäurem mit buttersäurem oder von essigsäurem mit valeriansäurem Calcium neben den symmetrischen Ketonen auch das gemischte Methylketon. Schließlich besteht noch die Möglichkeit, daß bei den herrschenden hohen Temperaturen des technischen Prozesses schon einmal gebildete Ketone einer teilweisen Spaltung unterliegen, daß also Methylgruppen entfernt werden. Nef¹⁰⁾ gibt auf Grund älterer Arbeiten, in welchen die Bildung verschiedener Ketone auch aus einem einheitlichen, reinen Calciumsalz einer Säure behandelt wird, eine annehmbare Erklärung für diese Beobachtungen, ohne sie jedoch durch eigenes experimentelles Material zu bestätigen.

Es mußte sich doch leicht durch einfache Versuche feststellen lassen, welche Produkte bei der trockenen Destillation von Gemischen der Calcium-Salze solcher Säuren entstehen. Wir haben daher zwei Versuche in dieser Richtung unternommen, und zwar einmal ein

⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 2146 [1906].

⁷⁾ Beilsteins Handbuch IV. Aufl. Bd. I S. 676.

⁸⁾ LIEBIGS Ann. 310, 334 [1900].

Gemisch von essigsaurem und buttersauem Calcium im Mol-Verhältnis 1:1 und einmal im Mol-Verhältnis 4,5:1 der trockenen Destillation unterworfen.

Beim ersten Versuch erhielten wir vorwiegend *Methyl-n-propyl-keton* und *Di-n-propylketon* und auffallend wenig *Aceton*, nebenher aber entstanden in wesentlicher Menge *Aethyl-n-propylketon* und *Methyl-äethyl-keton*, überdies etwas *Mesityloxid*. Für die Entstehung des letzteren ist ja die Erklärung durch Kondensation des Acetous bei der hohen Temperatur ohne weiteres gegeben. Die Bildung großer Mengen von *Methyl-n-propyl-keton* bestätigt also neuerdings die Tatsache, daß eine Wechselwirkung zwischen den Calciumsalzen der verschiedenen Säuren bei der Ketonisierung erfolgt. Die Entstehung von *Aethyl-n-propyl-keton* und *Methyl-äethyl-keton* muß durch eine Abspaltung einer Methylgruppe aus den beiden reichlich vorhandenen, um je 1 Kohlenstoff reicherden Ketonen erklärt werden, und es ist durchaus möglich, daß sich

dieser Prozeß auch auf diese Weise vollzieht, wie es Nef in seiner Veröffentlichung vermutet.

Beim zweiten Versuch, bei welchem essigsaueres Calcium im Überschuß vorhanden war, bot sich ein ganz anderes Bild. Das symmetrische Keton der Buttersäure (*Di-n-propylketon*) konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Reichlich vorhanden war *Aceton*, nebenher *Methyl-n-propyl-keton* und *Methyl-äethyl-keton*, welch letzteres Keton auf Kosten des *Methyl-n-propyl-ketons* zweifellos durch Abspaltung einer Methylgruppe entstanden sein mußte.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß es von der quantitativen Zusammensetzung des Calciumsalz-Gemisches abhängt, ob und wieviel von den einzelnen Ketonen gebildet werden kann. Wir finden es angebracht, zu bemerken, daß wir bei diesen Versuchen die Bildung von cyclischen Ketonen nicht nachweisen konnten.

Die Veröffentlichung des umfassenden experimentellen Materials erfolgt an anderer Stelle. [A. 30.]

Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig*).

(Eingeg. am 12. Dezember 1926.)

(Fortsetzung v. S. 487)

Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n} - 12$:

Azulen, $C_{16}H_{16}$. **Gewinnung**: Aus einem Braunkohlengenerator, der bei der Verschmelzung mitteldeutscher Briketts erhalten worden war, isolierten J. Herzenberg und S. Ruhemann⁹⁹⁾ durch Destillation im Hochvakuum ein dunkelblau gefärbtes Öl. Nach Reinigung mit 10%iger Natronlauge und 10%iger Schwefelsäure wurde das Neutralöl fraktionsweise in die Ferrocyanate übergeführt, aus denen man nach Zersetzung mit Natronlauge in geringer Menge die tiefblauen, stark fluoreszierenden Öle vom Siedepunkt 145 bis 152° (16 mm) und 160 bis 170° (18 mm) isolierte. Bemerkenswert war die Empfindlichkeit dieser blauen Öle gegenüber Oxydations- und Reduktionsmitteln. Zur Identifizierung der blauen Bestandteile wurden die Öle gleichzeitig mit vier synthetisch aus Gurjunen gewonnenen blauen Ölen in absolut-alkoholischer Lösung einer genauen spektralphotometrischen Untersuchung unterworfen. Aus den Absorptionsspektren, insbesondere aus der Lage der Absorptionsminima, war die Identität der färbenden Bestandteile in sämtlichen Lösungen deutlich erkennbar. — Als geeignete und gute Ausbeuten liefernde Methode für die Darstellung von blauem Öl aus Gurjunen erwies sich die katalytische Dehydrierung mit einem Nickelkatalysator bei 320° und noch besser bei 400 bis 410°. Aus dem tiefblau gefärbten Katalysat wurde reines Azulen über das farblose Ferrocyanat und das schwarzblau gefärbte Pikrat gewonnen. Das Pikrat (Schmp. 116 bis 117°) erwies sich als identisch mit einem aus Kamillenöl gewonnenen Azulenpikrat (Mischschmelzpunkt), womit auch der Beweis für das Vorhandensein von Azulen im Braunkohlenteer erbracht war. — Nach Herzenberg und Ruhemann sind auf Grund ihrer bisherigen Versuchsergebnisse keine Anhaltspunkte vorhanden, um Azulen die Konstitution eines Pentamethylbenzofulvens zu erteilen, wie Kremers¹⁰⁰⁾ es tut. — Die katalytische Dehydrierung einer hellgelben Braunkohlenteer-Neutralölfaktion — in derselben Weise wie beim Gurjunen

durchgeführt — lieferte ein Katalysat, das ebenfalls die blaue Farbe des Azulens zeigte. Darum nehmen die Autoren an, daß im Braunkohlenteeröl azulenbildende Sesquiterpene vom Gurjunentypus vorhanden sind, und daß Azulen nicht in der Kohle oder ihrem Bitumen vorgebildet ist, sondern erst beim Schwelprozeß aus den Harzbestandteilen über die *tricyclischen* Sesquiterpene vom Gurjunentypus entsteht. — Die in der Literatur häufig zu findende Angabe, daß blaue Öle aus bicyclischen Sesquiterpenen, wie Cadinen, und sogar aus Terpenen bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid entstehen, ist zu berichtigen. Nach den bisherigen Versuchen der Autoren und von K. Wichterich ist die Bildung von Azulen aus Terpenen nur auf Beimengungen azulenbildender Sesquiterpene zurückzuführen.

Acyclische Alkohole.

Methylheptenol, $C_8H_{16}O$. **Gewinnung und Eigenschaften**: Bei der Umsetzung des aus Citral gewonnenen Methylheptenons (nach Grignard aus α - und β -Methylheptenon bestehend) zu tertiären Methylheptenolen mittels organischer Magnesiumverbindungen erhielten V. Grignard und R. Escourrou¹⁰¹⁾ außerdem einen Stoff $C_{16}H_{26}O$, wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen β -Methylheptenon.

Die tertiären Methylheptenole waren farblose, angenehm, aber wenig charakteristisch riechende Flüssigkeiten. Sie zeigten eine schwache, mit steigendem Molekulargewicht zunehmende Neigung zur Wasserabspaltung. Beim Erhitzen der Alkohole auf 150° mit wasserfreier Oxalsäure bildeten sich unter Wasserabspaltung und Ringschluß Cyclogeraniol.

Citronellol, $C_{10}H_{20}O$. **Gewinnung**: Durch Reduktion von reinem Citronellol mit Wasserstoff und Nickelkatalysator in wäßrig alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck gewannen H. Ruppe und R. Rinderknecht¹⁰²⁾ reines Citronellol (Sdp. 110,5 bis 111,5° [10 mm]; d_{40}^{20} 0,8501; $[\alpha]_D + 4,14^\circ$) und

¹⁰¹⁾ Compt. rend. 176, 1860 [1924].

¹⁰²⁾ Helv. chim. Acta 7, 541 [1924].

*) Bericht über die Jahre 1918 bis 1923 s. Ztschr. angew. Chem. 38, 105, 127, 285 [1925].

⁹⁹⁾ Berl. Ber. 58, 2249 [1925].

¹⁰⁰⁾ Vgl. Journ. Amer. chem. Soc. 45, 717 [1923].