

Bei der Zersetzung der beiden Kaliumverbindungen des Diphenyl-indigos mit Wasser wurden neben regeneriertem Farbstoff zum kleinen Teil Nebenprodukte erhalten, aus denen *N*-Phenyl-isatin und *N*-Phenyl-anthranilsäure isoliert und durch mehrere Reaktionen identifiziert wurden.

Neben der Einwirkung der Alkalimetalle auf *N,N'*-Diphenyl-indigo konnte eine entsprechende Reaktion mit Magnesium- und Zink-amalgam beobachtet werden. Bei längerem Kochen einer Lösung des Farbstoffs in Toluol mit Zink-amalgam geht die Farbe allmählich nach Rot über, mit Wasser oder Essigsäure wird Diphenyl-indigo sofort regeneriert. Auch hier konnte das Reaktionsprodukt wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isoliert werden, eine analoge Bestimmung wie bei der löslichen Kaliumverbindung desselben Farbstoffs ergab die Anwesenheit einer Verbindung von 1 At. Zink auf 2 Mol. Diphenyl-indigo.

0.2347 g Diphenyl-indigo gaben 0.0200 g ZnO, aus der roten Lösung wurden dabei wieder 0.1905 g des Farbstoffs regeneriert.

$C_{56}H_{36}O_4N_4$, Zn. Ber. Zn 7.15. Gef. Zn 6.85.

Zum Schlusse sprechen wir dem Vorstand des Instituts für Organische Chemie Hrn. Prof. Dr. Finger unseren herzlichsten Dank aus für die uns jederzeit freundlichst erwiesene Unterstützung unserer Arbeit.

335. H. Pringsheim und J. Leibowitz: Über Bestandteile des Holzgeist-Öles.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingeg. am 20. Juli 1923; vorgetr. in d. Sitzung v. 9. Juli von Hrn. H. Pringsheim.)

Das Holzgeistöl, der bei der Rektifikation des rohen Holzgeistes abfallende Nachlauf des Methylalkohols, ist bisher noch keiner systematischen Untersuchung unterzogen worden. Man findet in der einschlägigen Literatur¹⁾ meist nur die allgemeine Angabe, das Öl enthalte höher siedende Ketone, Aldehyde, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. An einzelnen Bestandteilen waren bisher festgestellt worden die aliphatischen Ketone: Methyläthyl- und Methyl-propyl-keton, die cyclischen: Cyclopentanon, Methyl-cyclopentenon²⁾ und Cyclohexanon, die ungesättigten Ketone: Mesityloxyd, Phoron, ferner Silvan und Allylalkohol, daneben Butyl- und Isoamyl-alkohol, sowie Pyridin mit Homologen.

Das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen wurde uns von der Holzverkohlungs-Industrie Aktiengesellschaft, Konstanz, zur Verfügung gestellt. Die Fabrik trennt das Holzöl nach dem Siedepunkt in Leicht- und Schweröl; das erstere wird mit Schlangen-Dampf abdestilliert, das letztere aus dem Rückstand mit direktem Dampf übergetrieben.

Das wichtigste Trennungsmittel ist natürlich die fraktionierte Destillation: Bei Atmosphärendruck besteht die Schwierigkeit in der leichten Zersetzlichkeit, die unter anderem die Verwendung von Fraktionierungssätzen unmöglich macht, während andererseits beim Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe, bei dem die Hauptmenge des Öls bei 17–32° und ein ge-

¹⁾ Muspratt, Enzyklop. Handbuch d. techn. Chem., Ergb. I, 1 und III, 2 [1917]; M. Klar, Technologie der Holzverkohlung [1910].

²⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. II, Teil 1, S. 28.

ringer Nachlauf bis 110° übergeht, die Zerlegung in Einzelbestandteile noch schwerer zu erreichen ist. Wir kombinierten beide Methoden, zerteilten zuerst bei Normaldruck in willkürliche Intervalle von ca. 5° und zerlegten jede Fraktion in Vor-, Mittel- und Nachlauf. Ersteren und letzteren vereinigten wir mit den entsprechenden Fraktionen der vorhergehenden resp. nachfolgenden Anteile, wodurch eine Auflösung in unzählige Fraktionen vermieden wurde. Innerhalb bestimmter Temperaturintervalle war dann eine dauernde Anreicherung in engen Grenzen siedender Destillate zu beobachten, während andere Temperaturstadien sich durch fortwährendes Abscheiden von Vor- und Nachläufen immer mehr verringerten.

Die mutmaßlich einheitlichen Körper wurden dann sorgfältig fraktioniert; als Kriterium für die Einheitlichkeit konnten wir konstante Siedepunkte bei verschiedenen Drucken gelten lassen. Es gelang uns schließlich, beim Fraktionieren des Rohöles zwei schon vorher ermittelte Bestandteile, Methyl-äthyl- und Methyl-propyl-keton, aufzufinden und zu einer hochsiedenden einheitlichen Fraktion zu gelangen, die schon Hr. Dr. W. Persch im hiesigen Institut in die Hand bekommen und als Dipropionyl-äthan gedeutet hatte; wir stellten diesen Befund sicher.

Es zeigte sich nun, daß die alleinige Anwendung der fraktionierten Destillation nur langsam und mühevoll zum Ziele führt. Wir suchten daher, das Öl zunächst durch andere Mittel in mehrere Teile zu zerlegen, um dann jeden einzelnen zu fraktionieren. Als besonders fruchtbar erwies sich die Behandlung mit Natriumbisulfit. Dabei wurde eine Dreiteilung des Öls erreicht: 1. Krystallinische Additionsverbindungen (Aldehyde und Methylketone); 2. Lösung von Öl in NaHSO_3 -Lösung (Mesityloxyd und ähnliche ungesättigte Ketone); 3. Unangegriffenes Öl (Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw.). Von diesen drei Gruppen wurde die erste von uns eingehend untersucht, indem wir den Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzten und das Gemenge der Aldehyde und Ketone durch Fraktionieren nach der beschriebenen Methode zerlegten. Die einzelnen Bestandteile wurden, nachdem ihre Bruttoformel feststand, durch Überführung in krystallisierende Derivate — Oxime, Semicarbazone, Phenyl-hydrazone, Nitrophenyl-hydrazone — identifiziert: Die Aldehyde waren außerdem an ihrem Verhalten gegen ammoniakalische Silberoxydlösung und der Oxydierbarkeit zu den entsprechenden Säuren zu erkennen.

Nachstehende Körper wurden von uns isoliert und identifiziert: a) Trimethyl-acetaldehyd, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CHO}$, Sdp. 74° (Nitrophenyl-hydraxon, Oxydation zu Trimethyl-essigsäure); b) Methyl-äthyl-keton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Sdp. $80-81^{\circ}$ (Semicarbazone); c) Isovaleraldehyd, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, Sdp. 92° (Oxim, Oxydation zu Isovaleriansäure); d) Methylisopropyl-keton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$, Sdp. 92° (Semicarbazone); e) Methyl-propyl-keton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Sdp. 102° (Semicarbazone, Nitrophenyl-hydraxon); f) 2-Keto-3-hexen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Sdp. $122-124^{\circ}$ (Nitrophenyl-hydraxon, oxydative Spaltung zu Brenztraubensäure und Propionsäure); g) Cyclopentanon, $[\text{CH}_2]_4\text{CO}$, Sdp. $129-130^{\circ}$ (Dibenzalverbindung).

Die bei $120-130^{\circ}$ siedende Fraktion beansprucht ein besonderes Interesse. Sie ist der einzige bisher näher untersuchte Anteil des Holzöls, und zwar wurde in ihr das »Dumasin« gesucht, ein neben Mesityloxyd und Phoron entstehendes Produkt der Aceton-Kondensation. Nun gehen aber die Angaben der Autoren darüber auseinander: Während Fittig³⁾ einen bei $120-125^{\circ}$ siedenden Körper fand, den er als isomer mit Mesityloxyd

³⁾ A. 110, 17 [1859].

($C_6H_{10}O$) erkannte, konnte Pinner⁴⁾ aus dem Holzöl nur einen Körper vom Sdp. 129—131° und der Zusammensetzung C_5H_8O isolieren. Die späteren Autoren⁵⁾ schließen sich meist den Angaben Pinner's an; der bei 130° siedende Körper wurde als Cyclopentanon identifiziert.

Wir konnten nun nachweisen, daß das sogenannte Dumasin ein Gemenge zweier Körper darstellt und neben Cyclopentanon tatsächlich ein bei 122—124° siedendes Isomeres des Mesityloxyds enthält. Es handelt sich um einen bisher unbekannten Körper, dessen Struktur wir durch oxydative Spaltung an der Doppelbindung ermittelten. Wir konnten die Oxydationsprodukte als Brenztraubensäure und Propionsäure identifizieren; wodurch der Körper sich als 2-Keto-3-hexen (Methyl- α -butenyl-*keton*), $CH_3.CO.CH:CH.CH_2.CH_3$, erweist. Daß der Körper von den meisten Forschern nicht isoliert wurde, hat seine Ursache wohl in seiner stärkeren Zersetzlichkeit. Während das Cyclopentanon ziemlich unzersetzt bei 130° siedet, bekommt man eine bessere Ausbeute an 2-Keto-3-hexen nur bei Anwendung der Vakuumdestillation, wobei der Körper bei 38° (18 mm) übergeht.

Neben der Behandlung mit Natriumbisulfit und der fraktionierten Destillation unterzogen wir das Öl auch einer Extraktion mit Kalilauge, um es auf saure Bestandteile zu prüfen. Wir stellten fest, daß das Öl nur eine einzige Säure in freiem Zustande enthält und zwar einen bisher noch unbekannten Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_4$. Wir bestimmten ihre Basizität durch Analyse des Silbersalzes und die Anzahl der Hydroxyde durch Überführung in Phenylcarbaninsäureester mittels der Kondensation mit Phenylisocyanat nach der Methode von Hofmann und Snape⁶⁾ und konnten die so gefundenen Ergebnisse durch Reduktion des Körpers mit Jodwasserstoff zur Fettsäure $C_8H_{16}O_2$ bestätigen. Der Körper erweist sich als eine Dioxy-octan-monocarbonsäure, $C_7H_{13}(OH)_2.COOH$. Eine genaue Strukturermittelung mußte wegen der großen Anzahl der möglichen Isomeriefälle unterbleiben. Nicht einmal die Konstitution der durch Reduktion gewonnenen Fettsäure läßt sich ermitteln, da von den hier in Frage kommenden Isomeren nur wenige bekannt sind.

Beschreibung der Versuche.

I. Fraktionierung des Rohöls.

Das Rohöl kann durch eine Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden. Hierbei gewinnt man über 90% des Ausgangsmaterials als klares, schwach gelbes Öl, das auf der wäßrigen Schicht schwimmt.

1. Wie Dr. Persch angab, findet man bei der Fraktionierung der hochsiedenden Anteile im Vakuum einen unter 15 mm bei 98° siedenden Körper, für den er die Zusammensetzung 67.42% C und 9.85% H und das Mol.-Gew. 168 bzw. 171 nach der kryoskopischen Methode mit Nitro-benzol fand, woraus sich die Formel $C_8H_{14}O_2$ (ber. 67.61% C; 9.86% H; Mol.-Gew. 142) ergibt. Dr. Persch erhielt mit Phenylhydrazin ein Hydrason, das aus Methylalkohol umkrystallisierbar ist und 17.5% N enthält. Er schloß aus allem, daß es sich um das von Blaise⁷⁾ synthetisch dar-

⁴⁾ B. 15, 586 [1882].

⁵⁾ Bamberger und Kraus, B. 29, 1840 [1896]; Metzner und Vorländer, B. 31, 1885 [1898].

⁶⁾ B. 18, 518, 2428 [1885]; H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 3. Aufl. [1916], S. 567.

⁷⁾ C. r. 158, 504 [1914].

gestellte α, β -Dipropionyl-äthan, $C_2H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5$ (Phenyl-hydrazon: ber. 17.39 % N) handele.

Wir verbesserten die Ausbeute an dem Öl erheblich durch Anwendung der Hochvakuum-Destillation, wobei die starke Zersetzung des Körpers vermieden wird. Er geht unter 0.6 mm bei 74° als gelbes, stark riechendes Öl über. Die Ausbeute betrug ca. 2% des Rohöls. Wir konnten an dem Diketon auch die von Blaise⁸⁾ angegebene Umlagerung in 2-Methyl-3-äthyl-[cyclopenten-2-on-1] unter dem Einfluß von Alkalien nachweisen. Wir kochten das Öl mit einer 10-proz. methylalkoholischen KOH-Lösung 20 Min. am Rückflußkühler, verdampften den Alkohol und extrahierten mit Äther; die mit Na_2SO_4 getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein bei 90° (15 mm) siedendes, frisch riechendes Öl.

Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung kondensiert es sich leicht zu einem Nitrophenyl-hydrazon, das aus Essigester umkrystallisierbar ist. Es hatte den richtigen Schmp. 204°.

$C_{14}H_{17}O_2N_3$ (259.0). Ber. ⁹⁾ N 16.23. Gef. N 16.45.

2. Die in den niedrig siedenden Anteilen gefundenen Körper Methyl-äthyl-keton, Sdp. 81°, und Methyl-*n*-propyl-keton, Sdp. 102°, erwiesen sich als identisch mit zwei beim Bisulfit-Versuch isolierten Fraktionen und sollen dort näher besprochen werden.

II. Kalilauge-Versuch.

Das Öl wurde, mit $\frac{1}{2}$ Vol. 10-proz. Kalilauge ausgeschüttelt und die alkalische Schicht nach dem Absitzen im Scheidetrichter abgehoben. Sie wurde durch Ausäthern oder durch Filtration über Kieselgur geklärt. Die klare KOH-Lösung gibt beim Ansäuern mit Salzsäure eine gelbe Emulsion, die mit Äther extrahiert wird. Die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach Verdampfung des Äthers ein Öl, das sich als einheitlich erweist.

Bei der Fraktionierung erfolgt unter gewöhnlichem Druck bei ca. 120° völlige Zersetzung. Unter 16 mm geht die Hauptmenge bei 66° über, doch auch hier erfolgt starke Zersetzung. Unter 0.8 mm siedet das Öl bei 46°, wobei wir eine Ausbeute von ca. $\frac{3}{4}$ % des Rohöls erhielten. Das Destillat ist ein farbloses Öl von buttersäure-ähnlichem Geruch. Die unter 16 mm destillierte Fraktion färbt sich an der Luft langsam dunkelgelb, die im Hochvakuum destillierte bleibt farblos.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 54.5, H 9.1, Mol.-Gew.¹⁰⁾ 176. Gef. C 54.3, 54.4, H 9.2, 9.2, Mol.-Gew. 163, 162.

Der Körper ist in Wasser unlöslich; löst sich in Ammoniak, in Alkalien und unter Aufbrausen und Kohlensäure-Entwicklung in Sodalösung. Die Ammoniumsalz-Lösung gibt mit $AgNO_3$ einen mikrokristallinen Niederschlag, unlöslich auch in heißem Wasser, mit Quecksilberacetat eine leichter lösliche Fällung, mit Bleiacetat eine Trübung.

$C_8H_{15}O_4Ag$ (283.0). Ber. Ag 38.1. Gef. Ag 37.9.

Die Säure ist einbasisch. Zur Bestimmung der Hydroxylgruppen an der Säure wurde das Öl mit der gleichen Gewichtsmenge Phenyl-*i*-cyanat im Sandbade auf 120° erhitzt. Unter heftiger Reaktion erstarrte die Mischung zu einer

⁸⁾ C. r. 158, 709 [1914].

⁹⁾ Die Einzelresultate der Analysen werden in der Dissertation des Hrn. J. Leiwitz angegeben. Pringsheim.

¹⁰⁾ Durch Schmp.-Erniedrigung in Benzol bestimmt.

krystallinischen Masse, die mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Produkt stellt farblose Nadeln vom Schmp. 198° dar und ist keine Säure mehr, wie aus seinem Verhalten gegen Alkali, Ammoniak und Soda folgt, in denen es in der Kälte unlöslich ist. Hieraus ergibt sich, daß die Carboxylgruppe substituiert worden ist.

$C_{29}H_{31}O_7N_3$ (535.5). Ber. N 7.88. Gef. N 7.98, 7.95.

Von den 3 Phenyl-*i*-cyanat-Molekülen muß sich das eine an das Carboxyl, die beiden anderen an die Hydroxyle des Grundkörpers addiert haben, für den sich also die Formel $C_7H_{13}(OH)_2.COOH$ ergibt — eine Dioxy-octan-monocarbonsäure.

Zur Kontrolle führten wir die Säure durch Reduktion mit HJ in die entsprechende Fettsäure über. 2 g Substanz wurden mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.70 und 1 g Phosphor 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, vom Phosphor abfiltriert und der überschüssige Jodwasserstoff mit Bleicarbonat ausgefällt. Der Jodblei-Niederschlag wird abfiltriert, mit viel heißem Wasser gewaschen, und Waschwasser und Filtrat vereinigt. Die Bleilösung wird durch H_2S zerlegt, das ausgefallene PbS filtriert, der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure vertrieben und die Lösung im kontinuierlichen Extraktor mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl von unangenehmem Geruch, das sich durch sein Verhalten gegen Soda als Säure kennzeichnet. Sdp. $200-210^{\circ}$ unter Zersetzung. Ausbeute ca. 1.1 g = 65% .

$C_8H_{16}O_2$ (144.0). Ber. C 66.62, H 11.19. Gef. C 66.40, H 11.26.

Silbersalz: $C_8H_{15}O_2Ag$ (251.0). Ber. Ag 42.97. Gef. Ag 42.78.

Es ergibt sich somit eine völlige Bestätigung der für die ursprüngliche Substanz aufgestellten Formel.

III. Bisulfit-Versuch.

Bei der Einwirkung von $NaHSO_3$ -Lösung auf das Rohöl erfolgt eine sichtbare Reaktion erst nach mehrstündigem Schütteln in der Maschine. Wir schüttelten 300 ccm Öl 16 Stdn. mit 250 ccm 40-proz. $NaHSO_3$ -Lösung. Unter starker Erwärmung gestand die Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit $NaHSO_3$ -Lösung und wenig Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute betrug ca. 80 g lufttrockner Substanz. Das Filtrat trennte sich beim Stehen in zwei Schichten: 1. Obere Schicht: unangegriffenes Öl (ca. 120 ccm, 40%); 2. Untere Schicht: Öl in $NaHSO_3$ -Lösung. Das Filtrat enthält wohl die Alkohole, Kohlenwasserstoffe usw. Es wurde von uns noch nicht näher untersucht.

Die Bisulfit-Additionsverbindungen wurden mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen Aldehyde und Ketone abgehoben bzw. ausgeäthert. Das durch Abheben bzw. Ausäthern gewonnene, mit Wasser und Bicarbonat gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete Gemenge der Aldehyde und Ketone wurde nun durch langes systematisches Fraktionieren nach der schon erwähnten Methode zerlegt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gehen nur etwa 60% der Flüssigkeit als klare Öle von $65-135^{\circ}$ über. Bei Destillation unter 18 mm geht die Hauptmenge als klare Flüssigkeit von $18-55^{\circ}$ über. Bei $70-90^{\circ}$ folgte ein Nachlauf in Form eines gelben Öls nach. Auch hier läßt sich die Zersetzung eines beträchtlichen Teiles nicht vermeiden.

Die Identifizierung der von uns schließlich isolierten Anteile gestaltete sich folgendermaßen: 1. Bei 74° siedete ein farbloses Öl von scharfem Ge-

ruch und stark aldehydischen Eigenschaften; es schied schon in der Kälte aus einer ammoniakalischen Silberoxyd-Lösung in wenigen Minuten einen Silberspiegel ab. Die Fraktion ist die einzige, die zum Erstarren zu bringen war. Der Schmp. wurde zu ca. 0° gefunden. Trimethyl-acetaldehyd hat den Sdp. $74-75^{\circ}$ und den Schmp. $+3^{\circ}$.

$C_5H_{10}O$ (86.0). Ber. C 69.79, H 11.72, Gef. C 69.72, 69.60, H 11.78, 11.84.

Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in essigsaurer alkoholischer Lösung wurde ein in rotgelben Nadeln krystallisierendes Kondensationsprodukt vom Schmp. 119° erhalten.

$C_{11}H_{15}O_2N_3$ (221.0). Ber. N 19.00, Gef. N 19.23.

Durch Oxydation mit Chromsäure wurde der Aldehyd in die Säure übergeführt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation mit Wasserdampf aus der Chromatlösung ausgeschieden. Das trübe Destillat wurde mit Ammoniak versetzt, stark eingedampft, wieder angesäuert, ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte krystallinisch und wies den Schmelzpunkt der Trimethyl-essigsäure -35° vor.

2. Methyl-äthyl-keton, $CH_3.CO.C_2H_5$, Sdp. $80-81^{\circ}$. Dieser Körper war schon früher in Holzöl nachgewiesen worden. Wir begnügten uns deshalb bei seiner Identifizierung mit der Darstellung des Semicarbazons vom Schmp. 135° .

$C_5H_{11}ON_3$ (129.0). Ber. N 32.54, Gef. N 32.69.

3. Isovaleraldehyd, $(CH_3)_2CH.CH_2.CHO$, und 4. Methyl-isopropyl-keton, $(CH_3)_2CH.CO.CH_3$. Diese beiden Körper lassen sich nicht durch Fraktionieren trennen, da sie übereinstimmend bei 92° sieden, sie wurden an ihren Reaktionen und Derivaten erkannt. Die Fraktion zeigte reduzierende Eigenschaften gegen ammoniakalisches Silberoxyd, freilich nicht in dem Maße wie Trimethyl-acetaldehyd. Die Silberspiegel-Abscheidung erfolgt erst nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen.

$C_5H_{10}O$ (86.0). Ber. C 69.79, H 11.72, Gef. C 69.48, H 11.85.

Bei der Oximierung entstand kein festes Kondensationsprodukt. Wir extrahierten mit Äther und fraktionierten das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl. Die Hauptmenge ging zwischen $150-165^{\circ}$ über (Sdp. des Isovaleraldoxims 164° , des Methylisopropylketon-oxims 157°). Das Destillat blieb zunächst flüssig, schied aber beim Abkühlen Krystalle aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat war selbst durch eine Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Die abfiltrierten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmp. des Isovaleraldoxims 48° .

Bei mehrmaliger Wiederholung der Destillation nimmt der aldehydische Charakter dieser Fraktion ab; es entsteht ein hochsiedender Nachlauf — wohl Isovaleriansäure. Dieselbe gewannen wir auch durch Oxydation des Öls mit Permanganat in der Kälte, wobei das Keton nicht angegriffen wurde. Es läßt sich aus der alkalischen Lösung, in der es emulgiert ist, ausäthern. Die Lösung wurde angesäuert, mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Ammoniak versetzt, eingedampft, dann wieder angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus dem Äther gewannen wir ein saures Öl von nicht unangenehmem Geruch. Die Ausbeute war gering. Wir analysierten das Silbersalz der so gewonnenen Säure:

$C_5H_9O_2Ag$ (209.0). Ber. Ag 51.62, Gef. Ag 51.03.

Bei der Kondensation des nur noch schwach aldehydischen Öls mit Semicarbazid gewannen wir ein krystallinisches Produkt, das aus Benzol umkrystallisiert wurde und den Schmp. des Methylisopropylketon-semicarbazons -110° — zeigte.

$C_6H_{13}ON_3$ (143.0). Ber. C 50.31, H 9.15, N 29.36, Gef. C 50.11, H 9.30, N 29.50.

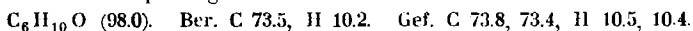
Einen weiteren Anhaltspunkt dafür, daß es sich hier um Methyl-isopropyl-keton handelt, sehen wir in der schon oft beobachteten Erscheinung, daß dieser Körper gewöhnlich neben Trimethyl-acetaldehyd vorkommt. So fand Samec¹¹⁾, daß das Keton bei der Oxydation von Tertiärbutyl-carbinol durch eine teilweise Umlagerung des Aldehyds unter dem Einfluß von Schwefelsäure entsteht. Nach Schindler¹²⁾ verläuft diese eigentümliche Umlagerung unter Umständen sogar quantitativ. Auch bei uns lagen die Versuchsbedingungen ähnlich, da wir die Bisulfitverbindungen mit Schwefelsäure zerlegen mußten.

5. Methyl-*n*-propyl-keton, Sdp. 102° (31°, 18 mm). Auch dieser Körper war schon früher aus Holzöl isoliert worden. Wir stellten das Semicarbazon — Schmp. 108° — dar und als neues Derivat das *p*-Nitrophenyl-hydrizon in roten Nadeln, aus Methylalkohol umkrystallisierbar; Schmp. 106°.

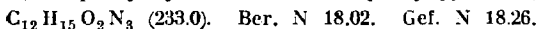


Die beträchtlichen Flüssigkeitsmengen, die bei 95—100° (insbesondere bei 98°) und bei 105—120° übergehen, enthalten sicher noch manche anderen Substanzen, doch gelang es uns bislang noch nicht, aus ihnen durch Fraktionieren einen einheitlichen Körper in analysenreinem Zustande zu isolieren. Ein Beispiel für die außerordentlichen Schwankungen der Siedepunkte der Substanzen in den Gemengen bietet die Tatsache, daß es uns durch Kondensation mit Nitrophenyl-hydrazin und fraktionierte Krystallisation des Reaktionsproduktes gelang, aus einer bei 112° (nicht ganz konstant) siedenden Fraktion einen Körper abzuscheiden, der sich als identisch mit dem schon erwähnten Nitrophenyl-hydrizon des Propyl-methyl-ketons erwies, obwohl der Siedepunkt dieses Körpers in reinem Zustande um 10° niedriger liegt.

6. Bei der Untersuchung der Fraktion 120—130° (des »Dumasins«, siehe theoretischer Teil) galt es, große Schwierigkeiten, die infolge der Zersetzlichkeit der Substanzen bei der Fraktionierung auftraten, zu überwinden. Besonders empfindlich gegen die hohe Temperatur ist das 2-Keto-3-hexen. Wir wandten zur Trennung von Cyclopentanon hauptsächlich die Vakuum-Destillation an und konnten so eine nicht unbeträchtliche Ausbeute an beiden Körpern gewinnen.



Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin wurde ein krystallinisches Kondensationsprodukt erhalten (Nitrophenyl-hydrizon oder Nitrophenyl-pyrazolin), Schmp. 126°.



Der Formel nach kann es sich nur um ein cyclisches Keton (Cyclohexanon, Methyl-cyclopentanon) oder um ein ungesättigtes aliphatisches Keton handeln. Wir bestimmten seine Struktur durch oxydative Spaltung an der Doppelbindung¹³⁾. Wird ein ungesättigtes Keton mit der berechneten Menge $KMnO_4$ behandelt, so erfolgt der Angriff ausschließlich an der Doppelbindung, und man erhält als Reaktionsprodukte eine Fett- und eine Ketonensäure.

Da unser Keton wasser-unlöslich ist, arbeiteten wir nach Sachs¹⁴⁾ in Aceton-Lösung. Das Aceton wurde durch eine vorhergehende Destillation über Permanganat gereinigt. Da das $KMnO_4$ in Aceton nur wenig löslich ist und wir die Anwendung großer Flüssigkeitsmengen für die geringe Menge Substanz möglichst vermeiden wollten, verdünnten wir mit Wasser und arbeiteten in 70-proz. Aceton, in dem das Keton gerade noch löslich ist. 3 g Subst. wurden so 24 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln in der Kälte mit 12 g Kaliumpermanganat behandelt. Es erfolgte massenhafte Abscheidung von Braunstein, der abfiltriert wurde. Die Lösung wurde eingedampft,

¹¹⁾ A. 351, 260 [1907]. ¹²⁾ M. 13, 647 [1892].

¹³⁾ O. und F. Zeidler, A. 197, 243 [1879]. ¹⁴⁾ B. 34, 497 [1901].

dann angesäuert und ausgeäthert. Doch enthielt sie nur wenig vom Reaktionsprodukt, dessen Hauptmenge als Kaliumsalz beim Braunstein-Schlamm verblieb. Letzterer wurde wieder in Wasser suspendiert, durch Einleiten von SO_2 gelöst und die Lösung wie oben weiterbehandelt. Wir gewannen ca. 2 g eines sauren, scharf riechenden Öls, das bis auf geringe Beimengungen in Wasser, Ammoniak und Soda löslich war.

Durch Kondensation des Öls in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Phenyl-hydrazin bzw. *p*-Nitrophenyl-hydrazin konnten wir die Ketonssäure in Form gut krystallisierender Hydrazone abscheiden und identifizieren. Durch das Phenyl-hydrazon — farblose Nadeln vom Schmp. 192° , aus Alkohol umkrystallisierbar — kennzeichnete sie sich als Brenztraubensäure.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ (178.0). Ber. N 15.73. Gef. N 15.89.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrazon stellt in Wasser sehr schwer lösliche gelbe Nadeln vom Schmp. 118° dar, aus Methylalkohol umkrystallisierbar¹⁵⁾.

Durch die Entstehung der Brenztraubensäure bei der oxydativen Spaltung des Ketons ist die Anwesenheit der Gruppe $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}$: bewiesen. Das Filtrat vom Brenztraubensäure-nitrophenylhydrazon wurde mit Ammoniak versetzt, durch Ausäthern von überschüssigem Nitrophenyl-hydrazin befreit und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und erweist sich als Silberpropionat.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$ (181.0). Ber. Ag 59.6. Gef. Ag 59.8.

7. Das Cyclopentanon wurde von uns als ein bei $129\text{--}130^\circ$ (40° , 18 mm) siedendes Öl isoliert.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ (84.0). Ber. C 71.4, H 9.6. Gef. C 71.8, H 9.7.

Wir stellten auch die 2,5-Dibenzalverbindung¹⁶⁾ durch Kondensation des Körpers mit Benzaldehyd in alkoholischer Natronlauge dar. Gelbe Nadeln vom Schmp. 189° .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$ (260.0). Ber. C 87.68, H 6.15. Gef. C 87.39, H 6.30.

Dagegen konnten wir die Angabe, daß der Körper schon durch Schütteln der Rohfraktion $120\text{--}135^\circ$ mit Benzaldehyd und NaOH isolierbar ist, nicht bestätigen. Wir erhielten auf diese Weise ein Öl, das erst durch Abkühlung zum Erstarren gebracht werden konnte. Das so gewonnene Produkt stellte — wie aus seinem variablen Schmelzpunkte zu folgern ist — ein Gemenge dar (wohl der Benzal- bzw. Dibenzalverbindungen des Cyclopentanons und des 2-Keto-3-hexens). Auch durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol, Methylalkohol oder Chloroform war das Dibenzal-cyclopentanon daraus nicht isolierbar. Erst die über 125° siedende (also 2-Keto-3-hexen-freie) Fraktion des Öls gibt das Kondensationsprodukt in analysenreinem Zustand.

¹⁵⁾ Der Körper ist bemerkenswert als geeigneter Indicator für die Alkali- und Acidimetrie. Da er eine freie Carboxylgruppe enthält, ist er in Alkalien leicht löslich; durch Salzsäure wird er wieder ausgefällt. Die alkalische Lösung — selbst in starker Verdünnung (1:2000) — ist intensiv rot gefärbt, während beim Ansäuern ein scharfer Farbumschlag nach hellgelb eintritt.

¹⁶⁾ Bamberger und Kraus, B. 29, 1840 [1896].