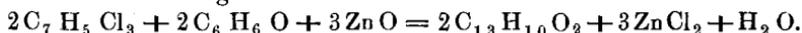


durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt. Auch mit anderen Basen bildet es charakteristische Salze.

Merz und Grucarevic<sup>1)</sup> erwähnen in einer kurzen Notiz eines bei Behandlung von Phenol mit Benzoylchlorid und Zink erhaltenen Körpers von der Formel  $C_{20}H_{14}O_3$ , den sie für das Benzoat eines Benzoylphenols halten, vom Schmelzpunkt  $112.5^{\circ}$ ; es wird sich ergeben, ob unser Benzoylphenol einen Benzoësäureäther von gleichen Eigenschaften bildet.

Der bei der Einwirkung des Benzotrichlorids auf Phenol und Zinkoxyd stattfindende Vorgang lässt sich ohne Schwierigkeit erklären nach der Gleichung:



Der Eintritt der Benzoylgruppe erfolgt theilweise in der Hydroxylgruppe des Phenols unter Bildung des Benzoësäurephenyläthers  $C_6H_5COOC_6H_5$ , theils im Kern unter Bildung des isomeren Benzoylphenols  $C_6H_5COC_6H_4OH$ . Welche Bedingungen vorwiegend die eine oder andere dieser neben einander verlaufenden Reactionen begünstigen, ist noch zu constatiren.

Die vollkommene Analogie zwischen der Synthese des Salicylaldehyds (Formylphenols)  $HCO.C_6H_4OH$  aus Chloroform und der des Benzoylphenols  $C_6H_5.CO.C_6H_4OH$  aus Benzotrichlorid (Phenylchloroform) ist in die Augen fallend. Andererseits erhellt die verwandtschaftliche Beziehung dieser Körper zu den Phtaleinen.

Mit der eingehenden Untersuchung dieser Reaction und ihrer Produkte sind wir beschäftigt und im Begriff, auch andere Phenole und Chloride in den Kreis unserer Versuche zu ziehen.

#### 514. G. Kraemer und M. Grodzki: Studien über den rohen Holzgeist.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Kraemer.)

Im Verfolg unserer Untersuchungen über den rohen Holzgeist, welche sich zunächst auf einen Theil der niedrig siedenden Bestandtheile desselben erstreckten<sup>2)</sup>, sind wir zu einigen mittheilenswerthen Resultaten gelangt.

Mit dem Nachweis höherer Fettsäuren unter den Destillationsprodukten des Holzes ist das Vorkommen der dem Aceton homologen Ketone angedeutet. Wie das Aceton aus zwei Essigsäure-Molekülen entsteht, so sind der Aldehyd und die übrigen vorkommenden Ketone als aus der Einwirkung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure u. s. w. auf einander hervorgehend anzusehen.

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 1245.

<sup>2)</sup> Grodzki und Krämer, diese Ber. VII, 1492.

Mit der Bildung der Ketone ist indessen die Wirkung der in erster Linie entstehenden Körper auf einander, zumal unter dem Einflusse der hohen Temperatur, welcher sie ausgesetzt sind, noch nicht abgeschlossen. Bei der Reactionsfähigkeit der Ketone und Aldehyde haben wir nicht allein Verbindungen dieser Körper mit den Alkoholen, dem Methylalkohol und wahrscheinlich auch dem Allylalkohol, sondern auch Umsetzungen der Ketone unter sich zu erwarten. Es würden dies die Acetale und die condensirten Ketone sein.

Das Anfangsglied der Ketone, der Aldehyd, der sein Vorkommen der Einwirkung der Ameisensäure auf Essigsäure dankt, tritt nur selten in dem rohen Holzgeist in grösseren Mengen auf. Mit einiger Sorgfalt gelingt es indessen, regelmässig eine gewisse Menge aus dem Vorlauf des Holzgeistes abzuscheiden. Der grössere Theil wird offenbar von dem Methylalkohol unter Bildung von Dimethylacetal aufgenommen, welches sich bisher in Folge seines von dem des Methylalkohols fast nicht abweichenden Siedepunktes gewöhnlich der Beobachtung entzogen hat und bisjetzt nur einmal von Dancer<sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist. Nach den neuerdings von uns gemachten Erfahrungen ist nicht zu zweifeln, dass dasselbe einen constanten Bestandtheil des Holzgeistes bildet.

Bei Weitem vorwiegend tritt wie bekannt das nächst höhere Glied das Aceton auf. Das nun folgende homologe Methyläthylketon verdanken wir der Gegenwart der Propionsäure. Da dasselbe wiederholt<sup>2)</sup> aus den hochsiedenden Antheilen des Acetons abgeschieden wurde, begnügten wir uns damit, festzustellen, ob sein Vorkommen als constant anzusehen ist. Wir können diese Frage als entschieden betrachten. Die aus den zwischen 70 und 90<sup>o</sup> siedenden Fractionen verschiedener Holzgeistsorten durch Natriumbisulfit abgeschiedene Verbindung konnte ohne grosse Schwierigkeit auf ein Methyläthylketon von ausreichender Reinheit verarbeitet werden. Der Siedepunkt desselben wurde bei 80 bis 85<sup>o</sup> gefunden (nach Popoff 79 bis 81<sup>o</sup>).

Die höheren Ketone findet man neben dem Allylalkohol, in dem eigenthümlich riechenden Oel, welches bei der Destillation als zuletzt übergelassener Bestandtheil des Holzgeistes abgeschieden werden kann. Durchschütteln mit Wasser entfernt den Allylalkohol, durch Natriumbisulfit lassen sich dann die Ketone herausnehmen. Gewiss ist, dass man bis 130<sup>o</sup> siedende Ketone antrifft, die zweifellos den niedrigen Ketonen homolog sind.

Das von Hrn. Claisen<sup>3)</sup>, der sich eine Zeit lang mit diesen Körpern beschäftigte, beschriebene Keton, ein von 129 bis 131<sup>o</sup>

1) Dancer, Ann. Pharm. 132, 240.

2) Fittig, Ann. Pharm. 110, 18.

3) Diese Berichte VIII, S. 1258.

siedendes Oel, welches mit Natriumbisulfit eine feste Verbindung gab, muss ein bereits condensirtes Keton gewesen sein, vielleicht von der empirischen Zusammensetzung  $C_5 H_8 O$ .

Gefunden im Mittel.	Berechnet für $C_5 H_8 O$ .
C 70.8	C 71.4
H 9.8	H 9.5

Die in Natriumbisulfitlösung nicht oder doch schwer löslichen Oele sind nun der Gegenstand unserer Untersuchung gewesen. Es sind dies dieselben, welche wir früher als Mesityloxyd- und Phoronartige Körper angesprochen hatten. Bei den bedeutenden Mengen, welche zu unserer Verfügung standen, glaubten wir zunächst durch eine systematische Fractionirung am schnellsten die Trennung der einzelnen Componenten bewirken zu können, doch mussten wir uns nach einem sehr mühsamen, unsere Geduld auf Aeusserste herausfordernden Fractioniren überzeugen, dass es zu keinem Resultate führte. Dieselbe Erfahrung hat übrigens auch Hr. Claisen einer brieflichen Mittheilung zufolge gemacht und es ist dies auch der Grund gewesen, der ihn seinerseits von weiterer Untersuchung abstehen liess. Am Ende der Operation hatten wir eine grosse Zahl Fractionen von  $110^\circ$  aufwärts bis über  $180^\circ$ , deren Mengen nicht wesentlich von einander verschieden waren. Zwischen  $130$  bis  $140^\circ$  und  $165$  bis  $175^\circ$  etwa, war allerdings eine gewisse Ansammlung wahrzunehmen. Der Umstand, dass ein erneutes Abdestilliren immer wieder kleine Mengen Wasser abspaltete, führte darauf hin, das weitere Fractioniren dieser offenbar sehr labilen Substanzen als wirkungslos aufzugeben.

Nichtsdestoweniger glaubten wir eine Verbrennung der beiden genannten Fractionen vornehmen zu sollen. Wir fanden für

I. $130$ bis $140^\circ$ :	II. $165$ bis $175^\circ$ :
C 76.27	C 78.66
H 10.38	H 10.24

Die Dampfdichte der beiden Körper zeigte:

I. 52.18	II. 57.95
----------	-----------

Aus der Kohlenstoffanalyse lassen sich die empirischen Formeln  $C_8 H_{12} O$  für I., und  $C_{10} H_{16} O$  für II. ableiten, die gefundenen Gas-Volumgewichte dagegen geben dafür keinerlei Bestätigung.

Das Studium der Einwirkung des Broms auf die beiden Körper führte leider zu keinem für die Aufklärung der Natur derselben brauchbaren Resultate.

Bis zu einem gewissen Punkte wurde Brom mit Leichtigkeit aufgenommen, darüber hinaus begann die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure und die Abscheidung kohligter Substanzen. Dies geschah selbst in einer mit Schwefelkohlenstoff stark verdünnten Lösung.

Kam zum Mässigen der Reaction Bromwasser in Anwendung, so erhielt man ein in Wasser untersinkendes Oel, das beim Erhitzen für

sich unter starker Bromwasserstoffentbindung und Kohleabscheidung zerfiel.

Die quantitative Bestimmung der im ersten Stadium der Reaction aufgenommenen Brommengen führte für die Körper:

I.	II.
zu 104 pCt.	zu 135 pCt.

Ein Oxydationsgemisch aus chromsaurem Kali und Schwefelsäure mit dem vierfachen Wasser wirkte auf beide Körper sehr lebhaft ein. Unter reichlicher Kohlensäureentbindung wurde ein Theil derselben oxydirt. Das nicht oxydirte wurde von einem neuen Oxydationsgemisch sehr viel träger angegriffen und dies Verhalten nahm um so mehr zu, je häufiger man die Operation wiederholte. Die resultirende Säure war der Hauptsache nach Essigsäure.

Das Silbersalz gab:

Gefunden.	Berechnet.
64.1	64.7

Bei einer fractionirt ausgeführten Fällung gab das zuletzt ausfallende Silbersalz Zahlen, die noch für die Gegenwart kleiner Mengen höherer Fettsäuren sprechen:

Gefunden.	Berechnet für Propionsäure.
60.93	59.7

Ein mit dem Körper II quantitativ ausgeführter Oxydationsversuch führte zu folgenden Ergebnissen:

75 Cc. mit 75 Gr. chromsaurem Kali und entsprechenden Mengen Schwefelsäure und Wasser behandelt, liessen 50 Cc. unangegriffen. Diese von Neuem mit einer 50 Gr. Bichromat enthaltenden Mischung oxydirt, liessen noch 30 Cc. zurück, welche endlich derselben Menge des Oxydationsgemisches unterworfen, 20 Cc. hinterliessen. Der Siedepunkt dieses, im Geruch von dem ursprünglichen Körper kaum abweichenden Oeles hatte sich nur unwesentlich verändert, die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte dagegen führte zu ganz anderen Werthen:

	Gefunden.	Gasvolumgewicht.
C	85.53	59.27
H	11.16	

Man ersieht aus der Abnahme des Sauerstoffes und der Zunahme des Kohlenstoffes, dass eine durchgreifende Veränderung mit dem Körper vorgegangen sein musste und wir folgerten mit Zugrundelegung der weiter unten entwickelten Ansicht über die Natur dieser Körper überhaupt, dass durch die Oxydation die Hauptmenge in Essigsäure und Kohlensäure zerlegt, ein Theil jedoch eine weitere Condensation erleide und in das Endprodukt derselben übergeführt werde.

Es war daher von Interesse, ein Agens zu wählen, welches nur die condensirende Wirkung auszuüben vermochte. Als solches bot sich uns

das geschmolzene Chlorzink. Nach einigen Vorversuchen schritten wir sofort zu quantitativ ausgeführten Feststellungen:

80 Cc. des Körpers II wurden mit 10 Gr. Chlorzink in einem Kolben längere Zeit im Oelbade digerirt. Das Chlorzink löste sich in der Flüssigkeit ohne Schwierigkeit, nach kurzer Zeit trat eine dunkle Färbung ein und es schied sich nunmehr eine schwerere Schicht aus, auf der ein helles Oel schwamm. Nachdem dasselbe wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen und schliesslich über Natrium getrocknet war, resultirten 27.5 Cc. einer Flüssigkeit, deren Identität mit Cymol schon durch den Geruch und den Siedepunkt (175 bis 183°) angezeigt war und durch die Analyse und die Bestimmung der Dampfdichte aufs Unzweifelhafteste dargethan wurde. Wir erhielten:

	Berechnet für Cymol.
C 89.37	C 89.56
H 11.24	H 10.44

Gasvolumgewicht:

Gefunden.	Berechnet.
66.55	67

Als in ganz ähnlicher Weise die zwischen 134 bis 140° siedende Fraction einer successiven Behandlung mit Chlorzink, Schwefelsäure und Natrium unterworfen wurde, liess sich aus dem verhältnissmässig in etwa gleichen Mengen abgeschiedenen Oel, ohne grosse Schwierigkeit ein mit dem Xylol identischer Kohlenwasserstoff isoliren. Der Siedepunkt wurde zu 138 bis 143° gefunden, die Verbrennung ergab:

	Berechnet für $C_8H_{10}$ .
C 89.89	C 90.56
H 9.47	H 9.44

Die Dampfdichte zeigte:

54.15 anstatt 53.

Unterliess man die vorgängige Behandlung mit Chlorzink, und schüttelte den ursprünglichen Körper II sofort mit concentrirter Schwefelsäure, so fand eine sehr bedeutende Verkohlung der Masse statt. Das aufschwimmende Oel war auch nicht reines Cymol, sondern enthielt neben demselben einen über 300° siedenden Kohlenwasserstoff, der bei der Verbrennung zu der empirischen Formel  $C_{10}H_{14}$  führte:

Gefunden.	Berechnet.
C 89.23	C 89.56
H 10.96	H 10.44

Wir haben also anzunehmen, dass eine theilweise Polymerisirung des Cymols stattgefunden hat.

Die mittelst Schwefelsäure aus dem Körper II erhaltene Ausbeute an Cymol war natürlich sehr viel geringer, als die mit Chlorzink.

Bekanntlich hat Cahours<sup>1)</sup> in einer schon vor 25 Jahren ausgeführten Arbeit gezeigt, dass die hochsiedenden Oele des Holzgeistes, mit Schwefelsäure vermischt, eine klare ölartige Flüssigkeit abscheiden, welche durch fractionirte Destillation sich leicht in Toluol, Xylol und Cumol spalten lässt.

Die Kenntniss, welche wir heute von diesen Körpern haben, lässt zwar manche Angaben des genannten Forschers als mangelhaft erscheinen, doch kann es nicht zweifelhaft sein, dass Cahours, von einem ähnlichen Rohmaterial wie wir ausgehend, schon damals zu denselben aromatischen Kohlenwasserstoffen gelangt ist.

Wir dürfen also für unsere Arbeit nur das Verdienst in Anspruch nehmen, der von Cahours angegebenen Reihe noch das Cymol hinzugefügt und den Nachweis des Zusammenhanges der isolirten Kohlenwasserstoffe mit den Muttersubstanzen geführt zu haben. Ob aus diesen allein die Kohlenwasserstoffe durch weitere Condensation entstehen oder gewisse Mengen derselben schon fertig gebildet darin vorkommen, wagen wir jetzt noch nicht zu entscheiden.

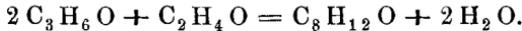
Da wir ohne Anwendung condensirender Mittel nichts, nach Anwendung derselben über ein Drittheil abzuscheiden vermochten, da ferner auch Cahours nur mittelst Schwefelsäure zu ihnen gelangte, so neigen wir der Ansicht zu, dass die Kohlenwasserstoffe Produkte der Einwirkung condensirender Agentien auf die ursprünglichen ketonartigen Körper sind, dass sie also nicht fertig gebildet in diesen vorkommen. Einen unumstösslichen Beweis dafür können wir indessen nicht erbringen. Wenn auch die fractionirte Destillation nichts von den Kohlenwasserstoffen selbst auszuscheiden erlaubte, und in dem Produkt der Einwirkung des Broms auf die ursprünglichen Körper weder freies Xylol noch Cymol nachzuweisen war, endlich auch die nicht mit wasserentziehenden Agentien behandelten Körper bei der Oxydation zu keinerlei aromatischen Derivaten führten, so wird es doch noch eingehenderer Versuche bedürfen, um das eigenthümliche Verhalten der Körper den Oxydationsgemischen gegenüber, sowie ihre von der aufgestellten Formel erheblich abweichenden Dampfdichten mit unserer Annahme in Einklang zu bringen.

Aber selbst wenn es gelingt, in dem Rohprodukt gewisse Mengen der Kohlenwasserstoffe fertig gebildet aufzufinden, so dürfte dies für die Anschauung selbst, welche wir uns von dem Entstehen dieser Körper gebildet haben, von keiner Bedeutung sein. Auf Grund der auf diesem Gebiete von zahlreichen Forschern schon gesammelten Erfahrungen nehmen wir nämlich an, dass die untersuchten Körper Condensationsprodukte der Ketone sind. Wir glauben, dass für den

---

<sup>1)</sup> Cahours, Ann. Pharm. 76, 286.

Xylol gebenden Körper: 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Aldehyd unter Abspaltung zweier Mol. Wasser:

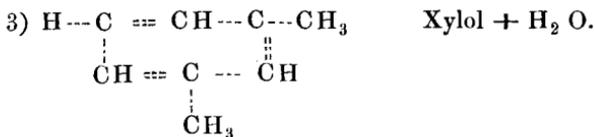
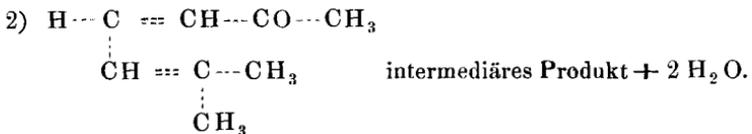
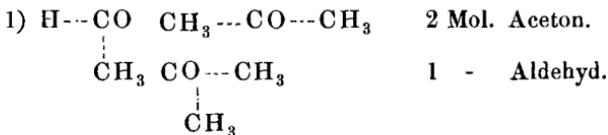


Für den Cymol gebenden Körper entsprechend, 2 Mol. Aceton und 1 Mol. Methyläthylketon:

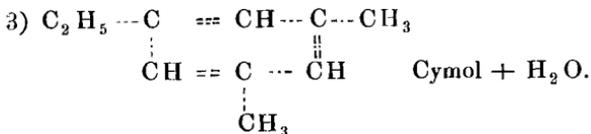
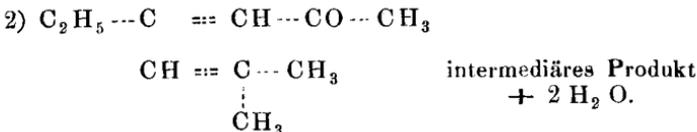
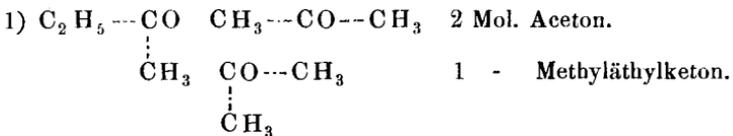


zusammengetreten sind. Es würde dann der ganze Condensationsvorgang bis zu den Kohlenwasserstoffen in folgendem Schema zum Ausdruck kommen:

Für I.



Für II.



Man ersieht daraus, dass das Xylol das Isoxylol und das Cymol das dem Mesitylen entsprechende Dimethyläthylbenzol sein muss. Das Studium der Oxydationserscheinungen, sowie der dabei resultirenden Produkte der beiden Kohlenwasserstoffe, hat nun die theoretische Spekulation über die Bildung der Körper durchaus bestätigt. 2 Gr. des fraglichen Xylols, vier Tage lang am aufsteigenden Kühler mit ca. 100 Cc. verdünnter Salpetersäure gekocht, blieben gänzlich unverändert, ein Verhalten, das nach Fittig sehr charakteristisch für das Isoxylol ist. Mit Chromsäuremischung 12 Stunden lang gekocht, wurden 5 Gr. fast vollkommen oxydirt und die in sehr kleinen, nadelförmigen Krystallen anschliessende Säure besass alle Eigenschaften der Isophthalsäure, namentlich unterschied sich das Barytsalz hinsichtlich seiner Löslichkeit und seiner Krystallisirfähigkeit ganz wesentlich von dem der Terephthalsäure. Diese ist bekanntlich amorph und giebt ein nicht krystallisirbares sehr schwerlösliches Barytsalz.

5 Gr. des Cymols dagegen, mit verdünnter Salpetersäure in gleicher Weise behandelt, waren nach zwei Tagen oxydirt. Die mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säure zeigte, nachdem sie zur Entfernung etwaiger Nitroprodukte mit Zinn und Salzsäure behandelt war, den Schmelzpunkt von  $165^{\circ}$  und stimmte auch in ihrem übrigen Verhalten mit dem der Mesitylensäure überein. Mit einer Chromsäuremischung war die Oxydation von 5 Gr. Cymol schon nach 12 Stunden fast ganz beendet; die resultirende Säure scheint der grössten Menge nach Isophthalsäure zu sein, doch sind wir nicht gewiss, ob nicht daneben eine zweite Säure gebildet werde. Da Jacobsen<sup>1)</sup> erst kürzlich den Nachweis geführt hat, dass ein durch Synthese aus Aceton und Methyläthylketon erhaltenes Dimethyläthylbenzol mit verdünnter Salpetersäure Mesitylensäure giebt, so darf die Identität unseres Cymols mit dem von Jacobsen als erwiesen angesehen werden.

Ob es gelingen wird, die den übrigen Kohlenwasserstoffen entsprechenden intermediären Produkte, wenn auch in der noch unreinen Form, in welcher die des Xylols und Cymols in unseren Händen waren, zu isoliren, muss weiteren Versuchen überlassen bleiben. Das dem Toluol entsprechende Keton müsste als aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aceton, das dem Mesitylen — denn was Cahours als Cumol beschrieben, wird nichts Anderes gewesen sein — entsprechende Keton aus 3 Mol. Aceton entstanden, gedacht werden.

Es erscheint uns von einigem Interesse, die Synthese der intermediären Körper anzustreben, da die der Kohlenwasserstoffe zum Theil schon von Fittig und Jacobsen verwirklicht wurde, und wir haben uns deshalb zunächst diesem Forschungsgebiete zugewandt.

Berlin, im December 1876.

<sup>1)</sup> Jacobsen, diese Berichte VII, 1430.