

Ich bemerke noch, dass es mir unter ganz denselben Verhältnissen wie die beim Indigo eingehaltenen waren, nicht gelungen ist, die Dichte des Isatindampfes zu bestimmen, da dieser Körper nur unter totaler Zersetzung vergasbar ist.

Wiener Universitäts-Laboratorium, 25. Juni 1878.

**349. G. Krämer u. M. Grodzki: Ueber die Säuren des Holzessigs und den Zusammenhang derselben mit den sogenannten Holzölen.**  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Krämer.)

Am Schluss unseres in diesen Berichten IX, 1920 veröffentlichten Artikels über den rohen Holzgeist haben wir es als möglich hingestellt, dass man die dem Xylol und Cymol entsprechenden intermediären Körper durch Condensation von Aldehyd und Aceton bez. Methyläthylketon erhalten könne. Alle von uns in diesem Sinne angestellten Versuche, trotzdem sie nach jeder nur denkbaren Richtung variirt wurden, sind indess erfolglos geblieben und es ist uns nicht gelungen ein auch nur irgendwie mit den Eigenschaften der fraglichen Körper übereinstimmendes Produkt zu erzielen. Da wir die Frage auf diesem Wege ihrer Lösung nicht näher führen konnten und auch alle weiteren Bemühungen, die Natur der Zwischenkörper aufzuklären, scheiterten, so versuchten wir über die Muttersubstanzen, also die den Ketonen entsprechenden Säuren, ein klares Bild zu gewinnen.

Unsere ursprüngliche Meinung, dass es lediglich Säuren der gesättigten Reihen seien, die sich an der Bildung jener Körper betheiligen, war ja schon dadurch erschüttert worden, dass der von Claisen<sup>1)</sup> zuerst beschriebene Körper, der durchaus die Natur eines Ketons zeigte und dessen Analyse auf die Formel  $C_5H_8O$  hindeutete, offenbar als ein ungesättigtes Keton, etwa Methylallylketon aufzufassen war. Es lag daher nahe, auch ungesättigte Säuren in den Muttersubstanzen als vorhanden anzunehmen. Der Versuch hat diese Vermuthung in zufriedenstellender Weise bestätigt<sup>2)</sup>.

Auf die höher siedenden Säuren des Holzessigs lenkte unseres Wissens zuerst Anderson<sup>3)</sup> seine Aufmerksamkeit. Derselbe stellte fest, dass aus den einzelnen bis über  $160^0$  siedenden Fractionen durch partielles Ausfällen mittelst Silberlösung Salze zu erhalten waren, deren Zahlen mit Sicherheit die Gegenwart von Propionsäure und Butter-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1258.

<sup>2)</sup> Wir sehen hierbei von der schon von Pauli Ann. Chem. Pharm 87, 256 in dem Holzessig aufgefundenen Pyrogallussäure ab, deren Vorkommen uns mehr mit gewissen, von Prof. Hofmann mit so schönem Erfolg untersuchten Bestandtheilen des Buchenholztheeröls zusammenzuhängen scheint.

<sup>3)</sup> Chemical News XIV, 257.

säure, mit einiger Wahrscheinlichkeit auch der Valeriansäure ergaben. In reinem Zustande sind die Säuren nicht in seinen Händen gewesen und da seit der langen Zeit, die inzwischen verstrichen, über ihre eigentliche Natur von Anderson nichts weiter bekannt gegeben ist, so glaubten wir uns wohl berechtigt zur Aufklärung derselben etwas beizutragen.

Als Ausgangsmaterial dienten uns gewisse Laugen, welche in der hiesigen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum bei der Darstellung von essigsauerm Natron aus dem Holzessig resp. holzsauren Kalk als nicht mehr krystallisirfähig bei Seite gestellt werden. Auf geeignete Weise wird der grössere Theil des darin noch vorhandenen essigsaueren Natrons entfernt und die nun resultirenden Mutterlaugen geben auf Zusatz von Schwefelsäure ein Oel, welches das vortreffliche Material für die Gewinnung der unten beschriebenen Säuren vorstellt. Auf die umständlichen Operationen, hieraus die Körper von zum Theil sehr nahe liegenden Siedepunkten rein zu erhalten, näher einzugehen, wollen wir einer ausführlicheren Mittheilung an anderer Stelle vorbehalten. Auch werden wir dann wohl in der Lage sein, über die ungefähren Mengen, in welchen die einzelnen Säuren vorkommen, Aufschluss zu geben, was im Augenblick um deswegen nicht angängig ist, als das Rohmaterial — der holzsaure Kalk — in seiner Zusammensetzung ausserordentlich wechselt. Man wird daher nur nach Ablauf einer längeren Campagne bei übrigens gleichbleibender Aufbereitungsmethode Durchschnittszahlen zu geben im Stande sein und so diese Verschiedenheit in etwas ausgleichen können.

Das Ergebniss unserer Arbeit ist darin zusammenzufassen, dass wir in reinem Zustande und in namhaften Mengen folgende Säuren in Händen gehabt haben:

von den gesättigten, ausser Essigsäure,

Ameisensäure,	Buttersäure,
Propionsäure,	Valeriansäure;

von den ungesättigten:

Crotonsäure,	Angelikasäure,
--------------	----------------

letztere jedoch mit der Einschränkung, dass sie einstweilen nur in ihren Salzen als solche erkannt worden ist.

Die Ameisensäure begnügten wir uns als Kalksalz zu identificiren.

Die Propionsäure, welche inzwischen schon Handelsprodukt geworden ist, wurde in ihren verschiedenen Salzen, der Methyl- und Aethylverbindung mit den uns zugänglichen, auf andere Weise erhaltenen Propionaten verglichen und auch hier völlige Uebereinstimmung damit gefunden.

Die Buttersäure findet sich nur als normale Buttersäure vor und erwies sich selbst bei eingehender Prüfung als frei von jeder Spur der Isoverbindung. Zur Characteristik diene das Kalksalz,

welches in seiner, in der Kälte gesättigten Lösung die bekannte Eigenschaft in der Wärme auszukristallisiren besass.

Die Säure selbst zeigte beim Normalbarometerstand den Siedepunkt  $163.5^{\circ}$ , das Methylbutyrat  $102.5/103.5^{\circ}$ , das Aethylbutyrat  $119/120^{\circ}$  und das Isoamylbutyrat  $176/178^{\circ}$ , also befriedigende Uebereinstimmung mit den darüber schon gemachten Angaben.

Eingehender haben wir die Valeriansäure studirt, weil sie ebenfalls in der normalen Modifikation vorkommt und als solche das grösste Interesse verdient, da sie bei ähnlichen Spaltungsprocessen <sup>1)</sup> noch nicht beobachtet wurde.

Um uns zunächst davon zu überzeugen, dass in dem Säuregemisch ausser der normalen keine andere Valeriansäure enthalten ist, haben wir eine dem Siedepunkt der Isosäure entsprechende Fraction in das Silbersalz und die Aethylverbindung übergeführt.

Das Silbersalz ergab bei der Verbrennung 53.59 Ag, während Buttersäure 55.38 und Valeriansäure 51.67 ergeben würde und die Dampfdichte des Aethers führte zu einer ähnlichen in der Mitte liegenden Zahl 60.95 (Butteräther 58.0, Valerianäther 65.0), also kein Zweifel, dass wir es in der untersuchten Fraction nur mit einem Gemisch zu thun hatten.

Die aus der richtig siedenden Fraction mittelst des Kalksalzes abgeschiedene Valeriansäure zeigte bis auf einen geringen Wassergehalt alle Kriterien der Reinheit.

Ein Silbersalz der Säure ergab

Gefunden	Berechnet
51.70	51.67.

Dieselbe Säure in 3 Portionen ausgefällt ergab

I.	II.	III.
51.66	51.91	51.95.

Wir wollen hierbei bemerken, dass die Silbersalze nur über Schwefelsäure getrocknet wurden, da beim Trocknen bei erhöhter Temperatur ein wenn auch kleiner, so doch merklicher Verlust an Säure stattfand. Auf die leichte Bildung basischer Salze ist übrigens schon von Lieben aufmerksam gemacht worden.

Von dem Kalksalz, welches zum Unterschied von dem mit  $5\text{H}_2\text{O}$  krystallisirenden isovaleriansauren Kalk mit nur  $1\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt wurde der Wasser- und Kalkgehalt bestimmt.

	Gefunden	Berechnet
$\text{H}_2\text{O}$	7.11	6.92
$\text{CaO}$	21.42	21.54.

Die so charakteristische Eigenschaft der Lösung des buttersauren Kalks wiederholt sich bei der des normalvaleriansauren Kalk in noch

<sup>1)</sup> Die von Erlenmeyer kürzlich bewirkte Rückführung der normalen Capronsäure in die normale Valeriansäure dürfte hier nicht hergehören.

erhöhtem Maasse; auch den kleinen Unterschied, den Lieben erwähnt, dass bei dem Wiedererkalten der Lösung ein Theil des valeriansauren Kalks wegen stattgehabter Bildung von basischem Salz nicht wieder in Lösung geht, fanden wir bestätigt.

Der Siedepunkt unserer Valeriansäure, von der wir etwa 500 g unter Händen hatten konnte leider eines geringen Wassergehalts wegen nicht scharf beobachtet werden, jedenfalls ging die grösste Menge bei 183—185° über. Das Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid verbesserte daran leider nichts, im Gegentheil enthielt nunmehr die Säure eine kleine Menge eines in Ammoniak nicht löslichen Oels, wahrscheinlich das Produkt der Einwirkung der in dem Anhydrid nie fehlenden phosphorigen Säure auf die Fettsäure. Bei der sofort wieder eingeleiteten Darstellung grösserer Quantitäten, hoffen wir den von Lieben angegebenen Siedepunkt von 184—185° verificiren respective noch genauer feststellen zu können.

In den über 185° hinaus übergehenden Antheilen des ursprünglichen Säuregemisches sind wohl noch gewisse Mengen Capronsäure vorhanden, ja nach dem Siedepunkt zu urtheilen dürften sogar Säuren der 7. und 8. Reihe nachzuweisen sein, auf eine Trennung oder gar Reindarstellung haben wir indessen wegen der geringen Mengen und der mit höherem Kohlenstoffgehalt auch zunehmenden Schwierigkeiten verzichten müssen.

Die von uns gefundene feste Crotonsäure von der wir bei dieser Arbeit mehrere Kilo rein dargestellt haben, findet sich ursprünglich nicht ausschliesslich als solche in dem Säuregemisch vor. Wie es der anfängliche Siedepunkt der Säure und des daraus erhaltenen Aethers bekundet ist neben der festen Crotonsäure auch noch die bei 172° siedende Isocrotonsäure zugegen. Nach den Angaben von Fittig und Alberti<sup>1)</sup> sowie von Hemilian<sup>1)</sup>, geht die letztere beim längeren Erhitzen nach und nach in die feste Modification über und es mussten somit alle Bemühungen, die Isosäure in reinem Zustande zu erhalten als aussichtslos aufgegeben werden.

Die Aethylverbindung dagegen scheint stabil zu sein und sind unsere augenblicklichen Bemühungen darauf gerichtet, diese wenigstens in reinem Zustande in die Hände zu bekommen. Der gefundene Schmelzpunkt und Siedepunkt der Crotonsäure stimmt mit den darüber bekannten Angaben; die Aethylverbindung, welche wie es scheint bis jetzt noch nicht näher untersucht ist, siedete bei 142—143°.

Eine Silberbestimmung der Säure ergab:

Gefunden		Berechnet
55.89	55.87	55.95.

Das Vorkommen der beiden Crotonsäuren ist leicht erklärlich, wenn man sie sich als durch Abspaltung von 2H aus der normalen

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1194: Ann. Chem. Pharm. 174, 329.

Buttersäure entstanden denkt, welche Annahme wohl manches Wahrscheinliche hat. Es wäre dann die aus der normalen Buttersäure  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$  zunächst entstehende labile Isocrotonsäure  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COOH}$  gleichsam als der Uebergang zu der stabilen Crotonensäure  $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH} \text{=} \text{CH} \text{---} \text{COOH}$  anzusehen. Aus diesem Grunde würde dann auch das Auftreten der ebenso zusammengesetzten Methacrylsäure  $\text{CH}_2 \text{=} \text{C}(\text{CH}_3) \text{---} \text{COOH}$  ausgeschlossen sein, wovon sich in der That keine Spur nachweisen lässt.

Für die Gegenwart der Angelikasäure sprechen bis jetzt nur die aus den Salzen erhaltenen Zahlen. Das gut krystallisirende Kalksalz fanden wir wie das schon bekannte angelikasaure Salz zusammengesetzt:

		Berechnet für	
$\text{H}_2\text{O}$	13.26	$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{Ca}$	13.15
$\text{CaO}$	20.71	+ $2\text{H}_2\text{O}$	20.44.

Die aus dem Kalksalz abgeschiedene freie Säure ergab mit Silberlösung partiell ausgefällt

I.	II.	III.	Berechnet
51.89	51.68	51.63	52.17

also für ihre Einheitlichkeit nicht gerade ungünstig sprechende Zahlen. In ihrem übrigen Verhalten weicht sie aber bedeutend von den 2 bekannten Angelikasäuren ab. Während diese beiden Säuren fest sind die eine bei  $45^\circ$ , die Methylcrotonsäure bei  $62^\circ$  schmilzt, bleibt die Unsrige flüssig. Es hat nun zwar Fittig<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, dass bei dem durch Erhitzen erfolgenden Uebergang der niedrig schmelzenden in die höher schmelzende Säure ein Stadium eintritt, wo die Säure flüssig bleibt, doch konnten wir diese Thatsache in unserem Fall nicht weiter verwerthen. Selbst ein tagelanges Erhitzen führt die Säure nicht in die feste Modifikation über. Auch bei dem Behandeln mit Brom ist ein bemerkbarer Unterschied wahr zu nehmen. Während die Angelikasäure mit 1 Mol. Brom eine feste krystallisirbare Bibromverbindung giebt, blieb unsere Säure mit derselben Menge Brom flüssig. Gegen Alkali verhält sich dagegen unsere Bromverbindung genau wie die Bibromangelikasäure d. h. sie spaltet Kohlensäure ab und hinterlässt ein Oel, welches allem Anschein nach mit dem Crotonylbromid identisch ist.

Obwohl wir diese abweichenden Eigenschaften mehr auf kleine in unserer Säure noch vorhandene Verunreinigungen, als auf eine individuelle Verschiedenheit schieben, so wollen wir doch nicht unerwähnt lassen, dass mit Zugrundelegung der anlässlich der Bildung der Crotonsäure stattgehabten Betrachtung die Bildung einer dritten Angelikasäure die in ihren Eigenschaften mit der Isocrotonsäure übereinstimmen würde, wohl möglich ist. Aus der normalen Valeriansäure kann durch Ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1196.

spaltung von  $2\text{HCH}_2 = \text{CH} \dots \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$  entstehen, doch müsste diese Säure dieselbe Neigung, eine Säure mit  $\text{CH}_3$ -Gruppe zu bilden zeigen, also in eine der beiden festen Säuren übergehen, was wir bis jetzt jedoch nicht wahrzunehmen vermochten. Der Siedepunkt der Säure, sowie der Aethylverbindung stimmt übrigens mit dem der Methylcrotonsäure und ihres Aethers überein.

Die Isolirung von Säuren der höheren Reihen ist aus ähnlichen Gründen wie sie bei den Fettsäuren galten, unterblieben, denn auch hier wiederum sind merkliche Mengen höher siedender Produkte anzutreffen.

Der uns gelungene Nachweis von der Entstehung normaler Säuren und der zugehörigen ungesättigten Abkömmlinge bei dem complexen Process der Spaltung des Cellulosemolekuls durch trockene Destillation ist in mehr als einer Beziehung interessant. Während bei der Buttersäuregährung nur die Fettsäuren mit paaren Kohlenstoffatomen entstehen <sup>1)</sup>, also die Valeriansäure ebenso wie die Propionsäure ausgeschlossen ist, treten hier Fettsäuren sowohl mit paaren als unpaaren Kohlenstoffatomen auf, genau so wie dies bei der Alkoholgährung geschieht, wo aber die diesen höheren Säuren entsprechenden Alkohole nicht der normalen, sondern der Isoreihe angehören.

Von demselben Cellulose- resp. Zuckermolekul ausgehend sind wir somit im Stande, durch geeignete Eingriffe drei ganz verschiedene Spaltungen zu bewirken:

1) Durch Alkoholgährung. Neben Aethyl- und Propylalkohol Isobutyl- und Isoamylalkohol d. h. also Alkohole mit paaren und unpaaren Kohlenstoffatomen.

2) Durch Buttersäuregährung. Neben Essigsäure normale Buttersäure und normale Capronsäure, also Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen.

3) Durch trockne Destillation. Neben Essigsäure und Propionsäure normale Buttersäure und normale Valeriansäure, also Säuren mit paaren und unpaaren Kohlenstoffatomen.

Die Lösung der uns eigentlich beschäftigenden Frage wird durch die Thatsache, dass neben den gesättigten Säuren auch ungesättigte Säuren in dem Holzessig vorkommen, also auch voraussichtlich an der Bildung der mit dem Namen „Holzöle“ bezeichneten Körper theilnehmen, leider nicht vereinfacht. Nunmehr sind neben den Ketonen der Fettreihe Ketone der Oelsäurereihe, sowie gemischte Ketone beider Reihen denkbar, die ihrerseits wiederum durch Condensation zu com-

<sup>1)</sup> Grillone, Ann. Chem. Pharm. 165, 27. — Für die vorzugsweise Bildung der Säuren mit paaren Kohlenstoffatomen sprechen auch solche Arbeiten wie die von Hoppe-Seyler, Zeitschrift f. physiol. Chem. II, 15 und von Emil Herter, diese Berichte XI, 1167.

plexeren Verbindungen vorschreiten können. Es sind somit eine fast unbegrenzte Zahl von Körpern mit naheliegenden Siedepunkten als in den Holzölen vorhanden anzunehmen und die absolute Erfolglosigkeit unserer Trennungsversuche durch fraktionirte Destillation ist daher wohl begreiflich. Einzelne der Körper wie beispielsweise das oben genannte Methylallylketon, haben wir synthetisch darzustellen versucht und werden seiner Zeit über die etwaige Identität mit dem in den Holzölen vorkommenden ähnlich zusammengesetzten Körper berichten.

Schliesslich sei es noch an dieser Stelle erlaubt, das in dem Jahresbericht für Chemie Jahrgang 1876 über unsere frühere Arbeit erschienene Referat zu berichtigen. Er lautet nämlich wörtlich:

„Krämer und Grodzki haben gezeigt, dass im rohen Holzgeist Ketone vorhanden sind, welche durch Condensation mittelst Chlorzink unter Mitwirkung von Aldehyd Xylol und Cymol (Dimethyläthylbenzol) liefern.“

Wir dagegen haben angegeben, dass aus den sogenannten Holzölen mittelst Chlorzink ohne Mitwirkung von Aldehyd Isoxylool und Dimethyläthylbenzol erhalten werden und haben dann weiter die Vermuthung ausgesprochen, dass man vielleicht zu ähnlichen Körpern durch Condensation von Aldehyd und Aceton resp. Methyläthylketon gelangen würde. Unsere Versuche haben nun diese Vermuthung nicht allein nicht bestätigt, sondern die neu gefundenen Thatsachen lassen für dieselbe kaum noch Raum, obwohl sie andererseits die Hoffnung erwecken, nunmehr auf einem anderen Wege zu dem angestrebten Ziel zu gelangen.

Leider ist unsere Zeit für derlei Arbeiten zu beschränkt, als dass wir einen schnellen Abschluss derselben in Aussicht stellen könnten, wir wollen deshalb auf die ausschliessliche Bearbeitung dieses Themas hiermit verzichten. Die nunmehr leichte Zugänglichkeit der Crotonsäure würden wir allerdings gern noch selbst zu einigen naheliegenden Reaktionen z. B. zur Darstellung des Crotonylcrotonäthers und der nach der Perkins'schen Reaktion zu erwartenden jedenfalls recht interessanten Säure ausbeuten.

Berlin, den 20. Juni 1878.

---