

Abänderungen dieser Methode verbesserten die Ausbeute bedeutend. Beim Vermischen des Phosphorpentachlorids mit der Schleimsäure wurde jenes mit Benzol vermischt; das Operiren wird daher sehr erleichtert und die Reaction geht beim Erhitzen regelmässiger vor sich.

Ebenso wurde zur Reduction der Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam diese nicht in heisser Natronlauge gelöst<sup>1)</sup>, wobei leicht eine Umlagerung stattfindet, sondern die Säure wurde fein zerrieben mit wenig Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und nun allmählich eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat zugegeben, bis Alles gelöst war. Die gewonnene Dihydromuconsäure zeigte den angegebenen Schmp. 195°.

Das daraus dargestellte Calciumsalz wurde aus Verbrennungsröhren, deren eines Ende zu einer nach unten gerichteten Verlängerung ausgezogen waren, auf dem Verbrennungsofen unter Durchleiten von Kohlensäure, langsam erhitzt. Der erste Theil des Destillats bildete ein klares, mit Wasser gemischtes Oel, das stark und angenehm ketonartig roch; der letzte Theil war grünlich gefärbt und roch brenzlich. Das Keton, das ich bis jetzt nur in ganz kleinen Mengen gewonnen habe, gab ein ölförmiges Oxim; das Chlorhydrat desselben habe ich auch nur als ein Oel bekommen, und durch Wiedergewinnung des Oxims daraus blieb dieses noch immer ölförmig. Das Keton sowie das Oxim addiren Brom energisch.

---

### 291. **Emilius Looft: Neue Holzölbestandtheile.**

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium Leipzig.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Im Anschluss an meine in den Ann. d. Chem. 275, 366 veröffentlichten Abhandlung über die Bestandtheile der rohen Holzöle möchte ich hier über einige weitere Resultate meiner fortgesetzten Untersuchungen kurz berichten.

#### Methylpyridin und Dimethylpyridin.

Nachdem ich das Pyridin selbst in den um 115° siedenden Fractionen der Holzöle aufgefunden hatte, habe ich auch sämtliche höher siedenden Fractionen auf Pyridinbasen geprüft. Zu diesem Zwecke wurden die Rohöle mit einer gesättigten Oxalsäurelösung sorgfältig ausgeschüttelt; als es sich indessen später ergab, dass die Öele selbst organische Säuren enthielten, die dabei einen Theil der Pyridinbasen zurückhielten, bin ich wieder zum Ausschütteln mit ver-

---

<sup>1)</sup> Rupe, a. a. O.

dünnter Schwefelsäure zurückgegangen, um so viel mehr, als dieselbe keinen störenden Einfluss auf die Oele zu haben scheint.

Die saure wässrige Lösung wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und danach die Pyridinbasen mittels Aetzkali wieder frei gemacht.

Nach wiederholten fractionirten Destillationen, die aus Kolben mit Hempel'schem Siederrohr vorgenommen wurden, gingen die Basen zwischen 140 bis 165° über, mit zwei überwiegenden Hauptfractionen, die eine bei 140—142°, die andere bei 155—158° siedend.

Beide Fractionen erwiesen sich stickstoffhaltig und lösten sich völlig in wässrigen Mineralsäuren.

Die Analyse der Fraction 140—142° gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_7N$ .

Procente: C 77.42, H 7.53, N 15.05.

Gef. » » 77.32, » 7.97, » 15.22.

Sowohl die Analyse als auch der Siedepunkt lassen somit die Basis als  $\beta$ -Methylpyridin<sup>1)</sup> erkennen.

Für die zweite Hauptfraction: 155—158° wurde durch die Analyse gefunden:

Analyse: Ber. für  $C_7H_9N$ .

Procente: C 78.50, H 8.41, N 13.08.

Gef. » » 77.94, » 8.51, » 13.51.

Obleich die Analyse mithin keine scharf auf Dimethylpyridin stimmenden Zahlen gab, so ist aus dem Siedepunkt der Fraction zu schliessen, dass sie jedenfalls hauptsächlich aus Dimethylpyridin<sup>2)</sup> besteht.

In wieweit in den zwischenliegenden Fractionen noch andere isomere methylirte Pyridine vorhanden sind, müssen spätere Untersuchungen lehren.

#### Butylalkohol.

Wie in meiner früheren Abhandlung angegeben, hatte ich nach Entfernen der Pyridinbasen eine um 114° siedende, nach Isoamylalkohol riechende Flüssigkeit erhalten, welche mit Essigsäureanhydrid energisch reagierte und Brom addierte.

Als ich durch fractionirte Destillation daraus keine reine Substanz erhalten konnte, es sich aber dabei zeigte, dass der ungesättigte Charakter offenbar nur von beigemengtem Allylalkohol herrührte, habe ich zur Oxydation der ungesättigten Verbindung das Oel in der Kälte mit Kaliumpermanganat behandelt.

<sup>1)</sup> Nach Hesekei, diese Berichte 18, 3091 und nach Bachia, diese Berichte 21, 293 bei 140—142°.

<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Lutidin 154—156.5°, 2,4-Lutidin 157° nach Beilstein.

Die Substanz wurde in Wasser suspendirt und unter Umschütteln mit einer vierprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis eben die rothe Farbe derselben nicht momentan verschwand. Der ausgeschiedene Braunstein wurde abgesaugt und das Filtrat, worin viel Kohlensäure nachweisbar war, mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers ging der Rückstand, der sich jetzt frei von allen ungesättigten Verbindungen zeigte, bei erneuter Destillation bei 105—115° über.

Die Mengen davon waren indessen zu klein geworden, dass ich keine Fraction von constantem Siedepunkte erhalten konnte. Das Oel zeigte alkoholischen Charakter, hatte einen fuseligen Geruch und verband sich unter starker Erwärmung mit Essigsäureanhydrid zu einem fruchtartig riechenden Ester.

Eine Verbrennung von dem bei 115° siedenden Theil lieferte die folgenden Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}O$ .

Procente: C 64.87, H 13.51.

Gef. » » 66.86, » 12.56.

Es kann hiernach kaum zweifelhaft sein, dass der Körper vorwiegend ein Butylalkohol ist, und zwar wahrscheinlich Isobutylalkohol.

Die etwas abweichenden Analysenresultate dürfen wohl von einer gewissen Menge noch beigemengtem Isoamylalkohol herrühren.

#### Pimelinketon (Cyclohexanon).

Nachdem aus den zwischen 150—160° siedenden Holzölen alle Pyridinbasen und ebenfalls, durch Ausschütteln mit Barytwasser, alle organischen Säuren entfernt waren, wurden die Oele zur Gewinnung des Methylketopentamethenylens (Methylcyclopentenons)<sup>1)</sup> zunächst mit einer ungenügenden Menge Natriumbisulfit ausgeschüttelt. Aus dem Reactionsproduct wurden alle noch ungelösten Oele mit Wasserdampf überdestillirt, wodurch die zum Theil schon ausgeschiedene Pimelinketonbisulfitverbindung wieder gespalten und das Keton mit übergetrieben wird. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und die so gewonnenen rückständigen Oele aufs Neue mit Natriumbisulfit behandelt.

Wenn man bei der ersten Behandlung zu wenig Natriumbisulfit angewandt hat und so der grösste Theil des Methylcyclopentenons entfernt ist, dann geben die Oele jetzt mit Natriumbisulfit eine feste krystalinische Abscheidung. Dieselbe wurde von der wässrigen Lösung und den nicht mit Natriumbisulfit reagirenden Oelen von der Wasserluftpumpe scharf abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen, ge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 373.

trocknet und in eine warm gesättigte Lösung von Soda, welche sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befand, eingetragen.

Dabei schied sich ein noch immer ziemlich dunkel gefärbtes Oel aus, welches nach dem Trocknen mit Calciumchlorid zwischen 150 und 156° kochte.

Dasselbe wurde deshalb noch einmal mit einer conc. Lösung von Natriumbisulfid geschüttelt. Unter bedeutender Erwärmung erstarrte dabei die ganze Masse zu einer krystallinischen Ausscheidung von schneeweissen, schimmernden Blättchen, die wieder gereinigt, getrocknet und mit Natriumcarbonat gespalten wurden.

Es schied sich dabei ein völlig farbloses, leicht bewegliches, angenehm pfefferminzartig riechendes Liquidum ab, das mit  $\text{Ca Cl}_2$  getrocknet, jetzt ganz constant bei 153° übergang.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ .

Procente: C 73.47, H 10.20.

Gef. » » 73.45, 73.21, » 10.48, 10.49.

Um näheren Aufschluss über die Constitution des Ketons zu bekommen, wurde es mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 oxydirt. Die Oxydation erfolgte mit grosser Heftigkeit und wurde daher nach dem von Hentzschel und Wislicenus<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Schon beim Erkalten des Oxydationsgemisches schied sich eine in glänzenden Blättern krystallisirende Säure aus, die bei 148—149°, also genau wie die Adipinsäure schmolz. Bei der Verbrennung ergab die Säure ebenfalls die Zusammensetzung der Adipinsäure:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Procente: C 49.32, H 6.85.

Gef. » » 49.39, » 7.08.

Die Ausbeute an Adipinsäure war nahezu eine quantitative und keine anderen Säuren konnten nachgewiesen werden.

Das Keton zeigt sich somit in allen seinen Verhältnissen mit dem zuerst von H. Meyer<sup>2)</sup>, später auch von A. v. Baeyer<sup>3)</sup> aufgefundenen Pimelinketon (Cyclohexanon) identisch.

Das Pimelinketon addirt anscheinend Brom; dass es indessen trotzdem keine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome enthält, beweist das Oxydationsproduct<sup>4)</sup> sowie auch sein optisches Verhalten. Da keine der physikalischen Constanten des Pimelinketons von den früheren Verfassern angegeben sind, theile ich die von mir gefundenen mit. Der Brechungscoefficient wurde bei 24° für Natriumlicht zu 1.4430, die Dichte bei derselben Temperatur zu 0.9416 ermittelt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 315.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 275, 361.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 231. <sup>4)</sup> Wislicenus, Ann. d. Chem. 275, 310.

Daraus berechnet sich das Molecularbrechungsvermögen nach der Lorentz'schen Formel zu 27.58. Aus den Conrady'schen Werthen für die Atomrefractionen der Elemente ergibt sich für eine geschlossene gesättigte Kette das Molecularbrechungsvermögen zu 27.803.

#### Höhere Alkohole und Ketone.

Nachdem in dem oberhalb 140° siedenden Antheile der Holzöle die oben erwähnten Bestandtheile vollständig entfernt waren, hinterblieb immer noch ein Oel, dass nicht mehr mit Natriumbisulfid reagirte.

Dies Oel wurde mit freiem Phenylhydrazin versetzt, einige Tage stehen gelassen und darauf mit Wasserdampf abgeblasen. Es ging dabei ein bedeutender Theil alkoholischer Oele über, die nach dem Ausschütteln mit Aether, Trocknen und Abdampfen des Aethers innerhalb 140—175° siedeten.

Fractionen mit constanten Siedepunkten konnte ich daraus nicht erhalten.

Die Oele wurden deshalb mit Acetylchlorid, womit alle Fractionen reagirten, behandelt, und die erhaltenen Ester fractionirt. Ich habe dabei nur eine Fraction mit verhältnissmässig constantem Siedepunkte (172—175°) erhalten, die analysirt wurde:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_2$ .

Procencte: C 71.41, H 9.53.

Gef. » » 70.94, » 9.28.

Dem ursprünglichen Alkohol sollte somit die Formel  $C_8H_{14}O$  zukommen.

Die nach dem Entfernen der Alkohole zurückbleibenden phenylhydrazinhaltigen Oele wurden mit überschüssiger Salzsäure versetzt und aufs Neue mit Wasserdampf abgeblasen. Es ging dabei ein eigenthümlich riechender, ungesättigter Körper über, der wahrscheinlich wieder ein Gemisch verschiedener Ketone ist.

Er siedete zwischen 160—175° und die Analysen ergaben die folgenden Resultate:

Fraction 162—163° gef. Proc.: C 73.13, H 9.71,

» 168—169° » » » 73.10, » 8.91,

Zahlen, welche nicht zu einer einfachen Formel führen.

Die Untersuchung dieser höher siedenden Antheile der Holzöle soll indessen fortgeführt werden.