

beobachten ließ. Das System: Pikrinsäure — *o*-Brom-anilin nahm hierbei karminrote Farbe an, die aber bei Zimmertemperatur langsam, bei 65° augenblicklich in Gelb übergang. Ebenso ließ das Übergießen des Systems mit Dämpfen von Äther, Aceton, Essigester usw. den Umwandlungsvorgang momentan verlaufen, welcher Vorgang nicht rückgängig gemacht werden kann. Ganz analog erhält man beim Verreiben des Systems: Trinitrobenzol — *o*-Brom-anilin zunächst einen roten Körper, der ebenfalls im Laufe der Zeit, schneller bei erhöhter Temperatur in den stabilen hellorangefarbenen übergeht. Auch hier bewirken Dämpfe von Äther, Aceton u. dgl. eine große Beschleunigung des Umlagerungsvorganges. Nach Wegnahme der Dämpfe tritt aber die karmoisinrote Farbe wieder auf. Das einmal auf 60° erhitzte System nimmt die rote Farbe nicht wider an.

Beschreibung der Versuche.

Die Verbindungen der Pikrinsäure mit substituierten Anilinen wurden hergestellt, indem die Komponenten, in äquimolekularen Mengen in siedendem Alkohol gelöst, zusammengegeben, eingeengt und abgekühlt wurden. Aus der heiß gesättigten Lösung wurden die Verbindungen unter Rühren bei rascher Abkühlung als feines Krystallmehl abgeschieden, abgesaugt und je nach Empfindlichkeit und Höhe des Schmelzpunkts bei 70—100° getrocknet. Als Analysemethoden kamen zur Anwendung: Bestimmung der Pikrinsäure als Ammoniumpikrat oder als Acridinpikrat, nach Anschütz, Halogen-Bestimmung nach Carius und die thermische Analyse.

1. *o*-Brom-anilin-Pikrinsäure, Umwändl.-Pkt. 95°, Schmp. 128.5°.
 2. *m*-Brom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 180°.
 3. *p*-Brom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 180°.
 4. *o*-Chlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 134°.
 5. *m*-Chlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 177°.
 6. *p*-Chlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 178°.
 7. 2.4-Dichlor-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 106°.
 8. 2.4-Dibrom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 124°.
 9. 2.6-Dibrom-anilin-Pikrinsäure, Schmp. 123—124°.
- Die rot erstarrte Masse schmilzt bereits bei 95°.

10. 2.4.6-Tribrom-anilin-Pikrinsäure: Keine Verbindung, kein Maximum der Schmelzpunktskurve, Schmelze jedoch rot bis orangestichig rot, erstarrt bei raschem Abkühlen zu orangefarbenem Produkt, das sich beim Erhitzen entfärbt.

Zur weiteren Verfolgung der obenbeschriebenen Erscheinungen habe ich umfassendere Untersuchungen bereits begonnen. Als Teil einer größeren Arbeit sei Obiges vorläufig mitgeteilt.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im August 1924.

310. Hans Pringsheim und Adolf Gorgas: Über Bestandteile des Holzgeist-Öles (II.)¹⁾.

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

(Eingegangen am 4. August 1924.)

In der ersten Mitteilung behandelten wir diejenigen Bestandteile des Holzgeist-Leichtöles, die mit NaHSO₃-Lösung krystallinische Additionsverbindungen bilden. Inzwischen haben wir den von Bisulfit unangegriffenen Teil dieses Öles, der zwischen 90—130° siedet und etwa 40% des Gesamtöles ausmacht, in vier Körper zerlegt, die seine ausschließlichen Bestandteile darstellen dürften.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 56, 2034 [1923].

Durch Destillation des mit Natriumsulfat getrockneten Öles unter Verwendung eines Ladenburgschen Aufsatzes isolierten wir zuerst eine Substanz vom Sdp. 97° der Zusammensetzung und Molekulargröße C_4H_8O . Nach der beim zweiten Körper zu beschreibenden Methode wiesen wir die Abwesenheit von Carbonylgruppen in ihm nach, während sich eine doppelte Bindung durch Rücktitration des nicht-angelagerten Broms unter gleichzeitiger Bestimmung des substituierten Broms nach Zusatz von Jodat nach der Methode von Mc Ilhney²⁾ nachweisen ließ. Um die Art der Kohlenstoffkette zu bestimmen, wurden zwei Atome Wasserstoff katalytisch nach Sabatier bei 115° angelagert und so ein gesättigter Alkohol erhalten. Da die Siedepunkte der ungesättigten normalen Butylalkohole nicht mit unserem ursprünglichen Körper übereinstimmten, kam für den hydrierten Körper vornehmlich der sek. Butylalkohol in Frage; dieser läßt sich nach der Angabe von Lieben³⁾ durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 in das Methyl-äthyl-keton überführen. Diese Methode, auf unseren hydrierten Alkohol zur Anwendung gebracht, lieferte in der Tat ein Öl vom Sdp. $80-81^{\circ}$, dessen Übereinstimmung mit dem Methyl-äthyl-keton sich durch Überführung in das Semicarbazon bestätigen ließ. Die Kohlenstoffkette ist eine Gerade, die Lage des Hydroxyls die des sek. Butylalkohols. Die wahrscheinlichste Lage der doppelten Bindung war zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom; wir bestätigten sie durch Oxydation des ungesättigten Alkohols mit $KMnO_4$ in 70-proz. Aceton-Lösung, wobei unser Körper über die Stufe der Milchsäure hinweg bis zu Brenztraubensäure oxydiert wurde, die wir in Gestalt ihres Phenylhydrazons charakterisierten. Dem ungesättigten Alkohol kommt also die Formel $CH_3.CH(OH).CH:CH_2$ zu. Daraufhin fanden wir, daß das γ -Oxy- α -buten (Methyl-vinyl-carbinol) vom selben Siedepunkt durch Synthese von Wohl⁴⁾ aus Acrolein und Methyl-magnesiumjodid erhalten worden ist.

Weiter isolierten wir durch Destillation ein Keton vom Sdp. 103° und der Zusammensetzung $C_5H_{10}O$. Schon die mangelnde Reaktionsfähigkeit mit Bisulfit ließ voraussetzen, daß es sich nicht wieder um Methyl-propyl-keton handelte; auch war der Schmelzpunkt des Semicarbazons um 31° höher als der des analogen Kondensationsproduktes des genannten Körpers. Er war identisch mit dem des Semicarbazons des Diäthylketons⁵⁾. Da jedoch im technischen Methyl-propyl-keton, das allerdings aus Acetonöl stammt, kein Diäthyl-keton nachgewiesen werden konnte, wandten wir der Bestimmung dieses Körpers im Holzgeistöl unsere besondere Aufmerksamkeit zu. Schon früher war gefunden worden, daß sich die Unterscheidung von Methyl-propyl-keton und Diäthylketon, zweier Körper von gleichem Siedepunkt, gleichem Siedepunkt ihres Oxims und Gleichheit verschiedener anderer Konstanten, wie z. B. des Brechungsindex, durch die verschiedene Schnelligkeit ihrer Oximierbarkeit leicht bewerkstelligen läßt. Man bringt $1/100$ -Normallösungen des Öles in 50-proz. Alkohol mit einem Überschuß

²⁾ Am. **21**, 1087 [1899]; H. Meyer, Lehrbuch der organ.-chem. Methodik, 4. Aufl. [1922], S. 1126.

³⁾ Lieben, A. **150**, 118 [1869]. ⁴⁾ Wohl und Losanitsch, B. **41**, 3621 [1908].

⁵⁾ Hr. W. Krönig hat mich dankenswerterweise darauf aufmerksam gemacht, daß der Schmelzpunkt des *p*-Nitrophenyl-hydrazons des Methyl-propyl-ketons bei ausreichendem Umkrystallisieren entsprechend der Angabe von Dakin, Am. **44**, 46 [1910], sich auf $116-117^{\circ}$ steigern läßt, was durch Nachprüfung bestätigt wurde.

von freier Hydroxylamin-Lösung gleicher Konzentration zusammen und läßt gleichzeitig mit Vergleichslösungen von reinem Methyl-propyl- und Diäthylketon bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nimmt man nach 20, 40 und 60 Min. Proben und titriert nach Übersättigung mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat-Lösung zurück, so beobachtet man, daß das Methyl-propylketon wesentlich schneller oximiert wird als das Diäthylketon. Bei analoger Schnelligkeit der Oximierung kann nachgewiesen werden, ob es sich um reines Methylpropyl- oder Diäthylketon handelt. Im Falle von Gemischen ließe sich das Mischungsverhältnis durch den Vergleich der Oximierungsgeschwindigkeit mit empirisch zusammengemischten Ketonen ermitteln. Die Methode dürfte gut für analoge Fälle anwendbar sein und zur Unterscheidung verschiedener Ketone oder Aldehyde dienen können. Mit ihrer Hilfe stellten wir nochmals fest, daß das Methyl-propylketon, welches wir uns selbst aus Acetonöl isolierten, frei von Diäthylketon war.

Weiteres Fraktionieren führte nicht zur Isolierung neuer Körper. Wir bestimmten deshalb in der oberhalb von 103° siedenden Fraktion, die sicher frei von dem vorgenannten ungesättigten Alkohol war, den Carbonylgehalt. Zu diesem Zwecke verwandten wir die eben beschriebene Titrationmethode und titrierten nach 24 Stdn. zurück, nachdem wir festgestellt hatten, daß dann 100-proz. Oximierung eingetreten ist. Auf dieser Grundlage oximierten wir unser Öl durch Schütteln mit 2 Mol. wäßriger freier Hydroxylamin-Lösung (in einem Überschuß von 1 Mol. NaOH). Nach dem Ausäthern destillierten wir das unangegriffene Öl bis zu einem Sdp. von 130° vom Oxim ab, das seinerseits bei der Vakuum-Destillation den Siedepunkt des Diäthylketons zeigte.

Das unangegriffene Öl siedete zwischen 108° und 130° . Durch fraktionierte Destillation gewannen wir zuerst einen Körper vom Sdp. 108° und der annähernden Zusammensetzung $C_6H_{12}O$, worin weder eine Carbonylgruppe noch eine doppelte Bindung enthalten war. Nach der Analyse konnte es sich nur um einen Körper mit einem O-Atom in einem Ringe handeln. Am wahrscheinlichsten war die Annahme des α, α' -Dimethyl-tetrahydro-furans, welches mit Ferrocyanwasserstoffsäure aus wäßriger Suspension durch Schütteln als Oxoniumsalz ausgefällt werden kann⁶⁾. Diese Reaktion ließ sich mit unserem Körper ausführen und das Ferrocyanat von der richtigen Zusammensetzung gewinnen. Das daraus mit Ätzkalk-Lösung in Freiheit gesetzte α, α' -Dimethyl-tetrahydro-furan zeigte jetzt den richtigen Sdp. 93° und seinen entsprechenden Pfefferminzgeruch. Da unser Körper fernerhin die charakteristische Blaufärbung des Dimethyl-tetrahydro-furans mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 gab, da es sich zum Schluß durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 100° in β -Hexyljodid⁷⁾ vom richtigen Sdp. 165° überführen ließ, so war dieser Bestandteil des Holzgeist-Öles als α, α' -Dimethyl-tetrahydro-furan erwiesen.

Bei weiterem Fraktionieren gewannen wir einen Körper vom Sdp. 128° und der Zusammensetzung $C_7H_{12}O$. Die Bestimmung des Carbonylgehaltes und der doppelten Bindung lieferte ungenaue Werte, was wir erklären werden. Nach der Zusammensetzung und dem Siedepunkt konnte es sich um α -Methyl- α' -äthyl- α', β' -dihydro-furan handeln. Diese Substanz geht bei Behandlung mit warmem Wasser in Äthyl- $[\gamma$ -oxy- n -butyl]-keton über,

⁶⁾ Duden und Lemme, B. 35, 1336 [1902].

⁷⁾ Yekill, Z. 1871, 36.

das wir durch Schmelzpunkt und Analyse seines Semicarbazons charakterisieren konnten. Die Ungenauigkeit der Bestimmung der doppelten Bindung erklärt sich aus dem Verhalten der Furan-Derivate, der zu gering befundene Carbonylgehalt aus der Tatsache, daß wir bei der Oximierung in 50-proz. alkohol. Lösung gearbeitet hatten, in der die Umwandlung des α -Methyl- α' -äthyl- α',β' -dihydro-furans in Äthyl- $[\gamma$ -oxy- n -butyl]-keton keine vollständige gewesen ist. Während der Destillation der höher siedenden Fraktionen hatte sich etwas Wasser abgeschieden, woraus wir den Schluß ziehen, daß wenigstens ein Teil des Dihydro-furan-Derivats aus dem Keton während der Destillation entstanden ist. Es ist deshalb anzunehmen, daß im ursprünglichen Holzgeist-Öl neben dem zugehörigen Furan-Derivat auch das Äthyl- $[\gamma$ -oxy- n -butyl]-keton enthalten ist.

Soweit es sich nach unserer Isolierung feststellen läßt, enthält das Holzgeist-Öl 13% Diäthylketon. Der ungesättigte Alkohol und die Hydrofuran-Derivate machen zusammen 22% des Öles aus, während 5% der Verharzung verfielen. In einem uns zur Verfügung gestellten Holzgeist-Öl herrschte in den 22% der ungesättigte Alkohol vor, in einem anderen von vornherein mit höherem Siedepunkt beginnenden Öl überwogen die Hydrofuran-Derivate.

Beschreibung der Versuche.

I. γ -Oxy- α -buten.

Das bei 97° siedende, farblose Öl ergab folgende Zahlen.

0.0929 g Sbst.: 0.2281 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₄H₈O (72.08). Ber. C 66.73, H 11.18. Gef. C 66.98, H 11.28.

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol ergab 84.

Die Bestimmung der doppelten Bindung ergab:

0.4994 g Sbst.: Ber. Br 1.1070. Gef. Br 0.9983 g.

Der ungesättigte Alkohol wurde nach Sabatier über Nickel als Katalysator bei 115° hydriert. Eine danach vorgenommene Bestimmung der doppelten Bindung verlief negativ. Der entstandene sek. Butylalkohol wurde nach Lieben⁸⁾ in Methyl-äthyl-keton übergeführt und das letztere als Methyl-äthyl-keton-semicarbazon vom Schmp. 135° identifiziert.

0.0943 g Sbst.: 26.55 ccm N (20°, 764 mm).

C₅H₁₁ON₃ (129.14). Ber. N 32.55. Gef. N 32.12.

Wir bestimmten die Lage der doppelten Bindung durch oxydative Spaltung mit KMnO₄.

Da der Alkohol in Wasser unlöslich oder nur wenig löslich ist, arbeiteten wir nach Sachs⁹⁾ in Aceton, und zwar in 70-proz. wäßriger Aceton-Lösung. Das Aceton war vorher durch Destillation über KMnO₄ gereinigt worden. 3.8 g Öl wurden so 24 Stdn. mit 12.4 g KMnO₄ bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Der abgeschiedene Braunstein wurde abfiltriert und die Lösung etwas eingedampft. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes blieb jedoch im Braunsteinschlamm zurück. Dieser wurde in Wasser suspendiert, durch Einleiten von SO₂ gelöst, die vereinigten Lösungen angesäuert und im kontinuierlichen Extraktionsapparat ausgeäthert.

Wir konnten auf diese Weise eine geringe Menge eines sauer riechenden Öles gewinnen, das wir durch Kondensation mit Phenyl-hydrazin als Brenztraubensäure vom Schmp. des Hydrazons 192° identifizierten.

4.38 mg Sbst.: 1.469 ccm N (20°, 755 mm).

C₉H₁₀O₂N₂ (178.15). Ber. N 15.73. Gef. N 15.45.

⁸⁾ A. 150, 118 [1869]. ⁹⁾ B. 34, 497 [1901].

2. Das Diäthylketon wurde von uns als ein bei 103° siedendes Öl isoliert.

0.1323 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.1268 g H₂O.

C₅H₁₀O (86.10). Ber. C 69.72, H 11.70. Gef. C 69.72, H 10.73. — Mol.-Gew. Gef. 89.

Wir stellten das Semicarbazon — Schmp. 139° — dar.

3.84 mg Sbst.: 1.001 ccm N (21°, 755 mm).

C₆H₁₃ON₃ (143.16). Ber. N 29.36. Gef. N 29.95.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrizon des Diäthylketons erreichte bei 7-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Angaben von F. Fischer¹⁰⁾ entsprechend den Schmp. 138°.

4.67 mg Sbst.: 0.748 ccm N (18°, 753 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₃ (221.20). Ber. N 19.00. Gef. N 18.60.

Vergleich durch Schnelligkeit der Oximierung.

Wir versetzten 10 ccm einer *n*/₅-Hydroxylamin-Lösung mit 20 ccm *n*/₁₀-Ba(OH)₂-Lösung, 25 ccm absol. Alkohol, 10 ccm der *n*/₁₀-Keton-Lösung und füllten mit 50-proz. Alkohol auf 100 ccm auf.

Oximbildung	Methyl-propylketon	Diäthylketon		Öl Sdp. 130°	
	I.	I.	II.	I.	II.
nach 20 Min.	62.7 %	53.4 %	48.6 %	48.1 %	44.3 %
„ 40 „	62.7 „	64.1 „	54.4 „	57.8 „	51.9 „
„ 60 „	61.7 „	70.9 „	71.9 „	68.0 „	69.0 „

Der Vergleich ist nur gleichzeitig möglich, da schon geringe Temperaturschwankungen auf die Schnelligkeit der Oximierung von Einfluß sind.

Nach derselben Methode wurde von uns das aus dem Acetonöl gewonnene Methylpropylketon auf seinen Gehalt an Diäthylketon untersucht.

Oximbildung	Methyl-propylketon	Diäthylketon	Öl Sdp. 103°
nach 20 Min.	15 %	0 %	19 %
„ 40 „	30 „	25 „	30 „
„ 60 „	36 „	28 „	37 „

Durch weitere Fraktionierung konnten wir nicht zu einheitlichen Körpern gelangen. Besonders unangenehm bemerkbar machte sich die Anwesenheit von Diäthylketon auch in den höheren Fraktionen. Wir schüttelten daher die Fraktion mit der doppelten der berechneten Menge Hydroxylamin und mit einem Überschuß von 1 Mol. NaOH 3 Stdn. Das unangegriffene Öl wurde bis zu einem Sdp. von 130° aus einem Paraffinbad vom Oxim abdestilliert.

3. Das α, α' -Dimethyl-tetrahydro-furan wurde von uns bei einem Sdp. von 108° aufgefunden.

0.1305 g Sbst.: 0.3435 g CO₂, 0.1334 g H₂O.

C₆H₁₂O (100.12). Ber. C 71.91, H 12.08. Gef. C 71.81, H 11.44. — Mol.-Gew. Gef. 94.

Beim Schütteln des Öles mit gesättigter wäßriger K₄Fe(CN)₆-Lösung fiel auf Zusatz von verd. Schwefelsäure ein Oxoniumsalz aus.

0.1283 g Sbst.: 23.40 ccm N (16°, 752 mm).

(C₆H₁₂O)₂, H₄Fe(CN)₆. Ber. N 20.19. Gef. N 21.03.

¹⁰⁾ B. 56, 2433 [1923].

Wir beobachteten bei dem frisch dargestellten Oxoniumsalz grüne Fluoreszenz und versetzten das Ferrocyanat mit gesättigter Ätzkalk-Lösung, trockneten das abgeschiedene Öl, destillierten ab und fanden den Sdp. 93° . Wir erhitzen das ursprüngliche Öl vom Sdp. 108° mit einem Überschuß von rauchender Jodwasserstoffsäure 4 Stdn. im Rohr auf 100° , destillierten den Röhreninhalt über rotem Phosphor, trennten vom Wasser, trockneten und fanden nach der Mikrosiedepunkts-Bestimmungsmethode von Smith und Menzies¹¹⁾ den entsprechenden Sdp. 165° .

Eine Bestimmung des Brechungsindex von dem aus dem Oxoniumsalz erhaltenen Öl ergab den Wert $n_D^{19.5}$ 1.399; der aus der Molekularrefraktion und der Dichte berechnete Wert war 1.404.

4. α -Methyl- α' -äthyl- α' , β' -dihydro-furan, Sdp. 125° .

0.1562 g Sbst.: 0.4268 g CO_2 , 0.1525 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (112.13). Ber. C 74.94, H 10.79. Gef. C 74.54, H 10.92. — Mol.-Gew. Gef. 113.

Wir behandelten das Öl mit warmem Wasser, wobei eine Umwandlung des α -Methyl- α' -äthyl- α' , β' -dihydro-furans in Äthyl- $[\gamma$ -oxy-*n*-butyl]-keton stattfand¹²⁾. Das Semicarbazon des letzteren gab den entsprechenden Schmp. 91° .

0.1251 g Sbst.: 24.50 ccm N (22° , 764 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ (187.21). Ber. N 22.45. Gef. N 22.79.

311. Heinz Ohle und Ilse Koller: Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate, II.: Die Aceton-Verbindungen der Fructose.

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

(Eingegangen am 15. August 1924.)

Während von den Aldosen bisher nur je ein Diaceton-Derivat bekannt ist, vermag die Fructose 2 Diaceton-Verbindungen zu liefern. Die α -Diaceton-fructose vom Schmp. $118-119^{\circ}$ ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, während das Isomere, die sog. β -Diaceton-fructose vom Schmp. 97° von Fischer¹⁾ nur einmal zufällig erhalten worden ist und von Irvine und Garrett²⁾ in umständlicher Weise und in geringer Ausbeute aus den Mutterlaugen des höherschmelzenden Isomeren isoliert werden konnte. Die genaue Kenntnis dieser bisher schwer zugänglichen Substanz ist für die Erforschung der Ringstrukturen der Zucker von besonderem Interesse.

Es war daher zunächst erforderlich, ihre Bildungsbedingungen kennen zu lernen. In der Voraussetzung, daß die Säure-Konzentration das richtunggebende Moment ist, haben wir zunächst die Fructose ohne Säure, nur mit wasserfreiem CuSO_4 , acetoniert. Während Glucose unter diesen Bedingungen unangegriffen bleibt, gehen beträchtliche Mengen Fructose in Lösung, und zwar unter Bildung der Diaceton-fructose vom Schmp. $118-119^{\circ}$. Augenscheinlich entsteht dabei auch die 2,3-Monoaceton-fructose, die Irvine und Garrett²⁾ beschrieben haben. Infolge der geringen

¹¹⁾ Am. **32**, 897 [1910]; Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie, 2. Aufl. [1921], S. 768.

¹²⁾ Wohlgemuth, C. r. **159**, 82 [1914].

¹⁾ B. **28**, 1165 [1895]. ²⁾ Soc. **97**, 1277 [1910].