

gut verschließbares Gefäß, am besten in ein großes Wägegglas. Die Emanation sammelt sich in dem Gefäß an; das allmählich entstehende Radium D und das Polonium setzen sich an den Wänden und am Boden des Wägeggläschens ab und können zu jeder Zeit mit einigen Tropfen verdünnter Säure in praktisch gewichtsloser Menge gewonnen werden.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.

**46. P. Epple und S. Ruhemann:  
Über das Kienöl und seine Autoxydationsprodukte.**

[Aus dem Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralöl-Forschung an der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1925.)

Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Versuche waren die Arbeiten von Rosenthal<sup>1)</sup> und Benthin<sup>2)</sup> über den in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren unlöslichen Anteil — das Neutralöl — eines Braunkohlen-Generator-Teeres. Diese Arbeiten führten zu dem Ergebnis, daß darin partiell hydrierte, cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Außer dem Verhalten gegenüber Mercuriacetat waren es vor allem die Autoxydations-Erscheinungen, die auf das Vorhandensein von Terpenen schließen ließen. Von dieser Klasse von Verbindungen konnte im Braunkohlenteer bisher<sup>3)</sup> nur ein mit dem Gurjunen identisches oder damit nahe verwandtes Sesquiterpen nachgewiesen werden, und zwar durch den bei der Dehydrierung entstehenden blauen Kohlenwasserstoff, das Azulen.

Die auf die Isolierung von Terpenen im Neutralöl des Braunkohlenteeres hinzielenden Untersuchungen waren erschwert durch die komplexe Zusammensetzung dieses Öles und zumal durch seinen Gehalt an Schwefelverbindungen, durch deren Anwesenheit die Versuchsergebnisse verschleiert wurden. Es lag daher nahe, in derselben Weise wie beim Braunkohlenteer ein Produkt zu untersuchen, das hauptsächlich aus Terpenen besteht, das außerdem frei von Schwefel ist und dem Braunkohlenteer in genetischer Beziehung nahesteht. Dadurch sollten die beim Studium dieses Teeres angewandten Methoden geprüft und zugleich die Richtlinien für den Nachweis und die Isolierung der darin enthaltenen Terpen-Körper gewonnen werden.

Geeignet für diesen Zweck erschien das Kienöl; denn es besteht in der Hauptsache aus ungesättigten, sehr autoxydablen Terpenen; es verdankt seine Entstehung einer Flora, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit an der Bildung der Braunkohlenlager beteiligt ist; es ist aus Nadelhölzern durch trockne Destillation entstanden, die sich annähernd bei denselben Temperaturen abspielt wie die Verschmelzung der Braunkohle.

Die ersten Untersuchungen des Roh-Kienöls wurden ausgeführt von Atterberg<sup>4)</sup>, Aschan<sup>5)</sup> und Harries<sup>6)</sup>. Aus ihnen geht hervor, daß die verschiedenen Kienölsorten im allgemeinen die gleiche Zusammensetzung haben. Sie enthalten *d*- $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, *d*-Sylvestren, Limonen und Sesqui-

<sup>1)</sup> Z. Ang. **36**, 153 [1923].      <sup>2)</sup> Braunkohle **41** [1925].

<sup>3)</sup> Herzenberg und Ruhemann, B. **58**, 2249 [1925].

<sup>4)</sup> B. **13**, 879 [1880].

<sup>5)</sup> Ch. Z. **18**, 1566 [1894], **30**, 610 [1906]; Z. Ang. **42**, 1811 [1907].

<sup>6)</sup> B. **31**, 38 [1898].

terpene; außerdem finden sich noch eine Anzahl sauerstoff-haltiger Körper, die durch Zersetzung von Lignin, Cellulose und wahrscheinlich auch der ätherischen Öle entstanden sind. Nichts ist jedoch bekannt über die bei der Autoxydation des Kienöls sich bildenden Produkte, und gerade diese Kenntnis ist wichtig im Hinblick auf die im Braunkohlenteer, zumal beim Lagern desselben, entstehenden Verbindungen.

Bei der Untersuchung des Neutralöls dieses Teeres hatte sich ergeben, daß das frisch destillierte Öl nach Verlauf einiger Zeit seine blau-grüne Farbe ändert und in ein schmutziges Braun übergeht; es wurde ferner analytisch festgestellt, daß diese Farbänderung mit einer Sauerstoff-Aufnahme verbunden ist, die zur Bildung von Autoxydationsprodukten führt. Zu ihrer Trennung von den anderen Bestandteilen des Neutralöls erwies sich Ferrocyanwasserstoffsäure als sehr geeignet. Beim Schütteln mit der wäßrigen Lösung dieser Säure entstehen feste, gelb-braune Niederschläge, und das von diesen abgetrennte Öl erlangt nach längerem Lagern die Fähigkeit, mit der komplexen Säure wiederum Additionsprodukte zu bilden, deren Menge nach einjährigem Aufbewahren bei Luftzutritt auf das Mehrfache der anfänglichen gestiegen ist. Die Gewichtsmengen der bei der Behandlung der Neutralöle mit Ferrocyanwasserstoffsäure entstehenden Niederschläge sind daher ein Maß für die durch Autoxydation bewirkte zeitliche Veränderung dieses Öles.

Ein analoges Verhalten zeigt das Kienöl. Wie bei den Arbeiten über den Braunkohlenteer konnte auch bei der Untersuchung des Kienöls die komplexe Säure zur Abscheidung der bei der Autoxydation gebildeten Produkte mit Erfolg verwendet werden. Auf diese Weise ist es gelungen, aus dem Kienöl Campher in der Form seines Semicarbazons, Borneol in der seines Phenyl-carbamats und Cineol zu isolieren.

Außerdem wurde eine Verbindung abgetrennt, die durch den Schmp. 117°, durch den beim Erhitzen sich vollziehenden Übergang in Terpin sowie durch die Analyse als Terpinhydrat charakterisiert ist. Man durfte annehmen, daß dieses im Kienöl nicht vorhanden, sondern aus dem darin enthaltenen Terpeneol unter Einfluß der Ferrocyanwasserstoffsäure entstanden war. Tatsächlich verbindet sich das Terpeneol nicht mit dieser Säure, sondern es wird zunächst in Terpinhydrat umgewandelt, das alsdann ein Ferrocyanat bildet.

Das Vorkommen von Terpeneol, Campher, Borneol und Cineol wurde von Schimmel & Co.<sup>7)</sup> auch im amerikanischen Holzöl festgestellt, das durch Wasserdampf-Destillation von Holzabfällen und Baumstämpfen gewonnen wird. Sie führen die Anwesenheit dieser Verbindungen auf die im Holz stattfindende Verkiebung zurück, was offenbar einer Autoxydation entspricht.

Außer den genannten Körpern gelang es mit Hilfe der Ferrocyanwasserstoffsäure dem Kienöl einen Alkohol von der Formel  $C_{10}H_{14}O$  zu entziehen, der sich als identisch erwies mit *p*-Methyl-oxisopropyl-benzol (Dimethyl-*p*-tolyl-carbinol),  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Dieser Befund ist von besonderem Interesse, da die Bildung des Alkohols im Kienöl auf einer Dehydrierung beruht, die von einer hydro-aromatischen Verbindung zu einer solchen der Benzolreihe führt. Übergänge von hydro-aromatischen in aro-

<sup>7)</sup> Berichte von Schimmel & Co., April 1910, S. 102.

matische Körper sind vor allem von Wallach<sup>8)</sup> mehrfach beobachtet worden, jedoch war es bislang nicht bekannt, daß ein solcher Prozeß sich bei der Autoxydation abspielt.

Die Frage, ob die aus dem Kienöl isolierten Sauerstoffverbindungen ursprünglich in diesem Öl vorhanden waren, konnte durch den Versuch dahin beantwortet werden, daß sie erst bei der Autoxydation entstanden sind,

### Beschreibung der Versuche.

Für die Untersuchung diente der Nachlauf eines schwedischen Kienöls das mehr als 10 Jahre in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt war<sup>9)</sup>. Nach Entfernung der basischen und sauren Bestandteile durch Waschen mit verd. Schwefelsäure und Alkali wurde das Öl im Vakuum von 12 mm destilliert und in folgende Anteile getrennt:

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| Vorlauf bis 50°    | 75 g.          |
| 1. Fraktion 50—60° | 185 g.         |
| 2. „ 60—70°        | 383 g.         |
| 3. „ 70—80°        | 233 g.         |
| 4. „ 80—90°        | 1960 g.        |
| 5. „ 90—100°       | 1364 g.        |
| 6. „ 100—120°      | 36 g.          |
| Rückstand (Harz)   | 2980 g.        |
|                    | <u>7216 g.</u> |

Aus den bei der Analyse der einzelnen Trennstücke erhaltenen Werten, sowie aus ihren spezifischen Gewichten und Esterzahlen ergab sich, daß mit steigendem Siedepunkt der Sauerstoffgehalt und die Esterzahl zunahm; es zeigte sich ferner, daß die niedrig siedenden Anteile (Sdp. 50—60°) farblos waren und aus Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe bestanden, während die bei höherer Temperatur übergehenden Fraktionen eine sich mehr und mehr vertiefende gelbe Farbe besaßen und einen Sauerstoffgehalt hatten, der sich dem der Terpen-alkohole oder -ketone näherte.

Die Elementaranalyse, sowie die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Esterzahl der beiden Hauptfraktionen 4 und 5, die für die Isolierung von Autoxydationsprodukten in Frage kamen, ergaben folgende Werte:

| Fraktion | Analyse                        | Spez. Gew. D <sub>15</sub> | Esterzahl |
|----------|--------------------------------|----------------------------|-----------|
| 4        | Gef. C 77.72, H 11.09, O 11.19 | 0.9413                     | 9.1       |
| 5        | „ „ 77.58, „ 11.05, „ 11.37    | 0.9504                     | 10.0      |

### Isolierung der Autoxydationsprodukte.

Wie vorauszusehen war, lieferte der bis 60° destillierende Ölanteil (entsprechend seinem geringen Sauerstoffgehalt, ca. 0.4%) mit Ferrocyanwasserstoffsäure sehr geringe Niederschläge, während die Fraktionen 4 und 5 solche in größerer Menge ergaben. Selbst bei Anwendung eines Überschusses an

<sup>8)</sup> Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 98 [1914].

<sup>9)</sup> Dieses Öl wurde uns von Schimmel & Co. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Firma auch an dieser Stelle unseren Dank auszudrücken.

Säure war mehrfaches Schütteln auf der Maschine mit frischen Lösungen derselben erforderlich, um die Reaktion möglichst zu Ende zu führen. Der Grund für das Verhalten lag darin, daß das Öl teilweise von dem gebildeten Niederschlage eingeschlossen wurde und daher mit der Säure nicht in Reaktion treten konnte.

Die erhaltenen Niederschläge wurden mit 20-proz. Salzsäure gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator durch Behandeln mit Petroläther (Sdp. 60—70°) im Soxhlet-Apparat völlig von anhaftendem Öl befreit.

Obwohl die Ferrocyanate sich nicht bis zur Gewichtskonstanz trocknen ließen, da sie bereits an der Luft eine allmähliche Zersetzung erlitten, ergaben doch die Eisenbestimmungen Werte (Fe 10.01—10.13), die den für die Zusammensetzung  $2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{FeCy}_6$  berechneten (Fe 10.73) sich näherten. Die Werte liegen zwar etwas unter den berechneten, was darin seine Erklärung findet, daß zum Teil auch Ester von Terpen-alkoholen an der Bildung dieser Niederschläge beteiligt sind.

Die Abscheidung der Autoxydationsprodukte aus den Ferrocyanaten erfolgte teilweise bereits durch Extraktion mit Äther. Dadurch ließ sich eine weitgehende Trennung bewirken, da die unter gleichzeitiger Bildung des Oxoniumsalzes des Äthers sich vollziehende Umsetzung auf gewisse Anteile des Ferrocyanat-Gemisches beschränkt blieb. Der nicht von Äther angegriffene Niederschlag wurde durch Schütteln mit 5-proz. wäßriger Soda in Lösung gebracht (freies Alkali eignete sich für diesen Zweck nicht, da durch dasselbe Zersetzungen bewirkt werden). Nach dem Ausziehen des zugleich abgeschiedenen Öles mit Äther wurde die alkalische Solution der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Dabei ging ein weiteres Öl über, das größtenteils aus *p*-Methyl-oxyisopropyl-benzol bestand. Seine Bildung beruht auf der Hydrolyse der in der alkalischen Flüssigkeit vorhandenen sauren Ester zweibasischer Säuren. Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Soda auf die Ferrocyanate bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine teilweise Verseifung zu sauren Estern stattfindet, läßt sich leicht deuten: die Anlagerung von Ferrocyanwasserstoffsäure an die im Kienöl enthaltenen neutralen Ester zweibasischer Säuren erfolgt nur an einer Estergruppe. Durch die Anlagerung wird diese Gruppe gelockert, so daß unter dem Einflusse des Natriumcarbonates zugleich mit der Abspaltung der komplexen Säure die Hydrolyse an dieser Stelle des Moleküls eintritt.

Auf Grund der angeführten Beobachtungen ergab sich folgendes Verfahren zur Isolierung der Autoxydationsprodukte aus dem Ferrocyanat-Gemisch:

- a) Extraktion des Ferrocyanats mit Äther,
- b) Behandlung des verbleibenden Niederschlages mit Natriumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur und Abtrennung des ausgeschiedenen Öles,
- c) Kochen der Sodalösung und Ausziehen der hydrolytisch abgespaltenen Alkohole,
- d) Fällung der organischen Säuren aus der rückständigen alkalischen Flüssigkeit.

Die Isolierung der Säuren, die mit den Alkoholen verbunden als Ester im Kienöl enthalten sind, scheiterte an der Schwierigkeit ihrer Trennung von der Ferrocyanwasserstoffsäure, mit der sie Additionsprodukte eingehen.

### Untersuchung der Fraktion 5 (Sdp.<sub>12</sub> 90—100°).

Der durch öfteres Schütteln auf der Maschine von 600 g der Fraktion mit Ferrocyanwasserstoffsäure erhaltene und von anhaftendem Öl durch Behandlung mit Petroläther befreite Niederschlag (380 g) wurde in der oben angegebenen Weise untersucht.

#### a) Extraktion des Ferrocyanats mit Äther.

##### Isolierung von Terpinhydrat.

Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein gelbgefärbtes, nach Cineol und Campher riechendes Öl, aus dem sich im Verlauf einiger Tage, rascher jedoch beim Verdünnen mit Petroläther, farblose Nadeln abschieden. Die Substanz schmolz bei 117° unter Abspaltung von Wasser und verflüssigte sich alsdann bei 100—103°. Durch dieses Verhalten und durch die Analyse ist sie als Terpinhydrat charakterisiert.

0.2147 g Sbst.: 0.4960 g CO<sub>2</sub>, 0.2224 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 63.16, H 11.58. Gef. C 63.02, H 11.59.

In der Annahme, daß das Terpinhydrat aus dem im Kienöl enthaltenen Terpeneol unter dem Einfluß der komplexen Säure entstanden war, wurde reines Terpeneol mit der Säure geschüttelt. Dabei trat erst nach einiger Zeit die Bildung eines Niederschlages ein, aus dem durch Ausziehen mit Äther oder Behandlung mit Natriumcarbonat Terpinhydrat gewonnen wurde. Auf Grund dieses Ergebnisses darf man wohl auf die Anwesenheit von Terpeneol im Kienöl schließen.

##### Nachweis von Campher.

Das nach Abtrennung des Terpinhydrats verbleibende Öl wurde, behufs Hydrolyse der in ihm enthaltenen Ester (Esterzahl 15.5), 1 Stde. mit alkohol. Kali auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung nach Zusatz von Wasser mit Äther ausgezogen. Von diesem wurde ein bei 85—106° (13 mm) siedendes Öl aufgenommen, das mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat ein Semicarbazon lieferte. Nach mehrmaligem Umlösen aus Methylalkohol zeigte es den Schmp. 237—238° und ergab bei der Analyse Werte, die denen für das Campher-semicarbazon entsprechen.

0.2094 g Sbst.: 0.4867 g CO<sub>2</sub>, 0.1712 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 63.16, H 9.09. Gef. C 63.40, H 9.15.

Die Gewichtsmengen der vorstehend angeführten Produkte, die aus 61 g des bei der Äther-Extraktion des Ferrocyanats gewonnenen Öles erhalten wurden, betragen: 11 g Terpinhydrat, entsprechend 8.9 g Terpeneol und 3.5 g Campher-semicarbazon, entsprechend 2.54 g Campher.

b) Das aus der Natriumcarbonat-Lösung des Ferrocyanats mit Äther ausgezogene Öl (9 g) hatte eine Esterzahl von 25. Bei der Hydrolyse mittels alkohol. Kalis und darauf folgender Wasserdampf-Destillation lieferte es ein öliges Produkt, das zwischen 81° und 107° (12 mm) übergang. Angesichts der geringen zur Verfügung stehenden Menge waren die Versuche, einen Alkohol zu isolieren, erfolglos.

c) Das beim Kochen mit Soda gebildete Produkt ging bei 104—109° (12 mm) über. Die Analyse deutete darauf hin, daß trotz mehrfacher Destillation kein einheitlicher Körper vorlag. Durch Behandlung mit Phenylisocyanat gelang es jedoch, ein Phenylcarbamat zu gewinnen, das sich leicht reinigen ließ. Die Ausbeute betrug 51 g aus 49 g Öl. Aus seiner Lösung

in kochendem Petroläther (Sdp. 60—70°) krystallisierte es in schneeweißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 118—119° schmolzen. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{10}H_{13}O.CO.NH.C_6H_5$ .

0.2132 g Sbst.: 0.5917 g  $CO_2$ , 0.1402 g  $H_2O$ . — 0.2680 g Sbst.: 12.05 ccm N (25°, 764 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$ . Ber. C 75.80, H 7.06, N 5.2. Gef. C 75.71, H 7.35, N 5.11.

Daraus folgt, daß diesem Phenylcarbamat ein Alkohol von der Formel  $C_{10}H_{13}OH$  zugrunde liegt. Behufs Abscheidung des Alkohols aus dem Phenylcarbamat wurde es mit alkohol. Kali  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und die alkalische Lösung alsdann mit Wasserdampf behandelt. Dabei ging ein Öl über, das nach dem Waschen mit verd. Schwefelsäure, zur Entfernung des gebildeten Anilins, zwischen 72° und 103° (12 mm) destillierte. Aus dem weiten Siedeintervall durfte man schließen, daß mit der Abscheidung des Alkohols eine teilweise Abspaltung von Wasser eingetreten war unter gleichzeitiger Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs. Die völlige Umwandlung in diesen erfolgte durch 1—2-stdg. Erhitzen des Reaktionsgutes mit Kaliumhydrosulfat im Ölbad bei 200°. Die auf diese Weise gewonnene Verbindung siedete unter Atmosphärendruck bei 187—189° und lieferte bei der Behandlung mit Isoamylnitrit und einer Mischung von konz. Salzsäure und Eisessig ein bei 100° schmelzendes Nitroschlorid.

Durch diese Eigenschaft ist der Alkohol  $C_{10}H_{14}O$  als *p*-Methyl-oxyisopropyl-benzol charakterisiert, das Perkin jun.<sup>10)</sup> durch Einwirkung von Magnesium-methyljodid auf *p*-Toluylsäureester erhielt. Der Nachweis seiner Identität mit dem synthetischen Produkt wurde überdies durch den direkten Vergleich mit einem nach den Angaben Perkins dargestellten Präparat erbracht.

#### Untersuchung der Fraktion 4 (Sdp.<sub>12</sub> 80—90°).

Auf demselben Arbeitswege wie zuvor wurden aus 500 g dieser Fraktion 315 g Ferrocyanat erhalten. Daraus wurden gewonnen:

- a) 58 g Äther-Extrakt,
  - b) 9 g Öl durch Ausziehen der Sodalösung mit Äther,
  - c) 26 g Öl beim Kochen dieser Lösung
- und d) 47 g Säure-Additionsprodukte an Ferrocyanwasserstoffsäure.

#### Der Äther-Extrakt a

wurde behufs Hydrolyse der in ihm enthaltenen Ester (Esterzahl 15.4) mit alkohol. Kali erhitzt und die alkalische Lösung alsdann mit Wasserdampf behandelt.

Dabei ging ein Öl über, das durch Vakuum-Destillation (12 mm) in zwei Teile getrennt wurde, die bei 79—84°, bzw. 84—91° siedeten. Aus der letzteren Fraktion schied sich ein festes, bei 140—145° schmelzendes Produkt ab, das nach Campher roch und die Acetylzahl 30.2 hatte. Man durfte daher annehmen, daß ein Gemisch von Campher und Borneol vorlag.

Behufs Isolierung des Borneols wurde der Campher nach den Angaben von Auwers<sup>11)</sup> in sein Oxim übergeführt und dieses durch Ausziehen mit

<sup>10)</sup> Soc. 87, 653 [1905]. Entgegen den Angaben Perkins ist verdünnter Methylalkohol zur Krystallisation des Phenylcarbamats des tertiären Alkohols ungeeignet, da beim Erhitzen dieser Lösung auf dem Wasserbade Zersetzung eintritt.

<sup>11)</sup> B. 22, 605 [1889].

verd. Schwefelsäure entfernt. Das rückständige Produkt siedete unter Atmosphärendruck bei 210—212° und lieferte mit Phenyl-isocyanat ein Phenylcarbammat, das nach mehrfachem Umlösen aus Petroläther den Schmp. 138—139° besaß.

0.1947 g Sbst.: 0.5323 g CO<sub>2</sub>, 0.1505 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON. Ber. C 74.73, H 8.42. Gef. C 74.59, H 8.65.

Der Campher wurde als Semicarbazon abgeschieden.

In der Fraktion 79—84° des Äther-Extraktes a konnte außer Campher die Anwesenheit von Cineol nachgewiesen werden. Nach Entfernung des Camphers als Semicarbazon gab das rückständige, über Natrium destillierte Öl die charakteristische, bei 110—112° unt. Zers. schmelzende Cineol-Jodol-Verbindung<sup>12)</sup> C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O.C<sub>4</sub>J<sub>4</sub>NH.

b) Infolge der geringen Menge an Öl, die durch Äther-Auszug der Natriumcarbonat-Lösung des Ferrocyanats gewonnen wurde, ließ sich kein einheitliches Produkt isolieren.

c) Die Untersuchung des beim Kochen jener Lösung abgeschiedenen Öles führte zu dem Ergebnis, daß hier dieselbe Verbindung vorlag, die in der gleichen Weise aus der Fraktion 5 (Sdp. 90—100°) des Kienöls extrahiert wurde. Sie siedete bei 102—108° (12 mm) und gab mit Phenyl-isocyanat das bei 119° schmelzende Phenylcarbammat des *p*-Methyl-oxyisopropyl-benzols. Die Ausbeute betrug 17 g aus 500 g der Kienöl-Fraktion.

Untersuchung der Kienöl-Fraktion 50—55° (12 mm) nach einjährigem Aufbewahren bei Luftzutritt.

Die Veränderung, die sich dabei vollzogen hatte, erhellt aus folgender tabellarischen Übersicht:

| Ursprüngliches Öl |                           | Nach dem Lagern            |  |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|--|
| Elementaranalyse  | C 87.85, H 11.78, O 0.37. | C 77.20, H 11.22, O 11.58. |  |
| Spez. Gew. ....   | D <sub>24</sub> 0.8622    | D <sub>16</sub> 0.9456     |  |
| Säurezahl .....   | 0                         | 6.1                        |  |
| Esterzahl .....   | 0                         | 23.4                       |  |

Aus dieser Zusammenstellung ist die starke Aufnahme von Sauerstoff innerhalb eines Jahres ersichtlich. Entsprechend hatte sich auch das Siedintervall verschoben: Unter Hinterlassung von 6% Harz destillierte das gelagerte Öl zwischen 50° und 110° (12 mm).

Nach Entfernung der Säuren durch Waschen mit 5-proz. Sodalösung wurde der bis zu 70° übergangene Anteil, der nur wenig Sauerstoff enthielt, abgetrennt und das rückständige Öl mit Ferrocyanwasserstoffsäure auf der Maschine geschüttelt. Die Behandlung des gebildeten Niederschlagés (132 g aus 205 g Öl) erfolgte alsdann in der vorher beschriebenen Weise. Das bei der Extraktion des Ferrocyanats mit Äther gewonnene Produkt, dessen Esterzahl 30.4 betrug, wurde behufs Hydrolyse der Ester mit alkohol. Kali erhitzt; bei der darauf folgenden Wasserdampf-Destillation ging ein bei 82—103° (13 mm) siedendes Öl über, das in geringer Menge ein Semicarbazon lieferte, dessen Schmelzpunkt mit dem des Campher-semicarbazons übereinstimmte.

Die Sodalösung des Ferrocyanats ergab beim Kochen ein bei 95—105° (13 mm) siedendes Alkoholgemisch, das mit Phenyl-isocyanat reagierte unter Bildung einer geringen Menge eines krystallinischen Niederschlagés. Nach

<sup>12)</sup> Bertram und Walbaum, Ar. 235, 178 [1897].

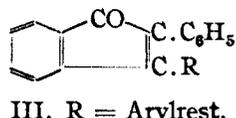
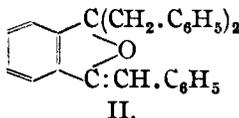
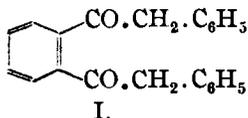
dem Umlösen aus Petroläther zeigte die Substanz den Schmp. (118—119°) des *p*-Methyl-oxyisopropyl-benzols, der sich auch in der Mischprobe nicht änderte.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß Campher sowohl wie der tertiäre Alkohol  $C_{10}H_{14}O$  bei der Autoxydation der im Kienöl vorhandenen Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe entstanden sind.

#### 47. Richard Weiß, Karl Grobstein und Robert Sauer mann: Über die Einwirkung des Benzyl-magnesiumchlorids auf das Benzal-phthalid<sup>1)</sup>.

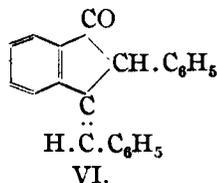
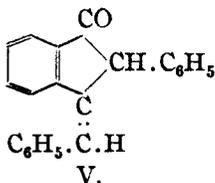
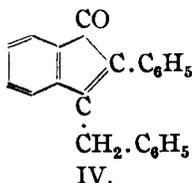
[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]  
(Eingegangen am 4. Januar 1926.)

Durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf das 3-Benzal-phthalid hofften wir zum *o*-Bis-[phenyl-acetyl]-benzol (I) zu gelangen. Tatsächlich entstand bei dieser Reaktion als Haupt-



produkt ein orangegelber Körper der Zusammensetzung  $C_{22}H_{16}O$  vom Schmp. 135° und in geringerer Menge eine isomere, schwefelgelbe Verbindung vom Schmp. 159°, ferner ein weißer, unscharf zwischen 139—149° schmelzender Körper der Formel  $C_{20}H_{24}O$ . Der letztere ist offenbar das 1-Benzal-3,3-dibenzyl-phthalan (II), da er sehr leicht in das 3,3-Dibenzyl-phthalid übergeht.

Weiß und Sauer mann<sup>2)</sup> haben später festgestellt, daß durch Einwirkung von Aryl-magnesiumbromiden auf Benzal-phthalid 2-Phenyl-3-aryl-indone (III) entstehen, wodurch auch für die Verbindungen  $C_{22}H_{16}O$  die Strukturen IV bis VI von Indon-Derivaten wahrscheinlich erscheinen.



Für diese Körper kommen aber auch noch die Formeln der drei stereoisomeren 1,3-Dibenzal-phthalane (VII bis IX) in Betracht.

Dem schwefelgelben Körper vom Schmp. 159° ist mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel eines Dibenzal-phthalans zuzuerkennen, da er mit Benzyl-magnesiumchlorid nicht reagiert, wodurch eine Indon-Formel ausgeschaltet erscheint.

<sup>1)</sup> Obwohl unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns durch die Veröffentlichung von A. Löwenbein und G. Ulich, B. 58, 2662 [1925], veranlaßt, diese Abhandlung schon jetzt erscheinen zu lassen, um uns die Priorität zu sichern.

<sup>2)</sup> Richard Weiß und Robert Sauer mann, B. 58, 2736 [1925], vergl. auch A. Löwenbein und G. Ulich, B. 58, 2664 [1925].