

- VII. β -Hydrindon etc., von Dr. Hans Benedikt;
VII. die Constitution des Suberons und die Ringketone der Pimelinsäure und Azelaänsäure, von Dr. Hugo Mager;
IX. neue Holzölbestandtheile (α -Methyl- β -Ketopentamethylen) von Dr. Emilius Looft.

I. Adipinketon;

von *W. Hentzschel* und *J. Wislicenus*.

Bei der trocknen Destillation von entwässertem adipinsaurem Calcium aus einer mit Metallmantel umgebenen kleinen Glasretorte sammelt sich in der gekühlten Vorlage ein Destillat, welches bis auf eine sehr geringe untere wässrige Schicht aus einem brenzlich riechenden, leicht beweglichen Oele besteht. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt das Oel grösstentheils zwischen 128 und 130°. Der geringe Rückstand verkohlt, wenn man ihn unter gewöhnlichem Luftdruck überzutreiben sucht; im Vacuum dagegen siedet er bei einem Drucke von 30 mm Quecksilberhöhe zwischen 135 und 145° ohne wesentliche Zersetzung und sammelt sich in der Vorlage als ein bläuliches, in der Färbung an Römisch-Camillenöl erinnerndes Oel.

Der niedriger siedende Hauptantheil kann durch wiederholte Destillation, bei der er bald den constanten Siedepunkt 130—135° annimmt, nicht ganz farblos und frei von brenzlichem Geruche gewonnen werden, lässt sich dagegen durch Vermittelung seiner Natriumsulfitverbindung leicht und ohne wesentliche Verluste ganz rein darstellen. Beim Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium scheiden sich unter starker Erhitzung schneeweisse, schimmernde Blättchen ab, welche vor der Wasserluftpumpe abgesogen, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet und schliesslich durch Erwärmen mit Sodalösung zersetzt werden. Dabei

sammelt sich auf der Salzlösung ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, welches abgehoben, durch Chlorcalcium getrocknet und rectificirt wird. Es ist, wie die Elementaranalyse zeigte, das gesuchte Adipinketon C_5H_8O :

I. 0,3121 g gaben 0,8156 CO_2 und 0,2686 H_2O .

II. 0,2122 g „ 0,5548 CO_2 „ 0,1850 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_5	60	71,43	71,27	71,30
H_8	8	9,52	9,56	9,69
O	16	19,05	—	—
	84	100,00		

Die Verbindung ist eine leicht bewegliche, zwischen 130 und 130,5° (corrigirt) siedende Flüssigkeit von eigenthümlich pfefferminzartigem Geruche und dem specifischem Gewichte 0,9416 bei 21,5° gegen Wasser von +4°. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich und kann demselben daher durch Aether leicht entzogen werden. Die Ausbeuten an diesem Keton sind verhältnissmässig sehr gute; immerhin ist die Herstellung grösserer Mengen desselben aus Adipinsäure ein kostspieliges Unternehmen.

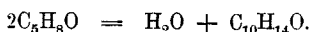
Die geringfügigen hochsiedenden Nebenproducte stehen jedenfalls in nahen Beziehungen zum Adipinketon. Als sie einigemal im Vacuum fractionirt worden waren, ging schliesslich fast Alles unter einem Drucke von 30 mm Quecksilberhöhe bei 139—141° über. Das noch immer bläulich gefärbte, beim Stehen an der Luft aber bald bräunlichgelb werdende Oel lieferte bei der Verbrennungsanalyse:

aus 0,1782 g 0,5233 CO_2 und 0,1448 H_2O .

Die Zusammensetzung kommt daher der Formel $C_{10}H_{14}O$ sehr nahe:

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	80,00	80,09
H_{14}	9,33	9,03
O	10,67	—

und lässt vermuthen, dass die Verbindung durch Condensation zweier Moleküle des Adipinketones unter Wasseraustritt entstanden sei:



Von dem Adipinketon hatten wir genügende Mengen um das Oxim darzustellen und die Aufspaltung durch Oxydation vorzunehmen.

Adipinketonoxim entsteht leicht, wenn man ein Gemisch der alkoholischen Lösungen des Ketons und überschüssigen Hydroxylammonchlorürs allmählich mit gesättigter Sodalösung vermischt und durchschüttelt. Beim Verdampfen auf dem Wasserbade hinterlässt die Flüssigkeit eine auf der wässrigen Salzlösung schwimmende Oelschicht von widrigem, an Mäuseexcremente erinnerndem Geruche, welche beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrt. Letzterer ist in reinem Wasser ziemlich reichlich, in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Petrolpentan schwer, in warmem viel besser löslich und lässt sich schon unter gewöhnlichem Luftdruck ohne weitgehende, im Vacuum ohne jede Zersetzung destilliren.

Am besten krystallisirt man die Substanz aus warm gesättigter Petrolätherlösung um, und gewinnt sie dann in langen, glasglänzenden, spröden Prismen, welche bei $56,5^{\circ}$ scharf und constant schmelzen. Im luftverdünnten Raume siedet die Verbindung unter 45 mm Quecksilberhöhe bei $120\text{--}121^{\circ}$, unter gewöhnlichem Luftdruck aber bei $196\text{--}196,5^{\circ}$ (Barom. 756 mm, Thermometer ganz im Dampf). Beim Erwärmen mit einem Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure liefert sie wieder das reine Keton.

Die Elementaranalyse bewies, dass die Zusammensetzung in der That der Formel $C_5H_8.N.OH$ entspricht.

I 0,1278 g gaben 15,8 cem Stickgas bei $20,6^{\circ}$ und 750,5 mm Druck.

II 0,2148 g „ 0,4771 CO_2 und 0,1798 H_2O .

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₅	60	60,61	—	60,58
H ₉	9	9,09	—	9,30
N	14	14,14	13,90	—
O	16	16,16	—	—
	<hr/>			
	99	100,00		

Die *Oxydation des Ketons* vollzieht sich äusserst leicht. Schon beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure geht sie explosionsartig vor sich, so dass man unter allen Umständen sehr geräumige Gefässe anwenden muss, wenn nicht ein grosser Theil der Flüssigkeit herausgeschleudert werden soll. Wir erwärmten zehn Theile Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben bis nahe zum Sieden, und liessen dann ein Theil des Ketons durch einen Tropftrichter langsam hinzutreten. Beim Einfallen jedes Tropfens in die Säure schäumte letztere stark auf. Das gelbliche Oxydationsgemisch hinterliess beim Verdampfen auf dem Wasserbade eine flüssige, leicht erstarrende, in Wasser sehr reichlich lösliche Säure, welche aus siedend gesättigter Benzol-lösung in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 97—97,5⁰ krystallisirte und daher die zu erwartende *Glutarsäure* war. Daneben findet sich eine sehr kleine Menge einer in Benzol äusserst schwer löslichen Säure von 180—182⁰ Schmelzpunkt, welche danach Bernsteinsäure zu sein scheint.

Die Säure von 97,5⁰ Schmelzpunkt ergab bei der Verbrennung die Zusammensetzung der *Glutarsäure*.

I. 0,2332 g gaben 0,3873 CO₂ und 0,1306 H₂O.

II. 0,2173 g „ 0,3605 CO₂ und 0,1215 H₂O.

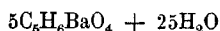
	Berechnet für		Gefunden	
			I.	II.
C ₅	60	45,45	45,29	45,25
H ₈	8	6,06	6,22	6,21
O ₄	64	48,49	—	—
	<hr/>			
	132	100,00		

Aus ihr wurden noch das Baryum- und Zinksalz, welche für die Glutarsäure höchst charakteristisch sind, dargestellt. Die wässrige Lösung der rohen Säure wurde mit Barytwasser neutralisirt. Dabei schied sich eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages (bernsteinsaures Baryum) ab, welcher sich beim Verdampfen der Flüssigkeit noch etwas vermehrte. Die warm abfiltrirten, stark concentrirten Mutterlaugen erstarrten beim Erkalten zu einem Krystallbrei, ganz wie eine Lösung von glutarsaurem Baryum, welche daneben eingedampft wurde.

Das Baryumsalz der Oxydationssäure wurde noch einmal aus wenig Wasser umkrystallisirt und dann im lufttrocknen Zustande analysirt.

1,1186 g des Salzes erfuhren bei 100° einen Gewichtsverlust von 0,2724 g, dem später bei 150° ein solcher von 0,0105 g folgte, so dass der Rückstand 0,8357 g wog.

Nach den noch unveröffentlichten Beobachtungen des Einen von uns muss dem glutarsauren Baryum die Formel:



ertheilt werden, da dieses Salz bei 100° nur $\frac{24}{25}$ seines Krystallwassers verliert und das letzte $\frac{1}{25}$ erst oberhalb 140° entweicht.

	Berechnet	Gefunden
$5C_5H_6BaO_4$	74,79	74,71
H_2O	1,01	0,94
$24H_2O$	24,20	24,35
	<hr/>	<hr/>
	100,00	100,00

0,4590 g des vollkommen wasserfreien Salzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,3988 $BaSO_4$.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_6BaO_4$	
Ba	51,31	51,08

Die Lösung des Baryumsalzes in der circa 50 fachen Menge Wassers wurde mit einem kleinen Ueberschusse von Zinksulfat ausgefällt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure bis zum Beginne der Krystallisation verdunstet.

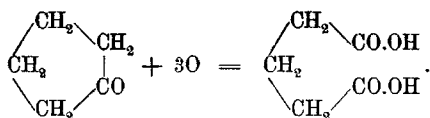
Sie trübte sich beim Erhitzen und liess dabei die charakteristischen Tafeln des *glutarsauren Zinks* fallen.

Das vor dem glutarsauren Baryum abgeschiedene schwer lösliche Salz gab beim Abdampfen mit starker Salzsäure einen krystallinischen Rückstand, dem durch viel Aether eine feste Säure entzogen werden konnte, welche aus wenig Wasser ganz wie *Bernsteinsäure* krystallisirte, bei 180—181° schmolz und bei stärkerem Erhitzen sich in Dämpfen verflüchtigte, welche stark zum Husten reizten. An ihrer Identität kann demnach nicht gezweifelt werden.

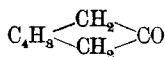
Die Ausbeute an diesen Oxydationssäuren ist eine fast theoretische. Als einmal 7,5 g des Ketons in der beschriebenen Weise am Rückflusskühler oxydirt wurden, entstanden 10,25 g des Oxydationssäuregemisches, während sich 11,79 g Glutarsäure berechnen. Das Gemenge bestand aus nahezu 90 pC. Glutarsäure und etwa 10 pC. Bernsteinsäure. Nach diesem Verhältnisse hätten die 7,5 g Keton liefern sollen:

$$\begin{array}{r} 10,60 \text{ g Glutarsäure} \\ \text{und } 1,05 \text{ g Bernsteinsäure} \\ \hline \text{in Summa: } 11,65 \text{ g Oxydationssäuren.} \end{array}$$

Die Bildung von Glutarsäure in fast theoretischer Menge beweist für das Keton die Ringformel, denn nur diese erklärt ihre Entstehung bei der Oxydation:



Das Adipinketon tritt damit in entschiedene Analogie zu dem Suberon, welches nach Dale und Schorlemmer¹⁾ durch Salpetersäure gleichfalls in eine gesättigte zweibasische Säure von gleichem Kohlenstoffgehalte, und zwar in Pimelinsäure verwandelt wird. Das Suberon muss demnach ein Ringketon der Formel:



sein.

¹⁾ Diese Annalen **199**, 148.