**318. H. Metzner und D. Vorländer:
Ueber das Vorkommen von Ketopentamethylen im Holzöl.**

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Mit Hülfe der Benzaldehydreaction kann das Ketopentamethylen leicht nachgewiesen werden, wie Vorländer und Hobohm¹⁾ gezeigt haben, und es ist seitdem eine grosse Anzahl von Holzölen mehrerer Fabriken, welche Buchenholz destilliren, auf den Gehalt an Keton geprüft worden. Nur sehr wenige Proben enthalten Ketopentamethylen, aber in recht beträchtlicher Menge, sodass man durch 3–4-maliges Destilliren leicht ein Oel herstellen kann, welches etwa 10 pCt. Keton enthält²⁾. In den meisten Proben ist nicht eine Spur aufzufinden, obgleich die Oele den verschiedensten Theilen des Destillationsbetriebes entnommen waren. Wir glauben den Grund hierfür darin suchen zu müssen, dass die Rohproducte in fast allen Betrieben vor dem Rectificiren gasförmig durch Kalkmilch geleitet werden, wo das Keton sich zu hochsiedenden Körpern condensirt und verloren geht.

Gleichwohl muss das Ketopentamethylen als ein wesentliches Product der trocknen Destillation des Holzes angesehen werden. Aus welchen Verbindungen dasselbe hervorgeht, lässt sich schwer sagen; jedenfalls entsteht es nicht durch Ueberhitzung von Essigsäure oder von Ketonen, wie Aceton und Diäthylketon³⁾.

Wir können nun von einer neuen Bildungsweise des Ketons berichten, welche mit der Frage nach dem Ursprung desselben in naher Beziehung zu stehen scheint. Wir fanden, dass das Keton sich bei der trocknen Destillation des bernsteinsäuren Calciums bildet, und zwar in solcher Menge, dass schon das rohe Destillat nach einmaligem Fractioniren (Sdp. etwa 100–160°) mit Benzaldehyd und Natronlauge einen Niederschlag des in langen, gelben Nadeln krystallisirenden Dibenzalketopentamethylens liefert. Die Verbindung zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 187° und geht mit Brom in das früher beschriebene Tetrabromid über.

Die Bildung des Ketopentamethylens wird wohl in der Weise vor sich gehen, dass aus Bernsteinsäure zunächst Adipinsäure entsteht, indem der Rest der Bernsteinsäure, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, sich ver-

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1840.

²⁾ Haizöl, welches Huth und Richter in Halle a. S. durch trockne Destillation amerikanischen Colophoniums gewinnen, und der Nachlauf der Spiritusrectification waren frei von Ketopentamethylen.

³⁾ Diese Berichte **29**, 1841.

doppelt, wie bei der Elektrolyse des Esterkaliumsalzes¹⁾. Aus adipinsäurem Calcium geht dann das Keton hervor²⁾.

Das Destillat des Calciumsuccinats ist im Uebrigen ein kaum zu entwirrendes Gemisch³⁾. Wir haben unsere Aufmerksamkeit noch auf einen Bestandtheil desselben gerichtet. Lässt man bei der Destillation die Gase hinter der ersten Vorlage einen langen, aufwärts gerichteten Kühler und dann mehrere mit Kältemischung umgebene Vorlagen passiren, so verdichtet sich hier eine leicht bewegliche, kaum gefärbte Flüssigkeit, deren Hauptmenge zwischen 20" und 40" siedet. Ihre Dämpfe färben den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv grün und sie verharzt sogleich in Berührung mit concentrirter Salzsäure. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dieses Destillat Furan und vielleicht Homologe desselben enthält.

Von der Erwägung ausgehend, dass der noch unbekannte Succinaldehyd durch Wasserabspaltung in Furan übergehen könnte,

haben wir versucht, die Ausbeuten an Furan dadurch zu vermehren, dass wir eine Mischung von bernsteinsäurem und ameisensäurem Calcium der Destillation unterwarfen. Das Resultat blieb aber das gleiche, wie beim Erhitzen ohne Zusatz des ameisensäuren Salzes.

319. D. Vorländer und F. Wilcke: Dibenzaldiäthylketon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Bei Gelegenheit der Untersuchung des aus Benzaldehyd und Diäthylketon entstehenden Hydropyrronderivats⁴⁾,

wurde dasselbe in einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig aufgelöst, um ein Dibromid,

darzustellen. Die dunkelbraune Lösung blieb mehrere Wochen stehen

¹⁾ Crum-Brown und Walker, Ann. d. Chem. **261**, 107.

²⁾ J. Wislicenus und Hentzschel, ebenda **275**, 312.

³⁾ Feist, diese Berichte **28**, 738.

⁴⁾ Diese Berichte **29**, 1352 und 1836.