

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1870. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1870.

~~~~~  
In Commission bei G. Franz.

Herr Buchner bespricht folgende von den Herren v. Gorup - Besanez und Ferd. Grimm in Erlangen eingeschickte Arbeit:

„Synthese des Rautenöles“.

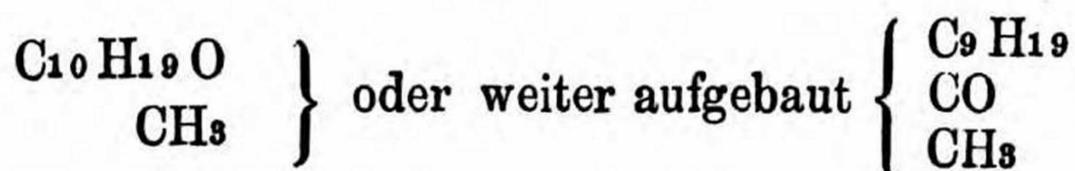
Das flüchtige Oel der Gartenraute ist wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass durch dieselben die Frage über seine Constitution zum Abschluss gelangt wäre.

Gerhardt und Cahours stellten auf Grund ihrer Versuche für die Zusammensetzung des durch fraktionirte Destillation gereinigten Oeles die empirische Formel  $C_{10} H_{20} O$  auf und erklärten es für den Aldehyd der Caprinsäure, indem sie sich einerseits darauf stützten, dass sich dasselbe mit doppelt-schwefligsauren Alkalien nach Art der Aldehyde zu krystallisirenden Doppelverbindungen vereinigen lässt und andererseits geltend machten, dass es bei der Oxydation Caprinsäure liefere.

Spätere Versuche von Williams und Hallwachs setzten es jedoch ausser Zweifel, dass die richtige empirische Formel für das sorgfältig gereinigte Produkt:  $C_{11} H_{22} O$  sei. Ueber die rationelle Formel des Rautenöls gingen aber die Ansichten auch dieser beiden Beobachter auseinander, denn während Williams an der Aldehydnatur des Oeles festhaltend es in nicht vollkommen gereinigtem Zustande, als ein Gemenge zweier Aldehyde, des Enodylaldehydes und einer kleinen Menge Laurylaldehyd's, betrachtete, glaubte Hallwachs bezweifeln zu müssen, dass das Rautenöl überhaupt zu den Aldehyden zähle, und sprach unseres Wissens zuerst die Vermuthung aus, es möge ein Keton sein.

Der letzten Ansicht schloss sich Harbordt an, der mit Recht darauf hinwies, dass die Aldehyde der fetten Säuren durch die Fähigkeit mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen zu bilden nicht wohl ausreichend charakterisirt seien, da diese Eigenschaft den Ketonen ebenfalls zukommt. Auch die Verbindbarkeit mit Ammoniak, die für das Rautenöl von Wagner beansprucht wurde, sei kein stringenter Beweis, vielmehr sei es für die Aldehyde besonders bezeichnend, dass sie bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln mit Leichtigkeit in eine Säure von gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen übergehen.

Nun konnten aber weder Harbordt noch Strecker eine krystallisirte Verbindung des Ammoniaks mit Rautenöl erhalten, und ersterer wies weiterhin nach, dass das Rautenöl ebensowohl bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, als auch bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure Caprinsäure,  $C_{10} H_{20} O_2$ , liefert und eine kohlenstoffreichere Säure bei der Oxydation durchaus nicht erhalten wird. Ausserdem oxydiren sich die Aldehyde bekanntlich sehr leicht, während Harbordt das Öl mit Salpetersäure fast 8 Tage lang kochen musste, um vollständige Oxydation zu bewirken. Aus seinen Versuchen schliesst Harbordt, dass das gereinigte Rautenöl ein gemischtes Keton sei und ihm wahrscheinlich die Formel

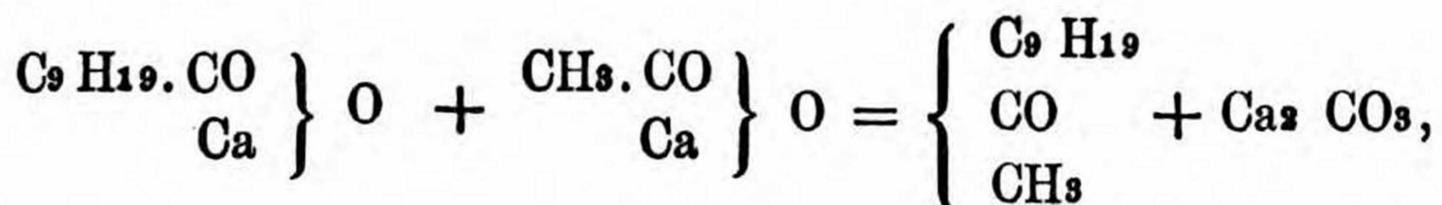


zukomme, wonach es als Methyl-Caprinol oder als Nonyl-Methylketon zu bezeichnen wäre. Als solches wurde es seither auch in allen neueren Lehrbüchern, zuerst in jenem von Strecker, in dessen Laboratorium Harbordt seine Versuche angestellt hatte, aufgeführt.

Ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit obiger For-

mel war jedoch durch die bisherigen Versuche nicht erbracht; ein solcher war erst geliefert, wenn es gelang, das Rauten-Oel künstlich und synthetisch mittelst einer jener Methoden darzustellen, welche Freund, Williams und Friedl zur Synthese gemischter Ketone mit so schönem Erfolg in Anwendung brachten. Die Möglichkeit, diesen Weg zu betreten, war aber von der Beschaffung einer grösseren Menge Caprinsäure abhängig. Ein glücklicher Zufall brachte uns in den Besitz einer reichlichen Menge eines ausgezeichneten Rohmaterials für die Gewinnung der Caprinsäure, eines ungarischen Weinfuselöls, welches das hiesige Laboratorium der Güte des Herrn Dr. Adolph Schmidt in Pesth verdankt. Einer von uns hat daraus ansehnliche Mengen Caprinsäure erhalten und sie und mehrere ihrer noch nicht näher gekannten Derivate zum Gegenstande eingehender Studien gemacht, deren Resultate er demnächst zu veröffentlichen gedenkt. Einen Theil der erhaltenen Caprinsäure benützten wir aber zur experimentellen Prüfung der oben angeführten Formel des Rautenöles.

Wenn nämlich das gereinigte Rautenöl wirklich Methyl-Caprinol ist, oder dieses Keton als Hauptbestandtheil enthält, so konnte erwartet werden, dass man es bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Moleküle caprinsäuren und essigsäuren Kalkes erhalten werde, nach der Formelgleichung



worin der Einfachheit des Ausdruckes wegen Ca als einatomiges Metall angenommen ist.

Unsere Erwartung wurde nicht getäuscht. Es gelang uns, auf diese Weise die Synthese des Rautenöls mit Leichtigkeit, wie sich aus der genauen Vergleichung des so syn-

thetisch dargestellten Methylcaprinols mit dem sorgfältig gereinigten natürlichen Rautenöle in allen Punkten mit Sicherheit ergab, festzustellen.

Wenn ein Gemenge gleicher Moleküle vollkommen reinen caprinsauren und essigsuren Kalkes aus einer Retorte der Destillation unterworfen wird, so schmilzt die Mischung bald, bläset sich auf, schwärzt sich dann, und es geht zuerst eine acetonartig eigenthümlich riechende Flüssigkeit, später aber ein schon im Retortenhals erstarrendes Oel über. Durch fraktionirte Destillation des Uebergegangenen wurden erhalten:

- 1) Eine unter  $200^{\circ}$  siedende Flüssigkeit;
- 2) Ein von  $210 - 245^{\circ}$  übergehendes Liquidum;
- 3) Ein erst über  $300^{\circ}$  siedender fester Körper (Caprinon).

Der von  $210^{\circ}$  bis  $245^{\circ}$  C. siedende Theil, der grösstentheils aus Methylcaprinol bestand, wurde zur weiteren Reinigung in die schweflige saure Ammoniak - Doppelverbindung übergeführt, welche man sehr leicht erhält, wenn man in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Methylcaprinols schweflige Säure bis zur Sättigung einleitet. Die Lösung erwärmt sich dabei und beim Erkalten krystallisirt die Doppelverbindung in schönen perlmutterglänzenden weissen Blättchen aus. Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, besitzt sie die Formel



Wird diese Doppelverbindung in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron erwärmt, so scheidet sich alsbald das Methylcaprinol als farbloses, stark lichtbrechendes Oel an der Oberfläche ab. Mittelst einer Pipette abgehoben und sorgfältig entwässert, geht es bei der Destillation von  $223^{\circ}$  bis  $227^{\circ}$  C. vollständig über. Sein specifisches Gewicht wurde bei  $17,5^{\circ}$  C. = 0,8295 gefunden.

Käufliches Rautenöl aus einer zuverlässigen Quelle bezogen, der Destillation unterworfen, liess unter  $200^{\circ}$ , bei etwa  $160$  bis  $175^{\circ}$  eine beträchtliche Menge Terpentinöl übergehen. Von  $200$  bis  $245^{\circ}$  dagegen ging ein Destillat über, welches ebenfalls im Wesentlichen aus Methylcaprinol bestand. In gleicher Weise, wie beim obigen Destillate wurde es in die Ammoniak-Doppelverbindung übergeführt, und daraus das Methylcaprinol dargestellt. Das spec. Gewicht des so erhaltenen Methylcaprinols betrug bei  $18,7^{\circ}\text{C}$ .  $0,8281$ . Bei der Destillation ging es vollständig zwischen  $224$  und  $225,5^{\circ}$  über.

Die Analyse der schwefligsauren Doppelverbindungen des synthetisch dargestellten und des aus Rautenöl erhaltenen Methylcaprinols, sowie des daraus abgeschiedenen Methylcaprinols selbst, lieferten mit den berechneten hinreichend übereinstimmende Werthe, wie nachstehende Zusammenstellungen beweisen:

| Schwefligsaures Methylcaprinol - Ammoniak. |          | gefunden                |        |        |        |        |
|--------------------------------------------|----------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                                            |          | synthetisch dargestellt |        |        |        |        |
| berechnet                                  |          | I                       | II     | III    | IV     | V      |
| C <sub>11</sub>                            | 132      | .                       | .      | .      | .      | .      |
| H <sub>28</sub>                            | 28       | .                       | .      | .      | .      | .      |
| O <sub>5</sub>                             | 80       | .                       | .      | .      | .      | .      |
| N                                          | 14 4,89  | .                       | .      | .      | .      | .      |
| S                                          | 32 11,19 | 11,10.                  | 11,50. | 11,18. | 11,32. | 11,27. |
| <hr/>                                      |          |                         |        |        |        |        |
| 286                                        |          |                         |        |        |        |        |
|                                            |          | aus nat. Rautenöl.      |        |        |        |        |
|                                            |          | VI                      | VII    | VIII   | IX     |        |
| C <sub>11</sub>                            | 132      | .                       | .      | .      | .      |        |
| H <sub>28</sub>                            | 28       | .                       | .      | .      | .      |        |
| O <sub>5</sub>                             | 80       | .                       | .      | .      | .      |        |
| N                                          | 14 4,75  | .                       | .      | .      | .      |        |
| S                                          | 32 11,19 | 11,12.                  | 11,49. | 11,48. | 10,92. |        |
| <hr/>                                      |          |                         |        |        |        |        |
| 286                                        |          |                         |        |        |        |        |

**Methylcaprinol.**

|                 |     | berechnet | gefunden     |       |               |       |
|-----------------|-----|-----------|--------------|-------|---------------|-------|
| C <sub>16</sub> | 133 | 77,64     | 78,00        | 77,49 | 76,80         | 77,25 |
| H <sub>22</sub> | 22  | 12,94     | 13,06        | 13,21 | 13,26         | 12,99 |
| O <sub>1</sub>  |     |           | synthetisch. |       | aus Rautenöl. |       |

Mittel aus sämtlichen Bestimmungen:

77,38

13,13.

---