

## Hochsiedende unverseifbare Substanz des Fuselöls (II. Mitteilung)

Von

T. TAIRA und T. MASUZIMA.

(Eingegangen am 1. März 1934)

Der eine der Verf. (T. Taira)<sup>(1)</sup> hat in der vorigen Mitteilung darauf hingewiesen, dass er aus dem hochsiedenden Anteil des Rohrzuckermelassefuselöls Methylheptylcarbinol isoliert und im Ipomoeafuselöl ausser den beiden vermuteten sekundären Alkoholen Phenyläthylalkohol nachgewiesen hat. Ferner hat er Phenyläthylalkohol im Reisbranntweinfuselöl und Sake isoliert und festgestellt. Auch hat er<sup>(2)</sup> vor mehreren Jahren mitgeteilt, dass er aus dem hochsiedenden unverseifbaren Anteil des Reisbranntweinfuselöls sesquiterpen- und diterpenartige Kohlenwasserstoffe isolieren konnte. Die vorliegende Untersuchung befasst sich mit den hochsiedenden, unverseifbaren Anteil der Ipomoea- und Rohrzuckermelassefuselöle sowie anderer Fuselöle. (Eine eingehende diesbezügliche Mitteilung ist gegenwärtig unter Druck und zwar im Journ. Agr. Chem. Soc. of Japan).

### I. n-Heptylalkohol.

Faget<sup>(3)</sup> hat aus der Tatsache, dass n-Heptylsäure unter den Oxydationsprodukten des Weintreberfuselöls vorkommt, geschlossen, dass darin n-Heptylalkohol enthalten ist. Der so erhaltene Heptylalkohol vom Sdp. 155~160° ist nach ihm von dem durch Reduktion des Oenanthol gewonnenen n-Heptylalkohol vom Sdp. 175° verschieden. Später wurde Heptylalkohol von Windisch<sup>(4)</sup> im Kornfuselöl, von Claudon und Morin, von Ordonneau<sup>(5)</sup>, von Ost<sup>(7)</sup> im alten Kognak vermutet. Auch in Japan vermuteten einige Autoren,<sup>(8)(9)(10)</sup> dass n-Heptylalkohol in einigen Fuselölen und im Reisbranntwein enthalten ist. T. Taira hat zwar in der vorigen Mitteilung darauf<sup>(1)</sup> hingewiesen, dass er beim Nachweis der sekundären Alkohol im Rohrzuckermelassefuselöl den primären Alkohol nicht finden konnte, doch haben diesmal Verf. zur Entscheidung der Frage, ob n-Heptylalkohol enthalten ist oder nicht, die beiden folgenden Versuche angestellt:

(A) Nach Destillation des unterhalb 132° siedenden Anteils aus 54 Liter Rohrzuckermelassefuselöl unter gewöhnlichem Druck wurde der unverseifbare Teil getrennt, dann wurde Phtalsäureanhydrid auf die unter 80 mm zwischen 105~130° siedende, 64 ccm betragende Fraktion in Benzollösung einwirken lassen. Der Phtalsäureester des primären Alkohols wurde mit Alkali abgeschieden, mit überschüssigem Alkali verseift, der unverseifbare Teil mittels

Äther getrennt und der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei nur eine geringe Menge der den Methylamylcarbinol und Phenyläthylalkohol entsprechenden Fraktion, aber kein n-Heptylalkohol erhalten wurde.

(B) Nach gleichem Verfahren wurde der hochsiedende, unverseifbare Anteil aus 21 Liter Rohrzuckermelassefuselöl vom Amylalkohol getrennt. 20ccm der uner gewöhnlichem Druck zwischen 160~180° siedenden Fraktion wurden mit Phtalsäureanhydrid behandelt und die primären Alkohol isoliert, aber ein mit dem Siedepunkt 175° des n-Heptylalkohols übereinstimmender Anteil nicht erhalten. Nur eine sehr geringe Menge Substanz, die nach sekundärem Alkohol roch, wurde erhalten.

Der Siedepunkt des von Faget<sup>(3)</sup> zuerst isolierten Heptylalkohols stimmte mit dem des Methylamylcarbinols überein. Verf. vermuten, dass die von ihm erhaltene n-Heptylsäure vom Methylheptylcarbinol stammt.

## II. Phenyläthylalkohol des Rohrzuckermelassefuselöls.

In der vorigen Untersuchung konnte Phenyläthylalkohol im unverseifbaren Anteil des Ipomoea- sowie Reisbranntweinfuselöls nachgewiesen werden, aber die dem Phenyläthylalkohol entsprechende Fraktion des Rohrzuckermelassefuselöls bildete zwar Diphenylharnstoff, aber Urethan konnte in befriedigender Weise nicht dargestellt werden. Die beiden Fraktionen vom Sdp. 120~130° unter 40 mm und 120~135° unter 20 mm aus 54 Liter Fuselöl wurden vereinigt und nach der oben erwähnten Methode wurden mittels Phtalsäureanhydrid die primären Alkohole aus 160 ccm der Mischung isoliert, wodurch eine farblose und klare, etwas nach sekundären Alkoholen riechende, dabei einen starken Rosengeruch aufweisende Fraktion von 60 ccm mit dem Sdp. 120~126° unter 40 mm erhalten wurde.  $d_{40}^{20} = 1,0072$ . Das in üblicher Weise hergestellte und aus Alkohol umkristallisierte Phenylurethan hatte den Schmp. 80° und die Mischprobe zeigte keine Depression. Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab 5,9% N; dieser Gehalt mit der berechneten Menge ( $C_{15}H_{15}O_2N$ ) von 5,81% fast überein.

## III. Sesquiterpenalkohole.

### (A) Sesquiterpenalkohol aus Ipomoeafuselöl.

Beim Fraktionieren des hochsiedenden, unverseifbaren Anteils des Ipomoeafuselöls wurde eine schön blaue, zwischen 140~150° unter 5 mm siedenden Fraktion in einer etwa 0,3% des Fuselöls entsprechenden Ausbeute erhalten. Dieselbe ging bei erneuter Fraktionierung unter 5 mm zwischen 143~145° über. Beim Erhitzen mit metallischem Natrium verharzte die ganze Flüssigkeit und auch bei Wiederholung der Fraktionierung verharzte ein Teil derselben. Diese wohlriechende Flüssigkeit zeigte die Liebermannsche Reaktion und

entfärbte Brom. Die Analysenzahlen stimmten annähernd mit der Formel  $C_{15}H_{24}O$ . Durch Erhitzen mit der alkalischen Lösung der Diazobenzolsulfosäure trat eine Rotfärbung auf. Sdp./760 mm =  $320^{\circ}$ .  $d_{40}^{20} = 0,9367$ .  $n_D^{20} = 1,5052$ .  $\alpha_D = +1,8$ . Mol. Refraktion: Gef. 69,61. Ber. ( $C_{15}H_{24}OF_2$ ) = 67,67. Das Resultat wies auf eine bicyclische Verbindung hin. Durch Hydrierung bei Gegenwart von  $PdCl_2$  oder Platinschwarz wurde der Wasserstoff nicht aufgenommen. Durch Bromierung nach der Methode von Allen addierte 1 Mol der Verbindung 3 Atom. Brom. Weder durch Kochen der Verbindung in Benzollösung mit Phtalsäureanhydrid noch durch direktes Erhitzen mit dem letzteren auf etwa  $140^{\circ}$  trat eine Reaktion ein. Auch Phenylisocyanat reagierte nicht. Die Reaktion von Denigés auf tertiären Alkohol war positiv. Die Substanz gab keine Kristalle mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Nitrosylchlorid. Die Dehydrierung mit Schwefel oder Selen führte nur zu Harzen und weder Eudalin noch Cadalin war nachweisbar. Durch Dehydrierung mit Ameisensäure oder Kaliumbisulfat verharzte der grösste Teil und nur geringe Mengen Kohlenwasserstoffe, deren Kp. bei etwa  $260^{\circ}$  und  $300^{\circ}$  lagen, wurden erhalten. Da dieser Sesquiterpenalkohol von der aus Rohrzuckermelassefuselöl erhaltenen Verbindung deutlich differierte, dessen Untersuchung sich Verf. Vorbehalten.

(B) Sesquiterpenalkohol aus Rohrzuckermelassefuselöl.

Auch aus Rohrzuckermelassefuselöl wurde eine mit Sesquiterpenalkohol des Ipomoeafuselöls ähnliche Fraktion in einer 1% des Fuselöls betragenden Ausbeute gewonnen. Die Farbe war nicht so tief wie beim Ipomoeafuselöl, sondern sehr schwach gelblich und unbeständig. Sdp./760 mm =  $320^{\circ}$ .  $d_{40}^{20} = 0,9228$ .  $n_D^{20} = 1,5018$ .  $\alpha_D = -1,8$ . Mol. Ref: gef. 70,50; ber. ( $C_{15}H_{24}OF_2$ ) 67,67. Dieselbe zeigte die Reaktion des tertiären Alkohols. Bei der katalytischen Reduktion wurde der Wasserstoff nicht addiert. Bei der Bromierung nach Allen wurden 4 Atom. Brom addiert. Die Dehydrierung gab auch die gleichen Resultate wie beim Sesquiterpenalkohol des Ipomoeafuselöls d. h. eine geringe Menge zweier Kohlenwasserstoffe. Da bei der Liebermannschen Reaktion eine deutliche Verschiedenheit bemerkbar war.

#### IV. Diterpen.

Durch Erhitzen und Destillation der Fraktion (Sdp.  $150\sim 180^{\circ}$  unter 5 mm) aus dem unverseifbaren Teil des Ipomoea- und Rohrzuckermelassefuselöls mit metallischem Natrium bekamen Verf. einen farblosen, klaren und fast geruchlosen Kohlenwasserstoff. Die Liebermannsche Reaktion gab keine deutliche Färbung. Der Kohlenwasserstoff entfärbte nicht Brom. Gegen Oxydationsmittel verhielt er sich beständig. Das Molekulargewicht stimmte mit Diterpen überein. Die folgende Tabelle enthält die Konstanten des Diterpen

aus den beiden oben erwähnten Fuselölen und Reisbranntweinfuselöl<sup>(2)</sup>:

	Ipomoeafuselöl	Rohrzuckermelasse- fuselöl	Reisbranntwein- fuselöl
Kp./760 mm	355°	360°	355°
$d_{40}^{20}$	0,9310	0,9141	0,9150
$n_D^{20}$	1,5170	1,5100	1,5120
$\alpha$	0	0	0
Mol. Ref. gef.	88,39	88,98	89,21
" " ber.	$C_{20}H_{32}F_2$ 88,76		

### V. Cetylalkohol.

Beim Abkühlen der Diterpenfraktion aus Ipomoea- und Rohrzucker melassefuselöl bildeten sich Kristallblättchen. Als Verf. die Lösung dieser Kristalle in gleichem Volumen Äthylacetat mit einer Kältemischung genügend abkühlten, dann rasch abfiltrierten und die Substanz aus Äthylacetat umkristallisierten, erhielten sie die Verbindung vom Schmp. 49°. Dieselbe hat nach der Analyse die Zusammensetzung  $C_{16}H_{34}O$ . Die Mischprobe mit reinem Cetylalkohol veranlasste keine Schmelzpunktserniedrigung. Durch Einwirkung von Phenylisocyanat in Benzollösung wurden seidenglänzende Kristalle vom Schmp. 76° erhalten. Die Mischprobe mit Phenylurethan zeigte keine Depression. Nach Dumas analysiert wurde der Stickstoffgehalt 3,93% gefunden. Derselbe stimmt mit dem auf  $C_{23}H_{39}NO_2$  berechneten Stickstoffgehalt 3,90% überein. In der Pflanzenwelt wurde Cetylalkohol bisher nur in Dorema ammoniak, Don gefunden, daher ist es vom grossen Interesse, dass derselbe auch im Fuselöl vorkommt.

### Literaturübersicht.

- (1) Taira: J. Agr. Chem. Soc. Japan, **9**, 379~387 (1933).
- (2) Taira: J. Agr. Chem. Soc. Japan, **5**, 834 (1929).
- (3) Faget: Ann., **88**, 325 (1853).
- (4) Windisch: Arb. kaiserl. Gesundheitsamt **8**, 140 (1893).
- (5) Ordonneau: Bull. soc. chim., **45**, 333 (1884).
- " C. r., **103**, 217 (1886).
- (6) Claudon et Morin: Bull. soc. chim., **49**, 178 (1888).
- (7) Ost: Lehrbuch chem. Technologie, 470 (1903).
- (8) Kamiya: Rep. Institute of. Gov. Formosa, **8**, 32 (1919).
- (9) Kumamoto: J. chem. Soc. Japan, **58**, 30 (1932).
- (10) Syoji: Scientific paper of the Institute of Physical Chemical Research, 20 (1933).