

Mittheilungen.

508. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber Veilchenaroma.

(Eingegangen am 1. October; vorgetragen in der Sitzung vom 9. October von Hrn. Tiemann.)

Als Riechstoff ist das Veilchenaroma besonders geschätzt. Ausser den blühenden Veilchen zeigt auch die getrocknete Iriswurzel den charakteristischen Veilchengeruch. Wenn man Veilchen zwischen Wäsche streut, nimmt diese das Aroma an, welches sich darin lange Zeit unverändert hält. Ebenso kann man gepulverte Veilchenwurzeln Monate hindurch der Einwirkung der Atmosphärrilien aussetzen, ohne dass ihr Geruch sich wesentlich ändert. Dieses Verhalten macht es von vornherein wahrscheinlich, dass der Geruch in dem einen wie dem andern Falle von einer einheitlichen, schwer flüchtigen chemischen Verbindung ausgeht. Seit langer Zeit beschäftigt uns das Problem, das Veilchenaroma zu isoliren, seine chemische Natur klarzustellen und die den charakteristischen Veilchengeruch zeigende Substanz möglichst aus einfacher zusammengesetzten Verbindungen wieder aufzubauen.

Die aus diesem Anlass im Berliner Universitäts-Laboratorium vor einer Reihe von Jahren angestellten Versuche belehrten uns bald, dass die Hilfsmittel eines wissenschaftlichen Instituts nicht ausreichen, um die soeben skizzirten Aufgaben zu lösen. Sowohl in den Veilchen als auch in der Iriswurzel befinden sich nur minimale Quantitäten von dem riechenden Princip. Es ist daher ein Grossbetrieb zur Beschaffung der für die Untersuchung erforderlichen Mengen des betreffenden Riechstoffes unentbehrlich. Aus diesem Grunde und zu diesem Zwecke haben wir uns mit den Herren Haarmann & Reimer in Holzminden und de Laire & Co. in Paris vereinigt, welche die Herstellung und fabricatorische Verarbeitung der Ausgangsmaterialien übernommen und dagegen die Nutzniessung der Resultate dieser Arbeit erworben haben. Die zum Schutz ihrer industriell verwerthbaren Ergebnisse entnommenen Patente sind daher Eigenthum der genannten beiden Fabriken. Unter solchen Umständen haben wir auch die Einzeluntersuchung in das wissenschaftliche Laboratorium von Haarmann & Reimer verlegen müssen.

Wir haben die Arbeit zu einem vorläufigen Abschluss gebracht und berichten im Folgenden über diejenigen Versuche, welche uns näher an das angestrebte Ziel geführt haben.

Verarbeitung der Iriswurzel.

Das Aroma der Iriswurzel lässt sich nicht durch directe Destillation im Dampfströme übertreiben. Die in grosser Menge vorhandene Stärke verkleistert dabei und verhindert oder beeinträchtigt das Verdampfen der flüchtigen Substanzen. Man muss den Riechstoff zunächst mit einem Lösungsmittel ausziehen, welches die Stärke nicht angreift. Dazu eignen sich Alkohol, Aether, Aceton und Ligroïn. Von den in der Wurzel anwesenden Verbindungen löst Alkohol die gesammte Menge des Traubenzuckers, des Irisglucosids¹⁾ (Iridin) und seiner Spaltungsproducte, Irogenin, Iridinsäure u. s. f. Aceton verhält sich ähnlich. Aether und Ligroïn entziehen den Riechstoff der Wurzel nicht so vollständig, nehmen aber andere darin vorhandene Körper in kleinerer Anzahl und zum Theil auch in geringerer Menge als Alkohol und Aceton auf. Aether und Ligroïn werden daher zweckmässig angewendet, wenn es sich darum handelt, ungeachtet kleiner Gesamtverluste an Aroma, für die Weiterverarbeitung Extracte zu gewinnen, welche möglichst reich an Riechstoff sind.

Die folgenden Angaben beziehen sich auf ein Aetherextract. Die Destillation des Aetherauszuges im Dampfstrom bietet keine Schwierigkeiten. Das darin enthaltene Gemenge von Verbindungen wird dadurch in einen mit Wasserdämpfen nicht oder schwer flüchtigen und einen unter diesen Bedingungen flüchtigen Antheil zerlegt. Das Destillat und der Destillationsrückstand werden mit Aether ausgezogen.

a) Nicht- oder schwerflüchtige Bestandtheile des ätherischen Irisextractes.

Dieser Antheil bildet eine zähe, schmierige Masse, welche an verdünnte, ca. zweiprocentige Alkalilauge Myristinsäure, Irogenin, Iridinsäure u. s. f., abgiebt. Aus dem aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschiedenen Gemenge wird die Myristinsäure durch Extraction mit Ligroïn gewonnen.

Die mit verdünnter Alkalilauge erschöpfte Substanz giebt an Ligroïn neutrale Ester der Myristinsäure und Oelsäure ab. Durch lange Zeit fortgesetzte Destillation im Dampfströme lässt sich daraus zuerst der Myristinsäuremethylester und sodann ein Ester der Oelsäure übertreiben. Wir kommen auf diese beiden Verbindungen später zurück. Wenn man den in Ligroïn noch löslichen Rückstand von dieser Operation verseift, so erhält man Myristinsäure und einen unerquicklichen, nicht krystallisirbaren, in Ligroïn unlöslichen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Alkohol von zähflüssiger Beschaffenheit, welcher später zu einem spröden Harze erstarrt, aus äthylalkoho-

¹⁾ Siehe G. de Laire und Ferd. Tiemann, diese Berichte 26, 2010.

lischer Lösung durch Methylalkohol gefällt wird und nicht weiter untersucht worden ist. Aus dieser alkoholartigen Substanz besteht allem Anschein nach auch der ziemlich erhebliche Rückstand, welcher resultirt, nachdem man den mit Wasserdämpfen nicht oder schwerflüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes mit verdünnter Alkalilauge behandelt und sodann mit Ligroïn ausgezogen hat.

b) Flüchtige Bestandtheile des ätherischen Irisextractes.

Dieser Antheil enthält das wohlriechende Oel der Iriswurzel und ausserdem grosse Mengen von Myristinsäure und Myristinsäuremethylester. Oelsäure und ein Ester derselben, Oelsäurealdehyd, sowie übelriechende, vielleicht alkoholartige, nicht näher untersuchte Substanzen kommen darin in untergeordneter Menge vor. Der ätherischen Lösung dieses Gemisches werden die darin vorhandenen, freien organischen Säuren durch Schütteln mit zweiprocentiger Kalilauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren abgeschieden. Myristinsäure lässt sich durch Destillation der gefällten Säuren unter vermindertem Druck oder durch Auflösen in heissem, etwas verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten. Der Nachweis der Oelsäure in den schwerer flüchtigen Antheilen des Säuregemisches bezw. den Mutterlaugen der Myristinsäure ist durch Darstellung ihres in warmem Aether löslichen Bleisalzes geführt worden.

Unterwirft man die neutralen Bestandtheile des mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheiles des ätherischen Irisextractes einer methodischen fractionirten Destillation im Dampfstrom, so sammeln sich als schwerer übergelende Oele die Ester der Myristinsäure und Oelsäure in den Rückständen immer mehr an. Wenn man aus der ätherischen Lösung dieser Ester die während der Destillation unter dem verseifenden Einfluss des Wasserdampfes gebildeten freien Säuren durch Schütteln mit verdünnter Alkalilauge entfernt, den Aether abdestillirt, das erhaltene Oel in der gleichen Menge Methylalkohols löst und die Lösung in eine Kältemischung stellt, so scheidet sich der

Myristinsäuremethylester, $C_{13}H_{27}CO_2CH_3$,

in grossen Krystallen aus, welche auf einem mit Eis gekühlten Trichter gesammelt und durch nochmaliges Unkrystallisiren aus Methylalkohol weiss erhalten werden. Die Krystalle schmelzen bereits unter 10^0 zu einem schwach fettartig riechenden Oel, welches unter 751 mm Druck bei 295^0 siedet und durch Erwärmen mit Alkalilauge äusserst leicht in Methylalkohol und reine, bei 54^0 schmelzende Myristinsäure zerlegt wird.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{30}O_2$.

Procente: C 74.38, H 12.39.

Gef. » » 74.78, » 12.73.

Der zum Zweck der Controle synthetisch dargestellte Myristinsäuremethylester zeigte genau dieselben Eigenschaften.

Ausser dieser Verbindung, welche den Hauptbestandtheil der neutralen Oele in dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes bildet, ist darin noch ein Ester der Oelsäure enthalten, welcher bei der Destillation im Dampfstrom zuletzt übergeht. Er zersetzt sich, wenn man versucht, ihn für sich allein zu destilliren und ist daher nicht in analysenreinem Zustande erhalten worden. Durch Verseifen mit Alkalilauge kann daraus unschwer Oelsäure abgeschieden werden, die durch Ueberführung in ihr in warmem Aether lösliches Bleisalz als solche charakterisirt worden ist.

Von diesem Oelsäureester, dem Oelsäurealdehyd und der oben erwähnten, nicht näher untersuchten, vielleicht alkoholartigen Substanz rührt der stechende und unangenehme Nebengeruch her, welcher den bisher in den Handel gebrachten Irispräparaten gewöhnlich noch anhaftet.

Reindarstellung des Irisaromas.

Wenn es sich darum handelt, das Irisaroma zu gewinnen, so braucht man die soeben erwähnten Ester nicht zu isoliren. Man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

Die aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes gewonnenen, neutralen Oele werden in Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem geringen Ueberschuss alkoholischer Kalilauge versetzt. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Verseifung der vorhandenen organischen Säureester im Verlauf weniger Minuten. Giesst man sodann die alkoholische Lösung alsbald in Wasser, so tritt keine Zersetzung des Irisaromas ein. Die alkalische Lösung wird sofort mit Aether erschöpft und der Aetherrückstand der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Irisaroma befindet sich unter den dabei zuerst übergehenden Verbindungen. Indem man diese Operation unter Verwerfen der schwerer flüchtigen Antheile mehrere Male wiederholt, gewinnt man ein Oel, welches zum weitaus grössten Theile aus einem Keton besteht, die charakteristischen Reactionen der Ketone zeigt, aber noch kleine Mengen von fremden, sein Aroma beeinträchtigenden Körpern enthält.

Wenn man das in sorgfältigster Weise von organischen Säuren und ihren Estern befreite Oel mit Wasser und Silberoxyd kocht, so werden Oelsäure und anscheinend auch noch andere aliphatische Säuren in geringen Quantitäten gebildet. Unter den soeben bezeichneten Bedingungen gehen nur Aldehyde leicht in die entsprechenden Säuren über. Man darf mithin aus diesem Befunde folgern, dass Spuren von Oelsäurealdehyd und möglicherweise auch von anderen Aldehyden der höheren aliphatischen Reihen dem indifferenten Oele noch anhaften. Da diese Körper die Reinigung des Irisaromas erschweren, empfiehlt es sich, sie mit Hilfe von schwachen Oxydationsmitteln in Säuren umzuwandeln und die letzteren zu entfernen, bevor

man das Oel weiter verarbeitet. Die Erkenntniss der Ketonnatur des Irisaromas hat die Wege gewiesen, welche man bei der weiteren Reinigung desselben einzuschlagen hat.

Eine Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium ist von dem Irisketon ebenso wenig wie von anderen hochmolecularen Ketonen zu erhalten. Das Irisketon giebt aber ebenso leicht wie andere Ketone mit einer Reihe substituierter Ammoniake unter Wasserantritt Condensationsproducte, von denen viele unter dem Wasser zuführenden Einfluss verdünnter Säuren in ihre Componenten zerlegt werden. Diese Verbindungen sind weniger flüchtig als die Ausgangsmaterialien, einige derselben krystallisiren, andere, wie z. B. die Condensationsproducte des Irisketons mit den Hydrazinbenzoësäuren lösen sich in Alkalilauge u. s. f. Sie können unter Verwerthung dieser Eigenschaften von anhaftenden Verunreinigungen getrennt werden.

Als substituirte Ammoniake kommen in einem solchen Falle in erster Linie immer Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Frage. Bei Einwirkung von Mineralsäuren auf die Oxime der Ketone wird meist ein Theil derselben im Sinne der bekannten Beckmannschen Reaction unter Bildung organischer Basen zerlegt; ein Substanzverlust nach dieser Richtung tritt bei Anwendung der Phenylhydrazone nicht ein.

Will man sich des Phenylhydrazins zur Reinigung des Irisketons bedienen, so verfährt man wie folgt:

Ein Gemisch aus äquimolecularen Mengen von rohem Irisketon¹⁾ und Phenylhydrazin wird einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und sodann der Destillation im Dampfströme unterworfen. Das überschüssige Phenylhydrazin und vorhandene Verunreinigungen gehen über, während das Phenylhydrazon des Irisketons im Destillirgefäss zurückbleibt. Dasselbe bildet ein braunes Oel und wird durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, welche allmählich hinzuzufügen ist, in Phenylhydrazin und Irisketon, das den Namen Iron erhalten hat, zerlegt. Wenn man die Behandlung des rohen Ketons mit schwachen Oxydationsmitteln unterlässt, so erhält man ein Iron, welches beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd noch Spuren von Oelsäure liefert, voraussichtlich also noch Oelsäurealdehyd enthält. Dieser Sachverhalt ist verständlich, da Aldehyde und Ketone sich bei dem angegebenen Reinigungsverfahren gleich verhalten.

Iron, $C_{13}H_{20}O$.

Das aus dem wässrigen Destillat durch Ausziehen mit Aether gewonnene und, wenn erforderlich, nochmals im Dampfströme rectificirte Oel wird im luftverdünnten Raume übergesiedet. Das reine Iron geht

¹⁾ Die Moleculargrösse des Irisketons ergibt sich aus den nachstehenden Versuchen.

unter 16 mm Druck bei 144° über. Es hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.939 und einen Brechungsindex n_D von 1.50113. Es löst sich kaum in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Seine Zusammensetzung entspricht der oben angeführten Formel.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}O$.

Procente: C 81.25, H 10.42.

Gef. » » 81.14, 81.02, 80.98, » 10.93, 10.66, 10.72.

Bestimmung der auf Wasserstoff bezogenen Dampfdichte nach A. W. v. Hofmann:

Berechnet 96. Gefunden 99 und 98.5.

Bestimmung der Moleculargröße nach Raoult in eisessigsaurer Lösung:
Berechnet 192. Gefunden 226.

Molecularrefraction:

Nach der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$
berechnet:
60.24.

Unter Annahme von zwei Aethylenbindungen aus den Brechungsincementen der Atome zusammengestellt:

59.54.

Iron dreht die Ebene des polarisirten Lichtstrahles nach rechts, in einer 1 cm langen Schicht wurde eine Ablenkung von ca. 40° beobachtet.

Das auf gewöhnlichem Wege hergestellte Ironoxim, $C_{13}H_{20}NOH$, ist ein in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin lösliches Oel. Nach wochenlanger starker Abkühlung hatten sich daraus einmal wenige Krystalle abgeschieden. Wir haben sie benutzt, um etwas grössere Mengen des öligen Ironoxims in den krystallisirten Zustand überzuführen. Dies gelingt auf folgendem Wege: Das ölige Oxim wird in wenig niedrigsiedendem Ligroin gelöst, die Lösung stark abgekühlt und mit einigen Krystallen versetzt. Die Krystallisation erfolgt immer spärlich und sehr langsam. Das nach längerer Zeit abgeschiedene feste Oxim wird auf einem gekühlten Trichter gesammelt, mit wenig stark gekühltem Ligroin ausgewaschen und unter gleichen Bedingungen wiederholt umkrystallisirt. Man gewinnt es so in glänzenden, weissen, bei 121.5° schmelzenden Blättchen. Die Umwandlung ist indessen niemals vollständig; das ölige Ironoxim dürfte daher aus einem Gemenge mehrerer stickstoffisomerer Oxime bestehen.

Analyse des krystallisirten Ironoxims: Ber. für $C_{13}H_{21}NO$.

Procente: C 75.36, H 10.15, N 6.76.

Gef. » » 75.03, 75.02, » 10.63, 10.32, » —

Auch der Stickstoffgehalt der Verbindung ist zweimal auf wenige Zehntel Procente stimmend ermittelt worden¹⁾.

¹⁾ Anmerkung: Ich habe die Aufzeichnungen über die vor etwa fünf Jahren ausgeführten Stickstoffbestimmungen verlegt und kann daher die betreffenden Zahlen nicht anführen.
Ferd. Tiemann.

Bestimmung der Moleculargrösse des krystallisirten Ironoxims in eisessigsaurer Lösung nach Raoult:

Berechnet 207. Gefunden 230.

Das soeben beschriebene feste Ironoxim ist das erste Derivat des Irons, welches wir im krystallisirten Zustande erhalten haben. Zu jener Zeit war dasselbe für die sichere Feststellung der Ironformel von grösster Bedeutung. Die Substanz ist ausserordentlich schwer zugänglich. Schliesslich gelang es aber, davon so viel anzusammeln, dass daraus manipulirbare Mengen von Iron regenerirt werden konnten. Das so hergestellte Iron zeigte alle Eigenschaften des anderweitig sorgfältig gereinigten Irons und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

Ber. für $C_{13}H_{20}O$.

Procente: C	81.25	H	10.42,
Gef. »	» 80.95, 81.20,	»	10.60, 10.62.

Das Ironoxim ist durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht in ein Nitril überzuführen und wird, wie schon bemerkt, durch stärkere Mineralsäuren im Sinne der Beckmann'schen Reaction unter Bildung einer Base zerlegt. Das eine wie das andere Verhalten lässt ersehen, dass die Substanz das Oxim eines Ketons ist.

Das Iron ist ein Methylketon. Seine Formel kann demnach in $C_{11}H_{17} \cdot CO \cdot CH_3$ zerlegt werden. Bei dem Schütteln des Irons mit einer erwärmten Lösung von Natriumhypochlorit wird das Methyl der Gruppe $CO \cdot CH_3$ als Chloroform abgespalten. Die gleichzeitig entstehende Säure $C_{11}H_{17}CO_2H$ ist immer mit einer chlorhaltigen Säure verunreinigt und bildet einen dickflüssigen Syrup. Die Calciumbestimmung in ihrem Calciumsalz hat einen nur annähernd stimmen den Werth ergeben. Die Reinigung der Säure bietet so grosse Schwierigkeiten, dass wir von der weiteren Untersuchung derselben abgesehen haben.

Das Phenylhydrazon des Irons ist bislang nur als gelbbraunes Oel erhalten worden. Einige Derivate des Phenylhydrazins, z. B. die *p* Hydrazinbenzoësäure, geben dagegen mit Iron feste, sehr beständige Condensationsproducte.

Die behufs Ausbildung einer Methode zur quantitativen Bestimmung des Irons unternommenen Versuche sind noch nicht abgeschlossen; wir gedenken, darauf später zurückzukommen. Eine annähernde Schätzung des Gehaltes der Iriswurzeln an Aroma gestatten jedoch die nach dieser Richtung bereits gemachten Beobachtungen. Im Verlauf dieser Untersuchung sind Wurzeln verarbeitet worden, welche in 100 kg nicht mehr als 8—9 g Iron enthalten können, und andere, welche in 100 kg ca. 30 g Iron enthalten müssen.

Der Geruch des reinen Irons ist scharf und im concentrirten Zustande anscheinend völlig verschieden von dem der Veilchen. Der

Oxydationsproducte des Irens.

Wenn man Iron mit Oxydationsmitteln wie Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. f. behandelt, so wird das Molekül dieses Ketons unter Bildung von gesättigten aliphatischen Säuren der niedrigen Kohlenstoffreihe, unter denen sich je nach den bei der Oxydation inne gehaltenen Bedingungen wechselnde Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Isobuttersäure und wahrscheinlich auch von Isovaleriansäure befinden, weitgehend zertrümmert. Das Entstehen dieses Säuregemisches liefert keine zuverlässigen Aufschlüsse über die Constitution des Irens.

Wenn man dagegen Iren mit Chromsäure- oder Kaliumpermanganatlösung unter bestimmten Bedingungen vorsichtig oxydirt, so werden Producte erhalten, welche noch in einfachen Beziehungen zu diesem Kohlenwasserstoff stehen.

Trioxydehydroiren, $C_{13}H_{16}O_3$.

Behufs Umwandlung des Irens in diese Verbindung verfährt man, wie folgt:

Man löst Chromsäure in wenig Wasser, versetzt diese Lösung mit Eisessig und fügt dazu sehr allmählich und in kleinen Portionen die eisessigsäure Auflösung des Irens. Man überlässt das Gemisch mehrere Stunden sich selbst und führt sodann die Oxydation weiter, indem man die Flüssigkeit 5 — 10 Minuten lang auf 50 — 60° erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man die grüne Lösung in Wasser und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit einer Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt, um daraus die vom Aether aufgenommene Essigsäure und geringe Mengen bei der Oxydation gebildeter organischer Säuren zu entfernen. Aus der so gereinigten ätherischen Lösung nimmt Kalilauge beim Schütteln wesentlich nur Trioxydehydroiren, das erste fassbare Oxydationsproduct des Irens auf, während im Aether ein, aus Iren und vielleicht auch Dehydroiren $C_{13}H_{16}$ ¹⁾ bestehendes, neutrales Oel zurückbleibt. Dasselbe wird immer wieder der gleichen Oxydation und Behandlung unterworfen und giebt dabei neue Mengen von Trioxydehydroiren. Geht man z. B. von 4 g Iren aus, so liefert noch die siebente Oxydation nicht zu vernachlässigende Mengen von dieser Verbindung.

Das Trioxydehydroiren hat, wie man sieht, schwach saure Eigenschaften. Um die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Verbindung weiter zu reinigen, löst man sie in überschüssigem Natriumcarbonat und schüttelt diese Lösung behufs Abtrennung der noch vorhandenen Verunreinigungen wiederholt mit Aether aus. Man verjagt den gelösten Aether durch Erhitzen aus

1) Siehe später.

der wässrigen sodahaltigen Flüssigkeit und übersättigt sie mit Kohlensäure, welche das Trioxydehydroiren in Freiheit setzt.

Die durch Ausäthern isolirte und aus Benzol umkrystallisirte Verbindung bildet stark lichtbrechende, bei 154 — 155° schmelzende Rhomboëder. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in siedendem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform, wird aber von kaltem Lignoïn nicht aufgenommen und giebt beim Verdampfen ihrer Lösung in überschüssiger Natronlauge ein krystallisirendes Natriumsalz.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_3$.

Procente: C 70.90, H 7.27.

Gef. » » 70.81, 70.61, 70.60, » 7.31, 7.29.

Iregenondicarbonsäure, $C_{13}H_{14}O_5$,

wird erhalten, indem man Trioxydehydroiren in heisser Sodalösung aufnimmt, die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur erkalten lässt und mit soviel stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt, dass auf 1 Mol. Trioxydehydroiren 3 Atome zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs kommen. Man lässt das Gemisch unter zeitweiligem Zusatz von etwas Essigsäure 48 Stunden stehen, entfernt die letzte Spur unverbrauchten Kaliumpermanganats durch einen Tropfen Natriumbisulfidlösung, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Der Aetherrückstand wird mit Benzol behufs Entfernung kleiner Mengen unverändert gebliebenen Trioxydehydroirens gekocht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene starke Säure bildet, je nachdem sie sich schnell oder langsam ausscheidet, kurze Nadeln oder deutliche schiefe Prismen vom Schmelzpunkt 227°, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_5$.

Procente: C 62.40, H 5.60.

Gef. » » 62.32, 62.29, » 5.72, 5.74.

Die später erörterte Constitution dieser Ketondicarbonsäure erhellt aus ihrer Umwandlung in das nachstehend beschriebene weitere Oxydationsproduct des Irens.

Iregenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$

wird aus der soeben angeführten Säure und dem Trioxydehydroiren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die Auflösung des Trioxydehydroirens in Natronlauge entfärbt beim Erwärmen Chamäleonlösung schnell, bis diese auf 1 Mol. Trioxydehydroiren 6 Atome Sauerstoff abgegeben hat. Die aus der vom Manganschlamm abfiltrirten alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Verbindung wird leicht von saurem schwefligsaurem Natrium aufgenommen und geht da-

mit eine in wässriger Lösung beständige Doppelverbindung ein. Sie kann durch Ausschütteln der Bisulfidlösung mit Aether von den letzten Spuren anhaftender Verunreinigungen befreit werden. Die neue Säure wird durch dieses Verhalten als Ketonsäure gekennzeichnet. Die aus der Doppelverbindung durch überschüssige Schwefelsäure in Freiheit gesetzte und durch Ausäthern isolirte Säure scheidet sich bei längerem Stehen ihrer concentrirten, wässrigen, auf mindestens 5° abgekühlten Lösung in körnigen, krystallwasserhaltigen Prismen aus, welche das Krystallwasser bei 110° verlieren und bei 227° unter Aufbrausen und Zersetzung schmelzen.

Die Iregenontricarbonsäure löst sich leicht in Wasser von Zimmertemperatur, Alkohol wie Aether auf und ist unlöslich in Benzol und Ligroin. Mit Phenylhydrazin giebt sie ein in Wasser unlösliches, amorphes Condensationsproduct.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: Ber. für $C_{13}H_{12}O_7$.

Procente: C 55.72, H 4.28.

Gef. » » 55.21, » 4.43.

Von den Salzen der Iregenontricarbonsäure ist das zweibasische Baryumsalz $BaC_{13}H_{10}O_7$ leicht krystallisirt zu erhalten.

Baryumbestimmung: Ber. Procente: Ba 33.62.

Gef. » » 33.01.

Um die Anzahl der im Molekül der Säure vorhandenen Carboxyle zu bestimmen, ist ihr Trimethylester, $C_{10}H_9O(CO_2CH_3)_3$, durch Einleiten von Salzsäure in ihre methylalkoholische Lösung dargestellt worden. Derselbe wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroin in derben, bei 127 — 128° schmelzenden Krystallen gefällt, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}O_7$.

Procente: C 59.62, H 5.59.

Gef. » » 59.51, » 5.70.

Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6^1$).

Diese Säure entsteht immer als Endproduct, wenn man Iren zuerst mit schwachen und sodann mit starken Oxydationsmitteln behandelt, oder wenn man Trioxydehydroiren, Iregenondicarbonsäure oder Iregenontricarbonsäure energisch oxydirt. Die zuletzt erwähnte Verbindung geht bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser in das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure über, aus welchem diese durch Auflösen desselben in Alkalilauge und Fällen der alkalischen Lösung mit Mineralsäuren unschwer gewonnen werden kann.

¹⁾ Dieser Name ist gewählt worden, um dadurch zum Ausdruck zu bringen, dass die so bezeichnete Säure ein Oxydationsproduct sowohl des Irens als auch des später beschriebenen Ionens ist.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Ioniregentricarbonsäure krystallisirt in weissen Nadeln, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie Alkohol und Aether, wird aber von Benzol und Ligroin nicht aufgenommen. Sie verliert gegen 150° ein Molekül Wasser und verwandelt sich in ihr Anhydrid. Die Salze der Säure krystallisiren gut. Bei der trocknen Destillation ihres dreibasischen Silbersalzes wird allem Anschein nach Isopropylbenzol abgespalten. Die Ioniregentricarbonsäure ist eine ausserordentlich beständige Verbindung. Man kann sie lange Zeit mit starken Oxydationsmitteln erhitzen, ohne dass sie zersetzt oder umgewandelt wird; sie scheidet sich aus einer erwärmten Lösung in concentrirter Schwefelsäure bei dem Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus und ihr Anhydrid geht bei hoher Temperatur völlig unzersetzt über.

Analyse der freien Säure: Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$.

Procente: C 57.14, H 4.76.

Gef. » » 56.91, 5738, » 4.91, 4.84.

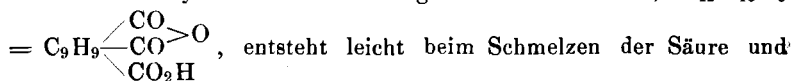
Der Trimethylester der Ioniregentricarbonsäure, $C_9H_9(CO_2CH_3)_3$, auf bekanntem Wege hergestellt, krystallisirt aus warmem Ligroin in farblosen, bei 93° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{18}O_6$.

Procente: C 61.23, H 6.12.

Gef. » » 61.33, » 6.29.

Das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{10}O_5$



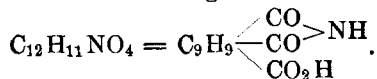
wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol, in welchem die unveränderte Säure unlöslich ist, in weissen, wie schon bemerkt, bei 214° schmelzenden Blättchen gewonnen. Das Anhydrid enthält noch eine freie Carboxylgruppe und löst sich daher selbst in kalter Sodalösung unter Aufbrausen auf.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}O_5$.

Procente: C 61.54, H 4.27.

Gef. » » 61.54, » 4.44.

Imidsäure aus Ioniregentricarbonsäure,



Das Ammoniaksalz der Ioniregentricarbonsäure bleibt als weisse Krystallmasse zurück, wenn man die Auflösung der Säure in überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade verdampft. Wenn man das Ammoniaksalz im Kohlensäurestrom der trockenen Destillation unterwirft, so geht es in die entsprechende Imidsäure über. Das aus weissen Nadeln bestehende Sublimat wird zur Reinigung in verdünnt-

tem Ammoniak gelöst und nach dem Entfärben der Lösung durch Thierkohle mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Die so erhaltene Imidsäure bildet ein weisses, krystallinisches, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches über 300° schmilzt und, wenige Grade höher erhitzt, siedet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NO_4$.

Procente: C 61.80, H 4.72, N 6.01.

Gef. » » 61.72, » 4.78, » 6.18.

Silbersalz der vorstehenden Imidsäure, $C_9H_9 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \text{ Ag} \end{matrix} \text{NH}$.

Dasselbe wird erhalten, indem man die Imidsäure in verdünntem Ammoniak löst, die Lösung genau mit Salpetersäure neutralisirt und mit Silbernitrat fällt. Es bildet ein weisses Pulver, welches sich am Licht nur schwach rosa färbt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}AgNO_4$.

Procente: Ag 31.76.

Gef. » » 31.66.

Dimethylhomophthalsäureimid, $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle NH$.

Das soeben beschriebene Silbersalz geht bei der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom unter Kohlensäureabspaltung in das von S. Gabriel¹⁾ zuerst dargestellte Imid der Dimethylhomophthalsäure über. Man muss ein scharf getrocknetes Präparat zu dieser Operation anwenden, sowie schnell und stark erhitzen, da dabei sonst viel von der unveränderten Imidsäure zurückgewonnen wird. Man löst das Sublimat in Aether, nimmt den beim Verdampfen des Aethers erhaltenen Rückstand in Natronlauge auf und fällt die alkalische Lösung mit Salmiak. Das durch Ausschütteln mit Aether isolirte Reactionsproduct wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin vom Siedepunkt 60–80°²⁾ in weissen, bei 118° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche sich nicht in Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester lösen. Hr. S. Gabriel, welcher den Schmelzpunkt der Verbindung etwas höher bei 119–120° angiebt, hat die Güte gehabt, uns eine von ihm bereitete Probe derselben zur Verfügung zu stellen; bei dem vorgenommenen Vergleich haben sich die beiden Dimethylhomophthalimide verschiedener Herkunft als völlig identisch erwiesen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$.

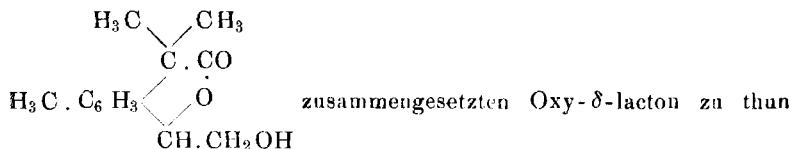
Procente: C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Gef. » » 69.93, » 5.83, » 7.65.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1198.

²⁾ Ein niedriger siedendes Ligroin darf man zum Umkrystallisiren des Dimethylhomophthalimids nicht anwenden, da es darin unlöslich ist.

und wahrscheinlichste erscheinen. Zuerst hatten wir vermuthet, es in dieser Substanz mit einem etwa im Sinne der Formel:



zu haben. Wir sind von dieser Ansicht zurückgekommen, weil die unter der Einwirkung oxydirender Agentien erfolgende Bildung des Trioxydehydroirens mit einer derartigen Aufspaltung des alicyclischen Dehydroirenringes nicht ungezwungen in Einklang zu bringen ist.

Die für die übrigen Verbindungen aufgestellten Formeln bedürfen der weiteren Erläuterung nicht.

4) Ioniregentricarbonsäure

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \diagdown \quad \text{CH}_3 \\
 \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\
 \quad \quad \text{C} \quad \text{CO}_2\text{H} (1) \\
 \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\
 \quad \quad \text{CO}_2\text{H} (2)
 \end{array}$$

kann nur nach der Formel $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ zusammengesetzt sein, da sie auf dem oben geschilderten, indirecten Wege unter Kohleensäureabspaltung in Dimethylhomophtalsäure umzuwandeln ist.

Rückschlüsse aus den vorstehenden Versuchen auf die chemische Natur von Iren und Iron.

a) Iren.

Dehydroiren leitet sich von einem dihydrierten und Iren von einem tetrahydrierten Naphtalin ab, welche beide zwei mit einander verbundene Ringe enthalten. Aus dem Abbau des Irems ergibt sich, dass von den drei in diesem Kohlenwasserstoff vorhandenen Methylgruppen die zwei an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen dem einen und die dritte dem anderen Ringe angehören. Iren verhält sich wie ein Terpen und nicht wie ein, in dem einen Ringe tetrahydriertes Naphtalin mit fertig gebildetem Benzolkern. Es verharzt allmählich an der Luft, addirt begierig Brom und lässt sich nicht wie alkylierte Benzole glatt aboxydiren, sondern nur bei Innehaltung bestimmter Bedingungen in Benzolderivate überführen.

Aus diesem Verhalten folgt, dass Iren als Dehydroiren aufzufassen ist, in welchem eine der drei doppelten Bindungen seines Benzolkerns durch zwei herangetretene Wasserstoffatome zu einer einfachen Bindung aufgelöst ist. Die bisher erörterten Versuche entscheiden nicht, an welchen Kohlenstoffatomen in dem dihydrierten, ausserdem durch die alleinstehende Methylgruppe gekennzeichneten Benzolringe des Irems die betreffenden beiden Wasserstoffatome haften. Auch die Stellung der soeben erwähnten Methylgruppe in diesem

Iron und seine Abkömmlinge zu erlangen. Versuche, bei denen wir von dem Citral ausgegangen sind, haben weitere Aufschlüsse gegeben.

Synthetische Versuche.

Das von der Fabrik ätherischer Oele in Firma Schimmel & Co. in Leipzig im Citronen- und Lemmongrasöl aufgefunden und von F. W. Semmler zuerst durch Oxydation von Geraniol erhaltene Citral, $C_{10}H_{16}O$, ist ein, wie es scheint, in den wohlriechenden Pflanzen des Oefteren vorkommender Aldehyd. F. W. Semmler hat dargethan, dass Citral unter der Einwirkung von Kaliumhydrosulfat Wasser abspaltet und in Cymol übergeht. Er hat auf Grund dieser Umwandlung sowie des optischen Verhaltens des zugehörigen Alkohols für das Citral die Formel: $CH_3 \cdot \overset{1}{CH} \cdot \overset{2}{CH} \cdot \overset{3}{CH_2} \cdot \overset{4}{CH} \cdot \overset{5}{CH} \cdot \overset{6}{C} : \overset{7}{CH} \cdot \overset{8}{CH} \cdot COH$ aufgestellt.

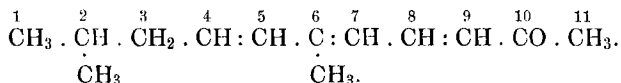
In dem wissenschaftlichen Laboratorium von Haarmann & Reimer werden seit längerer Zeit Versuche angestellt, um diese Auffassung durch die Synthese des Citrals zu controlliren. Dieselbe bietet besondere Schwierigkeiten dar, weil von einem Dimethyl . 2 . 6 . oct . dien . 4 . 6 . al 8 — so ist ein Aldehyd von der obigen Formel nach der neuen Nomenclatur zu bezeichnen — in Folge der beiden im Molekül der Substanz vorhandenen Aethylenbindungen mehrere Configurationen (maleinoide und fumaroide) möglich sind. Die synthetischen Versuche haben noch nicht den erwünschten Abschluss gefunden; man ist daher vorläufig auf das Studium der Umsetzungen und Zerlegungen des Citrals angewiesen, um weiteren Aufschluss über die chemische Constitution dieses Aldehyds zu erlangen. Noch leichter als durch Kaliumhydrosulfat lässt sich Citral durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in *p*-Isopropylmethylbenzol umwandeln. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet scharf, wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Terephtalsäure und der bei 155—156° schmelzenden *p*-Oxypropylbenzoësäure, $(CH_3)_2C \cdot OH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, oxydirt, welche bei dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ihrerseits in Wasser und die bei 160—161° schmelzende *p*-Propenylbenzoësäure, $CH_2 : C \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, zerfällt.

Dieser äusserst glatt erfolgende Uebergang spricht entschieden für die obige Citralformel. Sie wird ferner durch eine Reihe anderer Versuche gestützt, welche F. W. Semmler und der eine von uns angestellt haben¹⁾.

¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung von Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler.

Pseudoionon

(Dimethyl . 2 . 6 . undectrien . 4 . 6 . 8 . on 10),



Citral muss sich wie andere Aldehyde mit Aceton condensiren lassen. Es sollte dabei ein ungesättigtes Keton von der Bruttoformel des Ions entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die Condensation erfolgt, wenn man gleiche Gewichtstheile von Citral und Aceton mehrere Tage mit einer alkalischen Flüssigkeit, zweckmässig mit einer gesättigten Lösung von Baryumhydrat, schüttelt. Man nimmt die Reactionsproducte in Aether auf und unterwirft den beim Abdampfen des Aethers bleibenden Rückstand unter vermindertem Druck der fractionirten Destillation, indem man die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraction gesondert auffängt. Man vertreibt daraus unangegriffenes Citral, unverändert gebliebenes Aceton und flüchtige Condensationsproducte des letzteren im mässigen Dampfstrom und fractionirt das zurückbleibende Oel nochmals *in vacuo*. Die unter 12 mm Druck bei 143—145° siedende Fraction besteht aus dem gesuchten ungesättigten Keton, welches den Namen Pseudoionon erhalten hat.

Dasselbe bildet ein wasserhelles Oel von 0.9044 Volumgewicht und einem Brechungsindex n_D von 1.5275. Es wird durch alkalische Agentien und starke Säuren bei geringen Temperatursteigerungen unter Bildung unerquicklicher Harze leicht zersetzt, hat einen eigenartigen, aber nicht sehr ausgesprochenen Geruch, verbindet sich wie die Mehrzahl der höher molecularen Ketone nicht mehr mit Natriumbisulfit, zeigt aber im Uebrigen die charakteristischen Eigenschaften der Ketone und liefert wie diese mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin etc. Condensationsproducte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$.

Procente: C 81.25, H 10.42.

Gef. » » 80.67, » 10.50.

Molecularrefraction nach der	Aus den Brechungsincrementen
Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$ berechnet:	der Atome unter Annahme von
65.3.	drei Aethylenbindungen zusammen-
	mengestellt: 60.94.

Die Molecularrefraction des Pseudoionons ist wie die des Citrals und Citraloxims¹⁾ anormal hoch.

Das Phenylhydrazon und Oxim des Pseudoionons sind dickflüssige Oele, deren Eigenschaften zur weiteren Untersuchung nicht einladen.

¹⁾ Siehe ebendasselbst.

Ionon, $C_{13}H_{20}O$.

Das Pseudoionon erleidet eine eigenartige Veränderung, wenn man es mit verdünnten Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure behandelt; es geht dabei in ein isomeres, Ionon genanntes Keton von niedrigerem Siedepunkt, höherem Volumgewicht und etwas schwächerem Lichtbrechungsvermögen über. Diese Umwandlung lässt sich z. B. wie folgt bewirken:

Ein Gemisch aus 20 Th. Pseudoionon, 100 Th. Wasser, 2.5 Th. Schwefelsäure und 100 Th. Glycerin wird im Oelbade mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Aether ausgezogen. Das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wird der fractionirten Destillation unterworfen. Man fängt die unter 12 mm Druck bei $125-135^{\circ}$ übergehenden Theile gesondert auf, welche aus rohem Ionon bestehen. Dieses kann durch fortgesetztes Fractioniren *in vacuo* oder nach der unter Iron angegebenen Methode weiter gereinigt werden. Das reine Ionon siedet unter 12 mm Druck bei $126-128^{\circ}$, hat ein Volumgewicht von 0.9351 bei 20° und einen Brechungsindex n_D von 1.507. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Es besitzt einen frischen Blumengeruch, welcher an den Geruch der Veilchen und zugleich etwas an den der Weinblüthe erinnert und in starker Verdünnung am deutlichsten hervortritt.

Will man die Invertirung des Pseudoionons in Ionon durch stärkere Mineralsäuren bewirken, so hat man, wie sich bei der leicht eintretenden Verharzung des Ausgangsmaterials von selbst versteht, niedrigere Temperaturen zu beobachten. Unter der Einwirkung oxydirender Agentien entstehen aus Ionon alsbald gesättigte, aliphatische Säuren der niederen Kohlenstoffreihe.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}O$.

Procente: C 81.25, H 10.42.

Gef. » » 81.14, » 10.47.

Molécularrefraction nach der	Aus den Brechungsincrementen
Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ berechnet:	der Atome unter Annahme von
61.1.	zwei Aethylenbindungen zusammen-
	gestellt: 59.54.

Auch in diesem Falle fällt die gefundene Zahl der theoretischen gegenüber noch etwas zu hoch aus.

Ionen, $C_{13}H_{18}$.

Ionon geht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in einen Kohlenwasserstoff über, welchen wir Ionen nennen. Die bei dieser Umwandlung innezuhaltenen Bedingungen sind genau dieselben, welche für die Darstellung von Iren aus Iron angegeben sind.

Ionen bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches Oel, welches unter 10 mm Druck bei 106—107°, also einige Grade niedriger als Iren siedet. Es hat bei 20° ein Volumgewicht von 0.9338 und einen Brechungsindex n_D von 1.5244.

Es ist dem Iren sehr ähnlich, hat wie dieses die Eigenschaften eines Terpens, verharzt also bei längerem Stehen an der Luft, nimmt in essigsaurer Lösung begierig Brom auf u. s. f.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{18}$.

Procente: C 89.65, H 10.35.

Gef. » » 89.37, » 10.37

Molecularrefraction nach der	Unter Annahme von drei Aethylen-
Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$ berechnet:	bindungen aus den Brechungs-
57.00.	incrementen der Atome zusammen-
	gestellt: 56.52.

Trotz der weitgehenden Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften sind Iren und Ionen nicht identische, sondern structurisomere Kohlenwasserstoffe, wie der Verlauf des Abbaues von Ionen zeigt.

Oxydationsproducte des Ionens.

Wenn man Iren und Ionen vorsichtig mit Oxydationsmitteln, z. B. mit Lösungen von Chromsäure oder Kaliumpermanganat behandelt, so treten anscheinend dieselben Erscheinungen ein; die nächsten Oxydationsproducte der beiden Kohlenwasserstoffe sind gleichwohl von einander verschieden.

a) Oxydation des Ionens mit Chromsäure.

25 Theile Ionen, in 500 Theilen Eisessig gelöst, werden unter sorgfältigem Kühlen mit Eis nach und nach mit der Lösung von 50 Theilen Chromsäureanhydrid in 150 Theilen Wasser und soviel Eisessig versetzt, dass eine klare Flüssigkeit entsteht. Man überlässt das Gemisch während 24 Stunden sich selbst, giesst sodann in viel Wasser und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Natriumbicarbonatlösung behandelt, welche ausser Essigsäure die neugebildeten organischen Säuren aufnimmt, und darauf mit Natronlauge geschüttelt, in welche ein minder saures Oxydationsproduct übergeht. Der alsdann noch im Aether zurückbleibende Kohlenwasserstoff (unverändertes Ionen und vielleicht auch Dehydroionen enthaltend) wird 12—15 Male, d. h. bis zur völligen Umwandlung in Verbindungen von sauren Eigenschaften, unter den nämlichen Bedingungen der gleichen Behandlung unterworfen.

Durch Ansäuern und Ausäthern der Natriumbicarbonatlösung wird ein Gemenge von drei festen Säuren gewonnen.

Aus der Natronlauge erhält man auf gleichem Wege eine einheitliche Substanz von weniger sauren Eigenschaften.

Trennung des entstandenen Säuregemenges.

Der Gehalt desselben an den einzelnen Bestandtheilen schwankt je nach den während der Oxydation innegehaltenen Bedingungen. Die Temperatur des Oxydationsgemisches und die Dauer der Einwirkung der Chromsäure sind auf das Mengenverhältniss der Producte von besonderem Einfluss. Behufs Scheidung der drei Säuren von einander stellt man durch Kochen des Gemisches mit Wasser und Calciumcarbonat eine Lösung ihrer Calciumsalze dar. Beim Eindampfen dieser Lösung krystallisirt zuerst das Calciumsalz der Ionegencarbonensäure ($C_{12}H_{14}O_4$) aus, während die Calciumsalze einer Säure von der Formel $C_{13}H_{14}O_3$, die wir Ionengenogonsäure nennen, und das Calciumsalz der bereits beschriebenen Ioniregentricarbonensäure $C_{12}H_{12}O_6$ in der Mutterlauge zurückbleiben. Man säuert diese an, extrahirt mit Aether, nimmt den Aetherrückstand in wenig Alkohol auf, versetzt die Lösung mit viel heissem Wasser und kocht bis zur Entfernung des Alkohols. Bei dem Erkalten scheidet sich Ionengenogonsäure aus, während die löslichere Ioniregentricarbonensäure erst nach dem Einengen der Flüssigkeit krystallisirt.

Wir beschreiben zunächst die im Vorstehenden erwähnten beiden neuen Säuren.

Ionengenogonsäure, $C_{13}H_{14}O_3$.

Die auf die soeben angegebene Weise dargestellte und durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser gereinigte Säure bildet weisse, bei 237° schmelzende Nadeln, welche sich äusserst schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform lösen. Bei energischer Oxydation liefert diese Verbindung ausschliesslich Ioniregentricarbonensäure; lässt man aber auf die Lösung der Säure in Soda bei Zimmertemperatur verdünnte Chamäleonlösung wirken, so entsteht ein Gemenge aus Ioniregentricarbonensäure, der hierunter angeführten Ionegencarbonensäure und der später beschriebenen Ionegenontricarbonensäure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$.

	Procente: C	71.56,	H	6.45
Gef.	»	» 71.10,	» 71.81,	» 6.44, 6.74.

Ionegencarbonensäure, $C_{12}H_{14}O_4$.

Die durch Salzsäure aus ihrem Calciumsalz abgeschiedene, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure bildet glashelle, schwer selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und siedendem Benzol lösliche Prismen. Sie schmilzt bei raschem Erhitzen bei $130 - 131^{\circ}$, bei langsamem Erhitzen einige Grade niedriger und geht dabei in das Ionegencarbonensäureanhydrid, $C_{12}H_{12}O_3$, über, welches aus heissem Ligroin in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° krystallisirt.

Analyse der freien Säure: Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$.

Procente: C 64.86, H 6.31.

Gef. » » 64.66, » 6.61.

Die Säure ist zweibasisch und bildet ein in Wasser schwer lösliches, gut krystallisirendes Calciumsalz. Wenn man dasselbe gemengt mit Natronkalk der trockenen Destillation unterwirft, so entsteht, wie nicht zu bezweifeln ist, *p*-Isopropylmethylbenzol (Cymol). Die davon bislang erhaltenen Mengen haben leider nicht ausgereicht, um sie durch Umwandlung in *p*-Oxypropylbenzoësäure und *p*-Propenylbenzoësäure endgültig als Cymol zu charakterisiren. Das Silbersalz der Ionegencardicarbonsäure ist, frisch gefällt, in siedendem Wasser ziemlich löslich, wird aber nach dem Trocknen unlöslich. Die Reinigung des Silbersalzes durch Auswaschen wird dadurch etwas erschwert. Das der Analyse unterworfenen Silbersalz hätte vorher noch weiter gereinigt werden sollen. Die damit angestellte Silberbestimmung zeigt indessen zur Genüge, dass es im Molekül zwei Atome Silber enthält.

Ber. für $C_{12}H_{12}Ag_2O_4$. Procente: Ag 49.50.

Gef. » » 48.01.

Die Ionegencardicarbonsäure geht bei der Oxydation mit Chamäleonlösung glatt in Iouiregentricarbonsäure über.

Ionegenalid, $C_{12}H_{14}O_3$.

Die unter der Einwirkung von Chromsäure aus Ionen neben dem beschriebenen Säuregemisch entstehende Verbindung von schwächer sauren Eigenschaften, welche, wie beschrieben, schliesslich in Natronlauge aufgenommen und aus dieser Lösung nach dem Ansäuern durch Ausäthern isolirt wurde, zeigt lactonartige Eigenschaften. Man reinigt sie durch nochmaliges Auflösen in Natronlauge, mehrfaches Waschen dieser Lösung mit Aether, Verjagen des Aethers aus der wässrigen Flüssigkeit, Füllen mit Kohlensäure und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol.

Dabei werden durchscheinende Blättchen erhalten, welche sich leicht in Alkohol, warmem Benzol und Chloroform, aber nicht in Wasser und Ligroin lösen und bei 175° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$.

Procente: C 69.90, H 6.80.

Gef. » » 69.85, 69.85, » 6.96, 6.90.

Die Formel der Ionegencardicarbonsäure $C_{12}H_{14}O_4$ kann in $C_{10}H_{12}(CO_2H)_2$ aufgelöst werden. Der soeben beschriebene Körper scheint seiner Formel $C_{12}H_{14}O_3$ nach als Halbaldehyd der Ionegencardicarbonsäure, $C_{10}H_{12}\begin{matrix} < CO_2H \\ COH \end{matrix}$, zeigt aber nicht die Eigenschaften einer Verbindung, welche eine freie Carboxyl- und eine freie Aldehydgruppe enthält. Unseres Erachtens ist es nicht zweifelhaft, dass bei der Oxydation des Ionens zunächst der Halbaldehyd der Ionegencardic-

bonsäure entsteht und dass die Aldehydgruppe in ihrer Orthoform $\text{CH}(\text{OH})_2$ unter Wasserabspaltung alsbald mit der Carboxylgruppe in Wechselwirkung tritt, wie dies in analoger Weise zwischen der Oxymethyl- und Carboxylgruppe der *o*-Oxymethylbenzoësäure bei der Bildung von Phtalid aus derselben geschieht. Wir halten die obige Verbindung für eine nach der Formel

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12} < \begin{array}{c} \text{CH.OH} \\ >\text{O} \\ \text{CO} \end{array}$$

zusammengesetzte, oxy-phtalidartige Substanz.

Die neue Nomenclatur hat für die Lactone, welche Anhydride von Alkohol- und Carboxylgruppen sind, den Namen Olide vorgesehen, wir nennen dementsprechend die Anhydride von Orthoaldehyd- und Carboxylgruppen Alide und bezeichnen die beschriebene Substanz aus diesem Grunde als Ionegenalid. Mit der soeben erläuterten Auffassung völlig im Einklang steht, dass das Ionegenalid mit grösster Leichtigkeit zu Ionegendicarbonsäure oxydirt werden kann. Zu dem Ende versetzt man die auf 0° abgekühlte Lösung des Ionegenalids in stark verdünnter Natronlauge so lange mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung, bis die Färbung einige Zeit bestehen bleibt. Das überschüssige Kaliumpermanganat wird durch Natriumbisulfit zerstört, die Lösung angesäuert, ausgeäthert und die bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Ionegendicarbonsäure durch Ueberführen in ihr Calciumsalz gereinigt.

b) Directe Oxydation des Ions mit Kaliumpermanganat, Ionegenontricarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$.

Dieselbe wird erhalten, wenn man Ionen bei gewöhnlicher Temperatur mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung schüttelt. Ihre Reinigung bietet grosse Schwierigkeiten, da gleichzeitig immer kleine Mengen von Ionegendicarbonsäure, ja selbst von Ionegenontricarbonsäure entstehen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus sehr wenig warmem Wasser wird die Ionegenontricarbonsäure in körnigen, weissen Krystallaggregaten erhalten, welche sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther lösen, dagegen von Benzol, Chloroform und Ligroin nicht aufgenommen werden. Die Ionegenontricarbonsäure geht als Ketonsäure ebenso leicht wie ihre Isomere, die Ionegenontricarbonsäure, in Natriumbisulfitlösung über. Dieses Verhalten kann man aber nicht zur Reinigung der zuerst genannten Ketonsäure benutzen, da sie zu leicht zersetzlich und aus der Bisulfitlösung nicht unverändert zurückzuerhalten ist.

Die Ionegenontricarbonsäure enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche im Exsiccator langsam, aber nicht ganz vollständig fortgehen und bei 100° nicht auszutreiben sind, da dabei die Säure theilweise zersetzt wird. Bislang sind sowohl bei der Krystallwasserbestimmung als auch bei der Analyse der freien Säure nur annähernd

Werthe erhalten worden. Mit etwas besserem Erfolge ist das aus der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat gefällte Silbersalz analysirt worden:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9Ag_3O_7$.

Procente: C 25.96, H 1.50, Ag 53.91.

Gef. » » 25.66, » 2.06, « 54.27.

Die krystallwasserhaltige Ionegenontricarbonsäure schmilzt je nach schnellem oder raschem Erhitzen bei $140-145^{\circ}$, wird um 150° wieder fest, sintert zwischen $199-201^{\circ}$, um gegen $207-208^{\circ}$ niederzuschmelzen. Es erhellt daraus deutlich die allmählich fortschreitende Zersetzung der Säure und der schliessliche Uebergang derselben in das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure. Die zuletzt genannte Säure entsteht mit quantitativen Ausbeuten, wenn man Ionegenontricarbonsäure mit Chromsäuregemisch oxydirt.

Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$.

Diese bereits beschriebene Verbindung wird als Endproduct der Oxydation auch aus dem Ionen direct erhalten, wenn man dasselbe zuerst mit schwachen und sodann mit starken Oxydationsmitteln behandelt.

Iren und Ionen sind, wie schon bemerkt, einander sehr ähnliche, isomere Kohlenwasserstoffe wie von Neuem aus der nachstehenden Zusammenstellung ihrer Eigenschaften erhellt:

	Iren	Ionen
Siedepunkt	$113-115^{\circ}$ unter 9 mm Druck	$106-107^{\circ}$ unter 10 mm Druck
Volumgewicht bei 20°	0.9402	0.9338
Brechungsindex n_D	1.5274	1.5244
Molecularrefraction aus $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{p}{d}$		
berechnet	56.93	57.00
Molecular-Refraction aus den Brechungsincrementen der Atome unter Annahme von drei doppelten Bindungen zusammengestellt	56.52	56.52

Beide sind, wie aus der Art ihrer Aboxydation hervorgeht, Trimethylderivate eines tetrahydrirten Naphthalins mit zwei combinirten Kohlenstoffatomringen. Beide enthalten, wie durch ihre Volumgewichte und Brechungsindices angezeigt wird, im Molekül drei Aethylenbindungen, welche in dem einen wie dem anderen Kohlenwasserstoff auf beide Ringsysteme vertheilt sein müssen, so zwar, dass auf das eine, welches unter Entziehung von zwei Wasserstoffatomen leicht den Benzolkern liefert, zwei doppelte Bindungen kommen, während dem anderen nur eine Aethylenbindung angehören kann. Es folgt dies

aus den terpenartigen Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe, aus ihrem Verhalten gegen Brom, Oxydationsmittel u. s. f.

Iren wie Ionen liefern unter gleichen Bedingungen bei der Einwirkung oxydirender Agentien als Endproduct Ioniregentricarbonsäure; man darf daraus folgern, dass die in beiden Kohlenwasserstoffen vor-

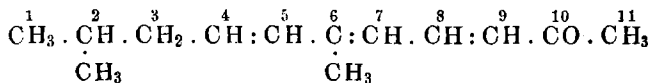


kommenden Reste: $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ gleich constituirt, bezw. identisch sind. Giebt nun die synthetische Bildungsweise des Ionens über die Constitution dieses Restes, über die Stellung der doppelten Bindungen und der Methylgruppe in demselben Aufschluss? Diese Fragen sind zunächst zu erörtern. Um zu einer Beantwortung derselben zu gelangen, muss die Bildungsweise des Ionens verfolgt werden.

Dasselbe entsteht durch Wasserentziehung aus Ionon und dieses unter Ringschliessung aus dem aliphatischen Pseudoionon.

Constitution des Ionons.

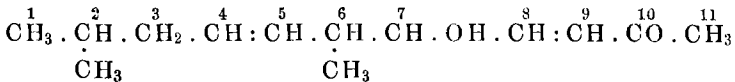
Es liegt, wie wir bereits erläutert haben, kein Grund vor, das Pseudoionon für etwas anderes als ein nach der Formel:



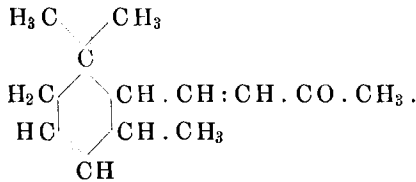
zusammengesetztes, ungesättigtes, aliphatisches Keton, für ein Dimethyl.2.6.undectrien.4.6.8.on.10 zu halten. Das Pseudoionon ist ein ausserordentlich schwer zu reinigendes Keton. Man kann darauf das für Iron beschriebene Reinigungsverfahren nicht anwenden, da bei der Einwirkung von Säuren auf die Condensationsproducte des Pseudoionons mit substituirten Ammoniaken (Phenylhydrazon, Oxim u. s. f.), gan abgesehen von der dabei eintretenden beträchtlichen Verharzung unter Ringschliessung immer Bildung der entsprechenden Abkömmlinge des Ionons, bezw. Abscheidung von Ionon aus diesen stattfindet. Es ist daher nicht auffallend, dass weder die Elementaranalyse, noch die Bestimmung der Molecularrefraction des Pseudoionons völlig befriedigende Ergebnisse geliefert haben. Jedenfalls sprechen die dabei erhaltenen Zahlen nicht gegen die obige Formel des Pseudoionons, welche sich in einfachster Weise aus seiner Bildung ergibt.

Bei dem Uebergange von Pseudoionon in Ionon muss sich, indem eine doppelte in eine einfache Kohlenstoffbindung übergeht, ein sechsgliedriger Kohlenstoffatomring schliessen, da bei der unter Wasserabspaltung erfolgenden Umwandlung von Ionon in Ionen, infolge einer zweiten Ringschliessung ein Derivat eines tetrahydrirten Naphtalins, also eine Verbindung mit einem Doppelring von bekannter Kohlenstoffatomzahl entsteht. Der bei der Invertirung von Pseudoionon zu Ionon sich bildende Atomring kann nicht beide im Ionon

vorhandene Aethylenbindungen und diejenigen Atome enthalten, welche bei der Aboxydation des Ionens den aromatischen Rest der Abbauproducte des Ionens liefern; denn in diesem Falle müssten bei vorsichtiger Aboxydation des Ionons direct Benzolderivate zu erhalten sein, was nicht der Fall ist. Das Molekül des Ionons wird vielmehr wie das des Irons bei der Einwirkung oxydirender Agentien unter Bildung von aliphatischen Säuren der niederen Kohlenstoffreihen, wie schon bemerkt, alsbald weitgehend zertrümmert. Bei der Invertirung von Pseudoionon zu Ionon muss sich demgemäss der nur eine Aethylenbindung enthaltende, auch im Ionon vorhandene Atomring bilden, welcher bei der Aboxydation der zuletzt genannten Verbindung zerfällt. Die Elemente dieses Atomringes sind aber von den Producten der Aboxydation des Ionens her genau bekannt, und es erhellt daraus die Art der Ringschliessung bei der Umwandlung von Pseudoionon in Ionon. Dieselbe erfolgt, indem unter der Einwirkung der verdünnten Säuren die in der obigen Formel des Pseudoionons mit 6 bezeichnete Aethylenbindung durch Addition von Wasser im Sinne der Formel:

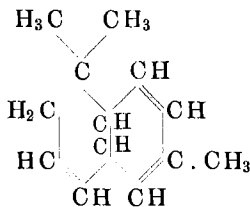


zu einer einfachen Kohlenstoffbindung gelöst wird und sodann zwischen dem zweiten und siebenten Gliede der Kette Wasserabspaltung stattfindet. Für das Ionon ergibt sich aus dieser Betrachtung die Constitutionsformel:

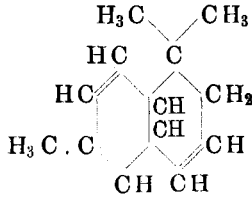


Constitution des Ionons.

Bei Zugrundelegung der soeben für das Ionon gefolgerten Formel erklärt sich der Uebergang des Ionons in Ionen in einfachster Weise. Die Wasserabspaltung findet zwischen dem am Ring alleinstehenden Methyl und dem Carbonyl der Gruppe $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ statt. Dem Ionen kommt demnach die Formel:

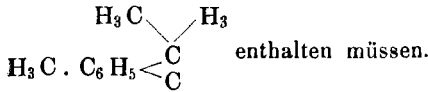


oder, wenn dieselbe behufs bequemerer Erläuterung seiner Oxydations-
producte umgekehrt wird, die Formel:

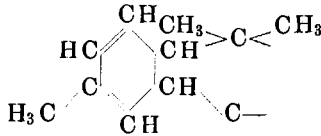


zu.

Wir haben bereits betont, dass Iren und Ionen die gleichen Reste



Die Stellungen der doppelten Bindungen und der Methylgruppe
in diesem Reste ergeben sich aus der vorstehenden Formel des
Ionens; sie werden durch das Schema:

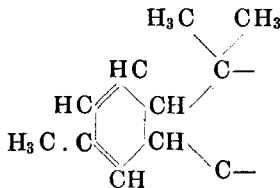


gekennzeichnet.

Man ersieht daraus, dass die Gruppen H_3C und $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$ in
diesem Reste, wie vermuthet wurde, in der Parabeziehung zu ein-
ander stehen. Der obige Rest, und daher auch Iren und Ionon,
enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, was mit der optischen
Activität des Irens im Einklang steht.

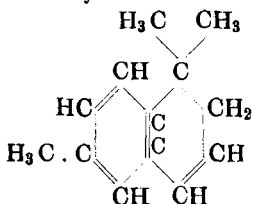
Constitution von Dehydroionen.

Ebenso wie die Oxydationsproducte des Irens sich von einem
um zwei Atome Wasserstoff ärmeren, einen fertig gebildeten Benzol-
kern enthaltenden, hypothetischen Kohlenwasserstoff, dem Dehydroiren,
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$, ableiten, sind auch die Oxydationsproducte des Ionens als Deri-
vate eines isomeren, hypothetischen Kohlenwasserstoffs, des Dehydro-
ionens, aufzufassen. Da die Oxydationsproducte sowohl des Irens
als auch des Ionens Benzolderivate sind, ist klar, dass bei Bildung
derselben dem im Iren und Ionon gleichzeitig vorhandenen Rest:



die beiden in dem Bruchstück desselben: $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} -$
an den mittleren Kohlenstoffatomen haftenden Wasserstoffatome entzogen werden.

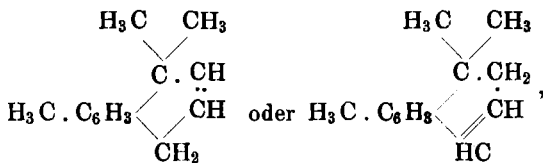
Dem hypothetischen Dehydroionen muss demnach die Formel:



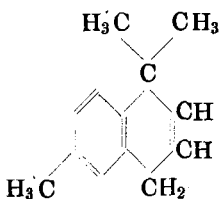
zukommen.

Constitution des hypothetischen Dehydroirens und des Irens.

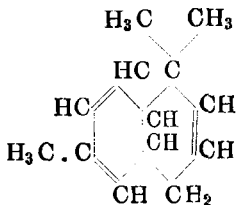
Die vorstehende Formel des Dehydroionens fällt zusammen mit der zweiten der hierunter nochmals verzeichneten Formeln:



welche wir früher für das Dehydroiren abgeleitet haben. Es bleibt demnach für das Dehydroiren nur die zuerst angeführte Formel übrig, welche nach Ermittlung der Stellungenbeziehung des allein stehenden Methyls zu der Gruppe $\text{C} < \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ die folgende Gestalt erhält:



Dem Iren selbst kommt demnach die Formel zu:



Erklären nun die beiden für das Iren und Ionen gefolgerten Formeln, welche sich nur durch die verschiedene Lage der Aethylen-

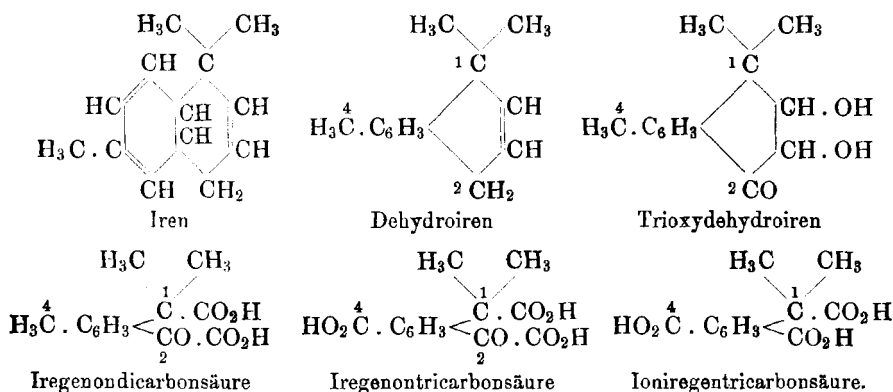
spaltung des der Oxydation unterliegenden, ungesättigten, alicyclischen Atomringes an der doppelten Bindung geschieht, nicht zögern, die erste Formel für den Kohlenwasserstoff in Anspruch zu nehmen, welcher beständige, noch 13 Kohlenstoffatome enthaltende Oxydationsproducte liefert, und die zweite Formel dem Kohlenwasserstoff zuzuschreiben, welcher bei der Oxydation leicht ein Kohlenstoffatom verliert.

Das erste Verhalten zeigt das Iren, dessen intermediäre Oxydationsproducte alle noch 13 Kohlenstoffatome enthalten, und in der zu zweit erörterten Weise wird das Ionen abgebaut, welches dabei vorwiegend Verbindungen mit 12 Kohlenstoffatomen liefert. Die Irenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$, ist eine verhältnismässig beständige und die isomere Ionenontricarbonsäure eine äusserst leicht zersetzliche Substanz.

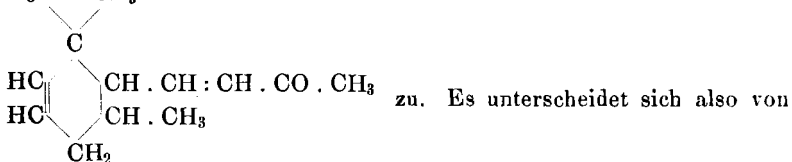
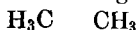
Die Frage, ob die beiden für Iren und Ionen aus der Synthese des letzteren hergeleiteten Formeln die Verschiedenheiten ihrer Oxydationsproducte erklären, ist mithin entschieden zu bejahen.

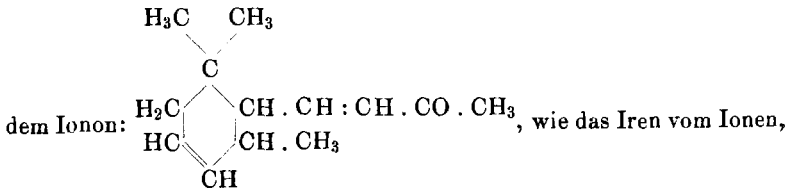
Constitution des Irens.

Von den für das Iren und seine Abkömmlinge früher abgeleiteten doppelten Formeln treffen demnach die folgenden zu:



Die allein stehende Methylgruppe im Molekül des Irens bezeichnet die Stelle, an welcher bei dem Uebergange von Iren in Iren die Ringschliessung stattgefunden hat. Dem Iren kommt mithin die Formel:





durch die Stellung der Aethylenbindung in dem geschlossenen, an einem Kohlenstoffatom dimethylirten Atomring. Die beiden einander so ähnlichen Ketone sind daher thatsächlich structurisomer und nicht, wie wir zuerst vermuthet hatten, verschiedene stereochemische Configurationen ein und desselben Ketons.

Der Geruch des Irons und Ionons ist nahezu gleich. Iron ist sehr schwer von den letzten Spuren riechender Verunreinigungen zu befreien, und, wenn nicht absolut rein, an diesen zu erkennen. Geübte Nasen vermögen indessen die beiden Ketone auch im völlig reinen Zustande zu unterscheiden. Der Geruch des Ionons ist etwas milder und mehr an den blühender Veilchen erinnernd.

Es gibt eine Reihe von Substanzen, welche bei völlig verschiedener chemischer Constitution ähnlich riechen. Wir brauchen nur daran zu erinnern, dass Nitrobenzol, (Mirbanöl) als Surrogat des Benzaldehyds (Bittermandelöls) zum Parfümiren geringwerthiger Mandelseifen dient. Die Alkyläther des β -Naphtols¹⁾, welche nach Ananas und vielen anderen Früchten riechen sollen und sogar als Ersatzmittel des Neroliöls in Vorschlag gebracht worden sind, ähneln im Geruch dem bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Acetylchlorid, bezw. Essigsäureanhydrid auf Naphtalin entstehenden Gemisch isomerer Acetonaphtone. Das durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid gewonnene Methylheptonon (Methyl-Heptylenketon) riecht amylnacetatartig u. s. f.

In den angeführten und allen analogen von uns näher geprüften Fällen sind Unterschiede im Geruch der einander ähnlich riechenden Körper leicht zu constatiren, während bei sorgfältig angestellten Riechproben sichere Unterschiede zwischen dem Geruch des in geeigneter Weise verdünnten Ionons bezw. Irons und dem Aroma der Veilchen sich nicht ergeben haben. Von den erwähnten verschiedenen Nüancen im Geruch des Ionons und Irons, welche nur von Personen mit durch Übung geschärftem Geruchssinn wahrzunehmen sind, sehen wir dabei ab.

¹⁾ Anmerkung: Unseres Wissens ist der Methyläther des β -Naphtols zuerst von Hrn. Dr. E. Jacobsen für Parfümeriezwecke empfohlen und unter dem Namen Jara-Jara in den Handel gebracht worden. Neuerdings wird der früher als Bromelia bezeichnete Aethyläther des β -Naphtols als krystallisirtes Nerolin verkauft.

Derartig gleich riechende Verbindungen von völlig verschiedener chemischer Constitution sind uns nicht bekannt.

Iron wie Ionon enthalten zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, Iron dreht die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts, Ionon ist optisch inactiv. Wir vermuthen daher, dass in den Veilchenblüthen ebenfalls Ionon oder Iron oder eine optisch active Modification des einen dieser beiden structurisomeren Ketone enthalten ist. Wir haben begreiflicher Weise nicht unterlassen, die experimentelle Prüfung dieser Vermuthung zu versuchen, bis jetzt aber nicht vermocht, aus den Veilchen oder den damit hergestellten Präparaten genügende Mengen des Aromas für die Entscheidung der soeben angeregten Frage zu isoliren.

Der bei dieser Arbeit eingeschlagene synthetische Weg hat, wenn auch nicht zum Iron, so doch zu einem Isomeren desselben geführt, dessen nähere Untersuchung willkommene Aufschlüsse über die bei der analytischen Durchforschung des Irons unaufgeklärt gebliebenen Punkte gegeben hat. Wir sind uns bei alledem wohl bewusst, dass die in dem vorstehenden Bericht erläuterten Resultate noch manche Lücken aufweisen und dass die Ausfüllung derselben, ebenso wie eine stetig fortschreitende Prüfung der Ansichten, zu welchen die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit geführt haben, dringend erwünscht ist. In diesem Sinne wird die Untersuchung weiter geführt. Auf sehr schnelle Erfolge ist dabei allerdings nicht zu rechnen, da die Beschaffung des für die anzustellenden Versuche erforderlichen Materials noch immer eine schwierige ist. Nachdem aber das zu erforschende Gebiet einmal erschlossen, die chemische Natur der Verbindungen, auf welche es vornehmlich ankommt, erkannt und die Wege, welche zu denselben führen, gefunden worden sind, wird es, so hoffen wir, der Industrie in nicht allzuferner Zukunft gelingen, diese Wege weiter zu ebnen und die Aufgabe des wissenschaftlichen Chemikers dadurch wesentlich zu fördern, dass sie die Substanzen, deren er bedarf, immer leichter zugänglich macht.

Aus der vorstehenden Untersuchung erhellt, dass man pflanzliche Riechstoffe nicht nur unter den Abkömmlingen der structurisomeren, hydrirten Cymole (Isopropylmethylbenzole), sondern auch unter den Derivaten von Terpenen mit anders constituirten und namentlich an einem Kohlenstoffatom dimethylirten Ringsystemen zu suchen hat und dass als Riechstoffe dieser Körperklassen nicht nur Substanzen mit zehn sondern auch Verbindungen mit einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül in Frage kommen.

Zum Schlusse haben wir, zugleich im Namen der Herren Haarmann & Reimer in Holzminden, sowie der Herren de Laire & Co. in Paris, Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher die Abkömmlinge des Ionons und die bei der Umwandlung von Ioniregentricarbonsäure in Dime-

thylhomophthalsäure entstehenden Verbindungen bearbeitet hat, für seine erfolgreiche Mitwirkung bei Ausführung dieser Untersuchung an dieser Stelle nochmals verbindlichst zu danken.

Auch Hrn. Prof. Dr. J. v. Mering in Halle a./S. gebührt Dank dafür, dass er sich der Mühe unterzogen hat, Iron und Ionon auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen. Hr. Prof. Dr. J. v. Mering hat über die Ergebnisse dieser Prüfung den folgenden Bericht erstattet:

»Grosse Kaninchen haben mehrfach 1 g Ionon in Form einer Emulsion per Schlundsonde bekommen, ohne irgend welche Störungen zu zeigen. Einem Hunde von 8 kg Körpergewicht ist sechs Tage hintereinander je 1 g Ionon, in 250 ccm Wasser suspendirt, in den Magen gebracht worden. Derselbe bot nichts Auffälliges dar. Das Thier war munter, hatte guten Appetit und normalen Stuhlgang. Im Urin war weder Eiweiss noch Zucker nachzuweisen. Der Urin färbte sich auf Zusatz von Natronlauge schön roth. Nachdem die oben angeführten Thierversuche die Ungiftigkeit des Ionons in den angewandten Gaben ergeben hatten, habe ich mehrfach — in einer Woche dreimal und dann acht Tage lang je fünf Tropfen — Ionon genommen, ohne dass mein Allgemeinbefinden irgend wie alterirt wurde.

Dass dem Ionon in Substanz, d. h. im unverdünnten Zustande, ebenso wie anderen ätherischen Oelen, local reizende Eigenschaften zukommen, versteht sich von selbst.

Auch mit dem Iron, von dem mir 5 g zur Verfügung standen, habe ich einige Versuche angestellt.

Ein Hund erhielt zweimal je 1 g¹⁾ ohne jeden Nachtheil, und ich selbst habe einige Male je drei Tropfen, ohne dass irgend welche Störung auftrat, in dünnem Branntwein genommen.«

509. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber Verbindungen der Citral-(Geranial-)reihe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Bei der Entwicklung der Ansichten über die chemische Constitution des Pseudoionons und seiner Derivate sind P. Krüger und der eine von uns von einer Citralformel ausgegangen, welche der andere aus der unter Wasserabspaltung erfolgenden Umsetzung von Citral in Cymol (*p*-Isopropylmethylbenzol) abgeleitet hat. Die unter geeigneten Bedingungen vorgenommene Umwandlung des Citrals in

¹⁾ Anmerkung: Bei einem Gehalt der Wurzeln von 10 bzw. 20 g in 100 kg ist das die in 10 bzw. 5 kg Wurzeln vorhandene Menge von Iron.