

363. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Zum Nachweis von Ionon und Iron.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Um das Aufsuchen der beiden Riechstoffe Ionon und Iron¹⁾ unter den durch das Pflanzenleben erzeugten Verbindungen zu fördern und um den beteiligten Industriellen den Nachweis von Verfälschungen dieser Riechstoffe sowie von Verletzungen der Patent- und Musterrechtsgesetze zu erleichtern, haben wir uns bemüht, Derivate von Ionon und Iron aufzufinden, welche gestatten, die Anwesenheit selbst kleiner Mengen der beiden Ketone in Natur- und Kunstproducten mit Sicherheit festzustellen. Unseres Erachtens sind die folgenden Ketoncondensationsproducte des Ionons und Irons mit Ammoniakderivaten geeignet, nach dieser Richtung Dienste zu leisten.

Iononsemicarbazon, $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$,

lässt sich am leichtesten aus Ionon und schwefelsaurem Semicarbazid bereiten. Das letztere Salz erhält man²⁾, indem man Hydrazinsulfat in wässriger Lösung mit Soda neutralisirt, Kaliumcyanat in geringem Ueberschuss hinzufügt, nach zwölf Stunden mit etwas Schwefelsäure ansäuert, von dem ausgeschiedenen Hydrazodicarbonamid, $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig alkalisch macht, mit Aceton schüttelt, das auskrystallisirte Acetonsemicarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semicarbazid mit Alkohol auswäscht.

Die Bildung von Iononsemicarbazon erfolgt glatt in Eisessiglösung. Behufs Darstellung der genannten Verbindung trägt man gepulvertes Semicarbazid in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält. Man lässt das Gemisch vierundzwanzig Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Semicarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsäurem Semicarbazid umsetzen, fügt sodann die iononhaltige Flüssigkeit hinzu und überlässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage sich selbst, um eine vollständige Umwandlung des vorhandenen Ionons in Iononsemicarbazon zu bewirken. Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird ausgeäthert und die Aetherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit. Den Aetherrückstand behandelt man mit Ligroïn, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisirt das so gereinigte Iononsemicarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn um. Es

¹⁾ Siehe F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2675.

²⁾ Siehe auch J. Thiele und O. Stange, diese Berichte 27, 31.

bildet im reinen Zustande dünne, bei 109—110° schmelzende, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol lösliche, in Ligroin fast unlösliche Nadeln, welche durch verdünnte Mineralsäuren in der Wärme allmählich zu Ionon und Semicarbazid zersetzt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 67.47, H 9.24, N 16.86.

Gef. » » 66.89, » 9.34, » 17.63.

» » » 67.43, » 9.44, » 17.49.

Zur Darstellung von Iononsemicarbazon verwenden wir schwefelsaures und nicht salzsaures Semicarbazid, weil die letztere Verbindung sich weniger glatt umsetzt und leicht ein chlorhaltiges Reactionsproduct liefert.

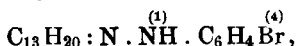
Ironsemicarbazon, $C_{13}H_{20} : N.NH.CO.NH_2$,

bildet, auf gleichem Wege hergestellt, ein Oel, welches selbst bei niederer Temperatur und nach längerem Stehen nicht krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist in ligroinhaltigem Benzol viel leichter löslich als Iononsemicarbazon.

Wenn man ein Gemenge von Ionon und Iron mittels des beschriebenen Verfahrens auf Semicarbazone verarbeitet, so scheidet sich aus dem ligroinhaltigen Benzol krystallisiertes Iononsemicarbazon ab. Man kann diesen Umstand benutzen, um in iononhaltigen Ironpräparaten die Anwesenheit von Ionon nachzuweisen.

Sehr einfach gestaltet sich der in kurzer Zeit zu führende Nachweis des Ionons mit *p*-Bromphenylhydrazin, welches Reagens auch die scharfe und schnelle Charakterisirung kleiner Mengen von Iron gestattet. Die Darstellung des *p*-Bromphenylhydrazins aus Phenylhydrazin nach dem von L. Michaelis¹⁾ angegebenen Verfahren bietet keine Schwierigkeiten. Das *p*-Bromphenylhydrazin ist, möglichst vor Licht und Luft geschützt, also in gefärbten Flaschen, aus denen man die Luft zweckmässig durch Leuchtgas verdrängt hat, aufzubewahren. Gut krystallisirte und ausreichend getrocknete Präparate halten sich Jahre lang unverändert. Verfärbte Präparate lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer reinigen. Es empfiehlt sich, der erkaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Sodalösung hinzuzusetzen. Reines *p*-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 107—109°.

Ionon-*p*-bromphenylhydraton,



scheidet sich nach wenigen Minuten als krystallinischer, weisser bzw. hellgelber Niederschlag ab, wenn man zu einer kalt bereiteten Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in soviel Eisessig, dass bei dem

¹⁾ Diese Berichte 26, 2190.

Verdünnen der Lösung mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser *p*-Bromphenylhydrazin nicht mehr auskrystallisirt, bei Zimmertemperatur Ionon bezw. eine mit Eisessig mischbare Iononlösung fügt. Die Anwesenheit überschüssigen *p*-Bromphenylhydrazins begünstigt die schnelle Bildung des Hydrazons. Wenn bei Prüfung stark verdünnter bezw. verunreinigter Iononlösungen nach zehn bis fünfzehn Minuten die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages nicht erfolgt, ruft man denselben durch tropfenweises Zusetzen von Wasser hervor.

Bei Verarbeitung reinen Ionons scheidet sich aus der Lösung alsbald reines Ionon-*p*-bromphenylhydrazon in glänzenden, äusserst charakteristisch gestalteten, länglichen Blättchen aus, welche nach dem Abtrocknen auf einer Thonplatte direct zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet werden können. Unreinere Präparate werden zweckmässig aus heissem Methylalkohol, den man mit etwas Wasser verdünnt hat, umkrystallisirt. Auch Lignoïn und heisse Essigsäure kann man zum Umkrystallisiren verwenden; indessen muss man bei Benutzung von Lignoïn die Luft möglichst abschliessen und darf die Lösung des Hydrazons in Eisessig oder starker Essigsäure nicht lange Zeit kochen, da Ionon-*p*-bromphenylhydrazon dadurch verändert, nämlich in eine durch die Analyse als isomer charakterisirte, bei 165⁰ schmelzende, hellgelbe Prismen bildende, durch Säuren nicht mehr zerlegbare Verbindung, welche wir als Isoionon-*p*-bromphenylhydrazon bezeichnen, übergeführt wird. Ionon-*p*-bromphenylhydrazon löst sich leicht in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäureäthylester, schwerer in Methylalkohol, Aethylalkohol und Eisessig und ist nahezu unlöslich in Wasser. Es zeigt den eigenartig unregelmässigen Schmelzpunkt der meisten Hydrazone.

Die reine trockene Verbindung zieht sich von 134⁰ an zusammen und schmilzt, je nachdem compacte oder zarte Krystalle vorliegen oder je nachdem man schnell oder langsam erhitzt, bei 140—145⁰ zu einem klaren Oele nieder, welches beim Abkühlen schnell wieder krystallinisch erstarrt. Das unveränderte Hydrazon wird durch Mineralsäuren in der Wärme unter allmählicher Rückbildung von Ionon zerlegt, was man an dem dabei auftretenden Veilchengeruch leicht erkennen kann.

Analyse: Ber. Procente:	C	63.16,	H	6.93,	N	7.75,	Br	22.16.	
Gef.	»	»	62.71,	»	6.89,	»	8.32,	»	21.61.
	»	»	»	62.69,		»	8.30.		

Will man den Nachweis von Ionon mit *p*-Bromphenylhydrazin führen, so verdienen die folgenden Punkte besondere Beachtung:

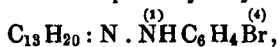
Die Operation muss bei Zimmertemperatur ausgeführt werden, weil bei dem Kochen einer Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig ein Theil der ersteren Verbindung in das zuerst von

L. Michaelis ¹⁾ durch Wechselersetzung von *p*-Bromphenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acet-*p*-bromphenylhydrazin, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{N}}_2\text{H}_2\text{COCH}_3$, umgewandelt wird, und weil, wie bereits angeführt, Eisessig bei längerem Erhitzen auch umwandelnd auf das gebildete Ionon-*p*-bromphenylhydrazon einwirkt. Den Schmelzpunkt des Acet-*p*-bromphenylhydrazins haben wir, wie L. Michaelis, bei 167° gefunden. Acet-*p*-bromphenylhydrazin ist in unverdünntem Eisessig leichter löslich als Ionon-*p*-bromphenylhydrazon; beide Verbindungen unterscheiden sich auch durch Schmelzpunkt und Krystallform scharf von einander.

Das von Säuren befreite Ionon-*p*-bromphenylhydrazon ist gegen Wasser selbst bei Siedetemperatur sehr beständig. Man kann davon etwa beigemengtes *p*-Bromphenylhydrazin durch Auskochen mit Wasser trennen und etwa anhaftende flüchtige Verbindungen daraus durch Destillation im Dampfstrom verjagen, wobei eine nur geringe Verharzung eintritt. Lösungen des Ionon-*p*-bromphenylhydrazons in Chloroform, Essigsäureester, Benzol u. s. f. zersetzen sich in Berührung mit der Luft schnell unter starker Rothfärbung; die genannten Lösungsmittel sind daher zum Umkrystallisiren des Hydrazons nicht geeignet.

Der Schmelzpunkt des Ionon-*p*-bromphenylhydrazons wird bereits durch geringe Beimengungen, z. B. Spuren noch anhaftender Lösungsmittel um mehrere Grade herabgedrückt. Es ist daher angezeigt, bei Anstellung der obigen Iononprobe stets einen Controlversuch mit reinem Ionon zu machen und zu constatiren, dass die unter gleichen Bedingungen dargestellten Hydrazone bei der Schmelzpunktsbestimmung in dem einen wie dem anderen Falle dieselben Erscheinungen zeigen.

Iron-*p*-bromphenylhydrazon,



wird nach demselben Verfahren erhalten. Bei seiner Darstellung hat man genau die gleichen Vorsichtsmaassregeln wie bei der Bereitung von Ionon-*p*-bromphenylhydrazon zu beobachten.

Das Hydrazon des Irons bildet concentrisch gruppirte Nadeln, welche wiederum den unregelmässigen Schmelzpunkt der Hydrazone zeigen, nämlich im reinen Zustande von 156° an erweichen und bei $168-170^\circ$ zu einem klaren, beim Erkalten schnell wieder krystallinisch erstarrenden Oele zusammenschmelzen. Bereits sehr geringe Verunreinigungen bewirken auch bei dieser Verbindung, dass die soeben erwähnten Erscheinungen der Schmelzpunktsbestimmung bei einer um mehrere Grade niedriger liegenden Temperatur eintreten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2190.

Das Iron-*p*-bromphenylhydrazon zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Ionon-*p*-bromphenylhydrazon. Die erstere Verbindung ist im Allgemeinen etwas schwerer löslich als die letztere und wird namentlich von concentrirter Essigsäure und Methylalkohol schwerer als diese aufgenommen. Wenn man ein Gemisch der beiden Hydrazone bei gewöhnlicher Temperatur oder unter nur gelindem Erwärmen in Eisessig löst und tropfenweise mit Wasser fällt, so scheidet sich zuerst das Hydrazon des Irons ab. Dieses Verhalten gestattet in Gemischen von Ionon und Iron die letztere Verbindung nachzuweisen. Iron-*p*-bromphenylhydrazon wird durch Erwärmen mit Mineralsäuren zu Iron und *p*-Bromphenylhydrazon zerlegt und unterscheidet sich dadurch von dem bei nahezu gleicher Temperatur schmelzenden Isoionon-*p*-bromphenylhydrazon, welches in den angeführten Lösungsmitteln zwar ebenfalls schwer löslich ist, aber, wie schon bemerkt, bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren Veilchengeruch nicht mehr entwickelt. Bei Abwesenheit von Säuren ist das Hydrazon des Irons gegen Wasser und Wasserdampf ebenso beständig wie das entsprechende Iononderivat.

Analyse des Iron-*p*-bromphenylhydrazons:

Analyse:	Ber. Procente:	C 63.16,	H 6.93,	N 7.75,	Br 22.16.
Gef.	»	» 63.63,	» 7.27,	» 7.95,	» 21.70.
	»	» 63.46,	» 7.26.		

Die Umwandlung von Ionon und Iron in die entsprechenden Hydrazone ist bei Anwendung überschüssigen *p*-Bromphenylhydrazins eine vollständige; man kann daher diese Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der beiden Riechstoffe verwenden. Nur muss man von denselben vorher alle gröberen Beimengungen und namentlich andere Ketone und Aldehyde, sowie in verdünntem Eisessig unlösliche, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper, etwa in der von uns für die Isolirung des rohen Irons ¹⁾ beschriebenen Weise, abtrennen. Bei den nach dieser Richtung von uns angestellten quantitativen Versuchen betrug die Menge der aus den Eisessiglösungen gefällten und danach gut getrockneten Hydrazone 89—93 pCt. der theoretischen Ausbeute. Einem Theile getrockneten Hydrazons entsprechen ca. 0.54 Theile Ionon bezw. Iron.

Berlin und Holzminden, im Juli 1895.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2675.