

Neiman, Howard S., 182—184 Front Street, New York City (durch P. T. Austen und P. Jacobson);

Lemme, Otto, Fabrikbesitzer, Coloniestr. 107/108, Berlin N. (durch G. Lemme und J. Marwedel);

Sakownin, Dr. Nicolaus, Bolchowskaja Poststation, Gouvernement Simbirsk (Russland) (durch N. Menschutkin und A. Wolkoff);

Schall, Max, cand. chem., Landsbergerstr. 36, Berlin NO. (durch A. Reissert und B. Kühn).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

925. Berliner Bezirksverein des Vereines Deutscher Chemiker. Mitglieder-
liste, Vereinsmittheilungen. Taschenbuch 1898/1899. Zusammengestellt
von Werner Heffter. Berlin 1898.
703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3 Aufl. Lfrg. 87.
Hamburg und Leipzig 1898.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

151. Ferd. Tiemann: Ueber die Veilchenketone
und die in Beziehung dazu stehenden Verbindungen der Citral-
(Geranial-)reihe.

(Eingegangen am 2. April.)

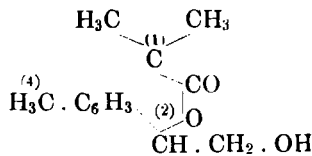
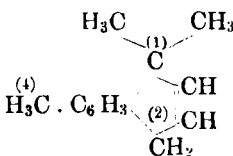
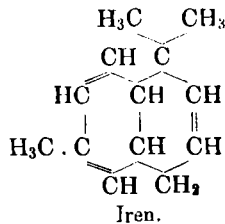
Aufgabe dieser Abhandlung ist, im Zusammenhang die wesentlichen Ergebnisse der wissenschaftlichen Arbeiten darzulegen, welche auf dem im Titel bezeichneten chemischen Gebiet während des letzten Lustrums ausgeführt worden sind.

Die Chemie der Veilchenketone ist durch die Untersuchung der Iriswurzel erschlossen worden ¹⁾. Unter den best charakterisirten Riechstoffen stehen mehrere in naher Beziehung zu Glucosiden, welche durch den Lebensprocess der Pflanzen erzeugt werden. Ich erinnere an die Bildung des Benzaldehyds aus Amygdalin, an die Oxydation von Salicin zu Salicylaldehyd und von Coniferin zu Vanillin etc. Es war daher angezeigt, den Ursprung des Irisaromas in erster Linie in dem

¹⁾ Siehe G. de Laire und Ferd. Tiemann: Ueber Iridin, das Glucosid der Veilchenwurzel, diese Berichte 26 (1893), 2010 und Ferd. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26 (1893), 2675.

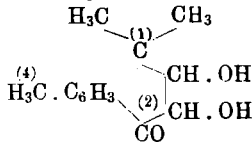
in der Veilchenwurzel in erheblicher Menge vorkommenden Glucosid, Iridin, zu suchen. Eine genaue Untersuchung dieses Glucosids zeigte indessen, dass diese Vermuthung nicht zutrif; und weitere Versuche ergaben, dass der Veilchengeruch der Iriswurzel von einem nach der Formel $C_{13}H_{20}O = C_{11}H_{17} \cdot CO \cdot CH_3$ zusammengesetzten Methylketon, dem Iren, herrührt, welches zu keinem der zahlreichen Umwandlungsproducte des Glucosids, Iridin, in naher chemischer Beziehung steht. Das Veilchenketon der Iriswurzel, das Iren, geht bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Wasserabspaltung in einen ungesättigten, terpenartigen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{18}$, das Iren, über, und dieses liefert bei dem methodischen Abbau Verbindungen, welche scharf als Oxydationsproducte eines im aromatischen Kern monomethylirten und im alicyclischen Kern an ein und demselben Kohlenstoffatom dimethylirten dihydrirten Naphtalins gekennzeichnet sind und deren Bildung anzeigt, dass der ungesättigte terpenartige Kohlenwasserstoff, Iren $C_{13}H_{18}$, unter der Einwirkung oxydirender Agentien zunächst in ein in oben bezeichneter Weise trimethylirtes Dihydronaphtalin übergeht.

Die soeben erörterten Umwandlungen des Irens lassen sich in einfacher Weise durch die nachstehenden Formelbilder veranschaulichen:

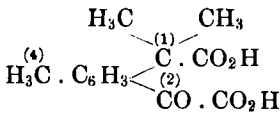


Dehydroiren (hypothetisch). Dehydroirenoxylacton¹⁾ (Trioxydehydroiren).

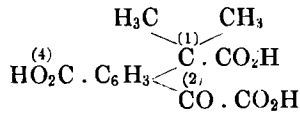
¹⁾ Anmerkung. Das erste fassbare Oxydationsproduct des Irens von der Formel $C_{13}H_{16}O_3$ ist von P. Krüger und mir früher als nach der Formel



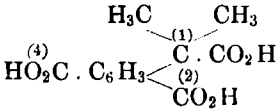
zusammengesetzt angenommen und als Trioxydehydroiren bezeichnet worden. Weitere, mit dieser Verbindung angestellte Versuche haben aber ergeben, dass sie ein Oxylacton sein muss, und ihre Abbauprodukte zeigen, dass für sie nur die oben angeführte Formel in Betracht kommen kann. Der Name Trioxydehydroiren ist daher in Dehydroirenoxylacton umgeändert worden.



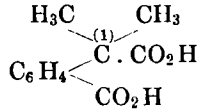
Irigenondicarbonsäure.



Irigenontricarbonsäure.



Jonirigetricarbonsäure.

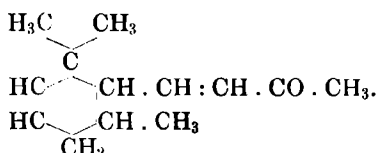


Dimethylhomophthalsäure.

Bei den durch die vorstehenden Schemata dargestellten chemischen Uebergängen handelt es sich durchweg um einfache, klare und durchsichtige chemische Prozesse, deren Wesen und Verlauf durch das Studium der Veränderungen, welche analog oder ähnlich constituirte Verbindungen unter gleichen Bedingungen erleiden, von anderen Forschern, sowie von meinen Mitarbeitern und mir mehrfach festgestellt worden sind. Die durch die obigen Formeln zum Ausdruck gebrachte chemische Constitution der einzelnen Umwandlungs- bezw. Abbau-Producte des Kohlenwasserstoffs Iren ergibt sich daher in eindeutiger und sicherer Weise aus der Bildung dieser Verbindungen. Iren ist ein Methylketon; denn es spaltet unter der Einwirkung einer alkalischen Chlor- bezw. Brom-Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur Chloroform bezw. Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff unter gleichzeitiger Bildung einer ungesättigten organischen Säure von der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{17} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ab. Die letztere wird allerdings immer mit einer chlor- bezw. brom- und wahrscheinlich auch hydroxyl-haltigen organischen Säure gemischt erhalten, deren völlige Abtrennung noch nicht gelungen ist. Bei der Umwandlung von Iren in die bezügliche organische Säure begegnet man den nämlichen Schwierigkeiten, auf welche man stösst, wenn man Benzylidenacetone, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, durch alkalische Chlor- oder Brom-Lösung in Zimmtsäure umwandeln will. Das gleiche Verhalten von Benzylidenacetone und Iren gegen die genannten Agentien deutet entschieden darauf hin, dass in beiden Substanzen dieselbe Gruppe $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vorkommt. Der Kohlenwasserstoff Iren, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$, bildet sich aus dem Iren, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$, indem das Sauerstoffatom des im Iren enthaltenen Ketoncarbonyls mit zwei in einer Methylene- oder Methyl-Gruppe des Irens vorhandenen Wasserstoffatomen als Wasser abgespalten wird. Im Molekül des Irens befindet sich nur ein Kohlenstoffatom, welches eine einzelne Methylgruppe trägt. Die doppelte Bindung, welche dieses Kohlenstoffatom mit einem benachbarten Kohlenstoffatom verknüpft, bezeichnet also die Stelle, an welcher ein Kohlenstoffring sich bei dem Uebergang von Iren in Iren schliesst. Dagegen lässt sich allerdings einwenden, dass bei der

unter der Einwirkung von Jodwasserstoff erfolgenden Umwandlung von Iron in Iren Verschiebungen doppelter Bindungen stattfinden können. Gegen eine solche Annahme spricht indessen das bereits erörterte Verhalten des Irons gegen alkalische Chlor- oder Brom-Lösung, wodurch das Vorhandensein der Gruppe $\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}_3$ im Iron und dementsprechend das Vorhandensein der Gruppe $\cdot\text{CH}:\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{HC} \end{array} \text{C}:\text{CH}_3$ im Iren angezeigt wird.

Von der obigen Formel des Irons leitet sich aus den soeben dargelegten Gründen in eindeutiger Weise die nachstehende Formel des Irons ab:



Die Richtigkeit der durch diese Formel zum Ausdruck gebrachten Constitution des Irons ist durch die Synthese des Jonons, eines ebenfalls nach der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ zusammengesetzten Ketons bewiesen worden.

Iron und Jonon sind zwei isomere Ketone. Sie zeigen beide in ausreichend verdünntem Zustande den charakteristischen Veilchengeruch. Auch ihre übrigen Eigenschaften stehen einander ausserordentlich nahe, woraus bereits auf eine sehr ähnliche Structur beider Verbindungen geschlossen werden darf. Das vergleichende Studium ihrer Umwandlungs- und Abbau-Producte hat ergeben, dass die Isomerie von Iron und Jonon auf der verschiedenen Lage einer doppelten Bindung in den im Uebrigen gleich constituirten Molekülen beider Ketone beruht.

Der Aufbau des Jonons geschieht in zwei Phasen:

In der ersten Phase wird mittels eines alkalischen Agens der ungesättigte aliphatische Aldehyd Citral, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, mit Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, unter Wasserabspaltung zu einem ungesättigten aliphatischen Keton, dem Pseudojonon, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$, condensirt, und in der zweiten Phase wird mittels eines sauren Agens das Product dieser Condensation, das Pseudojonon, in das isomere Jonon umgewandelt, welches ebenfalls noch ungesättigt ist, aber einen alicyclischen Atomring enthält.

Der erste Process, die unter Wasserabspaltung erfolgende alkalische Condensation zwischen einem Aldehyd und Aceton, ist seit einer Reihe von Jahren genau bekannt; die Bedingungen, unter denen diese Reaction eintritt, sind von J. G. Schmidt¹⁾ und L. Claisen²⁾

¹⁾ Diese Berichte 14, 575.

²⁾ Diese Berichte 14, 2471; Ann. d. Chem. 218, 122; L. Claisen und A. C. Ponder, Ann. d. Chem. 223, 137; L. Claisen, diese Berichte 20, 657.

ermittelt worden. Die genannten Autoren betonen ausdrücklich, dass die alkalische Condensation zwischen Aldehyden und Aceton schon in äusserst verdünnten, alkalischen Lösungen erfolgt. Es ist bekannt, dass die alkalisch reagirenden Verbindungen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, ebenso wie viele alkalisch reagirende Derivate des Ammoniaks im Allgemeinen eine gleichartige und nur im Intensitätsgrade abweichende chemische Wirkung ausüben. Die Verwendbarkeit der alkalisch reagirenden Verbindungen der Erdalkalimetalle zu der alkalischen Condensation von Aldehyden mit Aceton ist durch die Jononpatente (z. B. D. R. P. 73089), sowie die wissenschaftlichen Veröffentlichungen über das Veilchenaroma noch besonders constatirt worden. Die Alkalimetallhydrate sind, insoweit die alkalische Condensation zwischen Aldehyden und Aceton in Betracht kommt, die stärksten Condensationsmittel, rufen aber, indem sie leicht veränderliche Aldehyde auch in anderer Weise umwandeln oder labile Condensationsproducte aus Aldehyden und Aceton weiter verändern, leicht Nebenreactionen hervor, welche in der Regel vermieden bezw. eingeschränkt werden, wenn man, einen ausreichenden Verdünnungsgrad der Lösung vorausgesetzt, alkalische Agentien von milder starken chemischen Affinitäten, z. B. Alkalimetallcarbonate, Cyankalium, Borax, alkalisch reagirende Erdalkalimetallverbindungen u. s. f. anwendet. Wie sich von selbst versteht, übt eine behufs Beschleunigung der Reaction vorgenommene Temperatursteigerung in solchen Fällen einen weniger schädlichen Einfluss, als bei Anwendung von Alkalimetallhydraten aus.

Citral verhält sich genau ebenso wie andere Aldehyde.

Der zweite, bei der Herstellung von Jonon in Anwendung kommende chemische Process, die durch Säuren bewirkte Umwandlung des ungesättigten aliphatischen Ketons Pseudojonon in das einen alicyclischen Atomring enthaltende Jonon, ist erst bei dieser Gelegenheit aufgefunden, also ein neuer, aber keineswegs isolirt gebliebener chemischer Vorgang; denn F. W. Semmler und ich ¹⁾ haben nachgewiesen, dass die Glieder der Citralreihe, zu denen als ein einfaches Derivat des Citrals auch Pseudojonon gehört, durch saure Agentien allgemein in cyclische Verbindungen von ähnlicher Constitution wie das Pseudojonon übergeführt werden.

Es ist besonders bemerkenswerth, dass die Umwandlung von Gliedern der Citralreihe in cyclische Isomere, z. B. der Uebergang von Pseudojonon in Jonon, zum Theil schon unter der Einwirkung äusserst verdünnter Säuren erfolgt.

Die Rolle, welche äusserst verdünnte, alkalische und saure Agentien bei der Synthese des Veilchenaromas spielen, ist meines Er-

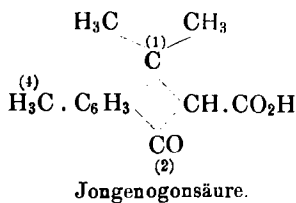
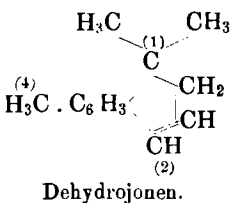
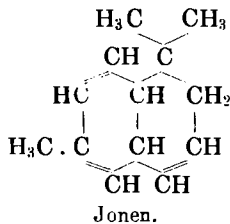
¹⁾ Diese Berichte 26 (1893), 2725; siehe auch das D. R. P. 75062.

achtens auch in pflanzenphysiologischer Hinsicht von Interesse; denn der geschilderte Sachverhalt lässt es als möglich erscheinen, dass der Aufbau des Veilchenaromas im Organismus der Pflanzen in ähnlicher Weise erfolgt.

Bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoff geht Jonon, $C_{13}H_{20}O$, in Jonen, $C_{13}H_{18}$, über, wie Iron unter gleichen Bedingungen Iren liefert. Jonen und Iren sind isomere Kohlenwasserstoffe, welche beide einen Doppelring enthalten. Jonen verhält sich dem Iren genau entsprechend, wie ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und nicht wie ein in einem Ring tetrahydriertes Naphtalin. Jonen kann also ebenso wenig wie Iren einen fertig gebildeten Benzolring enthalten. Die drei leicht nachweisbaren Aethylenbindungen des Jonens müssen ebenfalls auf die beiden in diesem Kohlenwasserstoff vorhandenen Ringe vertheilt sein. Jonen giebt wie Iren bei der Oxydation Producte, welche mit aller Sicherheit als Benzolderivate nachgewiesen worden sind. Der Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$, muss daher, ebenso wie das isomere Iren, durch oxydirende Agentien zunächst in ein Benzolderivat von der Formel $C_{13}H_{16}$, ein dihydriertes substituirtes Naphtalin, das hypothetische Dehydrojonen, bezw. in ein Derivat desselben, umgewandelt werden.

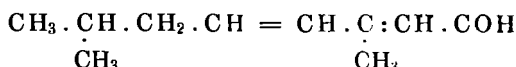
Die Endproducte des Abbaus von Iren und Jonen, die Jonirigetricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, und die Dimethylhomophtalsäure, $C_{11}H_{12}O_4$, sind identisch; die Zwischenproducte des Abbaus sind aber von einander scharf unterschieden. In dem dihydrierten Ring des hypothetischen Dehydrojonens muss sich demnach eine Aethylenbindung in anderer Lage als in dem hypothetischen Dehydroiren befinden, woraus sich die nämliche Schlussfolgerung mit gleicher Sicherheit auch für Jonen und Iren ergibt.

Der Abbau des Jonens wird durch die nachstehenden einfachen Formelbilder gekennzeichnet:

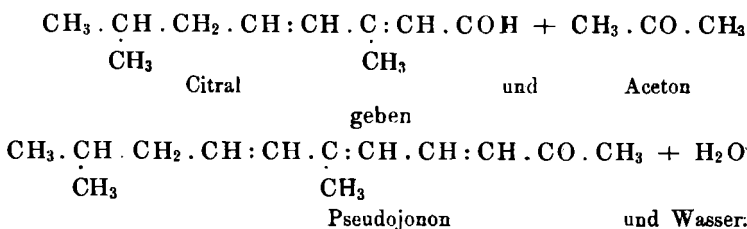


Zur Zeit, als die erste Abhandlung über Jonon veröffentlicht wurde, gab es für die Beurtheilung der Constitution des Citrals nur drei Anhaltspunkte, welche Anspruch auf Verlässlichkeit machen konnten. Es war bekannt, a) dass bei der Oxydation des Citrals als erstes Abbauprodukt immer Methylheptenon, das nach der Formel $C_8H_{14}O$ zusammengesetzt, zuerst von O. Wallach ¹⁾ durch trockne Destillation von Cineolsäureanhydrid gewonnene Keton entsteht ²⁾, b) dass das Nitril der dem Aldehyd Citral entsprechenden Säure, der Geraniumsäure, durch alkoholische Kalilauge zum Theil unter Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen (in Form von Essigsäure) und unter Bildung des nämlichen Methylheptenons zerlegt wird ³⁾ und c) dass der Aldehyd Citral, $C_{10}H_{16}O$, unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit und quantitativen Ausbeuten in den aromatischen Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{10}H_{14}$, umzuwandeln ist ⁴⁾.

Aus den sub a) und b) angeführten Bildungsweisen von Methylheptenon aus Citral und Geraniumsäurenitril folgt, dass Citral nach der Formel $C_8H_{14}:CH.CO$ zusammengesetzt ist. Der glatt erfolgende Uebergang von Citral in Cymol deutet darauf hin, dass die obige Formel des Citrals weiter, wie folgt,



aufgelöst werden kann. Fr. W. Semmler und ich haben nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen ⁵⁾, dass diese Formel in Einzelheiten noch Modificationen erleiden könne. Sie erschien indessen im Jahre 1893 um so mehr berechtigt, als sich unter Zugrundelegung derselben die Bildung des ungesättigten aliphatischen Ketons Pseudojonon und der Uebergang desselben in das ungesättigte alicyclische Keton Jonon von der sich aus dem Abbau des Jonons ergebenden, oben erläuterten Constitution in ungemein einfacher Weise deuten liessen. Die nachstehenden Formelbilder erläutern den soeben erwähnten Sachverhalt:



¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 333.

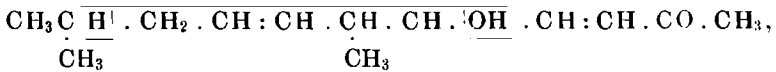
²⁾ Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2719.

³⁾ Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2721.

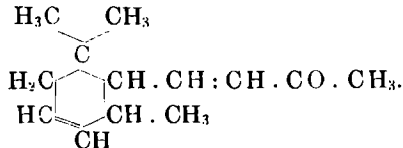
⁴⁾ Siehe Fr. W. Semmler, diese Berichte 24, 204.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 2709.

Unter der Einwirkung von verdünnten Säuren wird Pseudojonon theilweise hydrolysiert zu:



und dieses Product einer partiellen Hydrolyse liefert unter Wasserabspaltung Jonon von der oben für dasselbe abgeleiteten Constitution:



Aus der vorstehenden Schilderung der Sachlage ergibt sich unmittelbar, welche Richtungen die Forschung zunächst einzuschlagen hatte, um unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Veilchenketone zu vertiefen und auf diesem Wege weitere Einblicke in die immerhin eigenartigen chemischen Vorgänge zu gewinnen, welche sich beim Aufbau des Jonons abspielen. Es war ad 1, die Constitution der Verbindungen der Citralreihe völlig aufzuklären und ad 2, durch einen directen Abbau des Jonons die Constitution zu controlliren, welche sich für diese Verbindung aus dem Studium der Abbauproducte des Jonons ergeben hatte.

Ich erörtere hierunter die nach beiden Richtungen seit dem Jahre 1893 angestellten Untersuchungen und hebe mit dankbarer Anerkennung hervor, dass ich mich bei Ausführung aller, in dieser Mittheilung beschriebenen, neuen Versuche der thatkräftigen Mitwirkung meiner langjährigen und auf dem Gebiete der Veilchenketone ausserordentlich bewanderten Mitarbeiter, der HHrn. Doctoren Paul Krüger und Richard Schmidt, zu erfreuen gehabt habe.

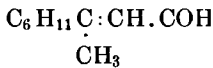
Die Arbeiten über die einfachen Glieder der Citralreihe, Geraniol, Linalool, Citral und Geraniumsäure sind grossentheils bereits veröffentlicht. An der Erforschung dieser Verbindungen haben sich ausser meinen Mitarbeitern und mir auch andere Forscher betheiligt. Ich kann mich daher in dem nachstehenden Abschnitt im Allgemeinen darauf beschränken, die Ergebnisse der bezüglichen Arbeiten kurz zusammenzustellen.

Constitution der zur Citral- (Geranial-)Reihe gehörigen Verbindungen.

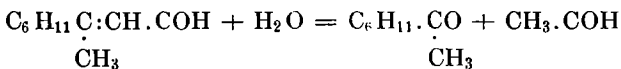
Aus der Bildung von Methylheptenon sowohl bei der Aboxy- dation des Citrals und anderer Glieder der Citralreihe, als auch bei dem Kochen von Geraniumsäurenitril mit alkoholischer Kalilauge folgt, wie ich bereits erläutert habe, dass der Aldehyd, Citral, nach der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14} : \text{CH} \cdot \text{COH}$ zusammengesetzt ist.

Methylheptenon wird durch alkalische Bromlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Bromoform bezw. Tetrabrom-

kohlenstoff zerlegt. Aus diesem Verhalten und dem von O. Wallach¹⁾ zuerst nachgewiesenen Uebergang in Dihydro-*m*-xylol bei der Einwirkung wasserentziehender Agentien auf Methylheptenon ergibt sich, dass dieses ein Methylketon ist. Die obige Formel des Citrals kann daher alsbald in die Formel:

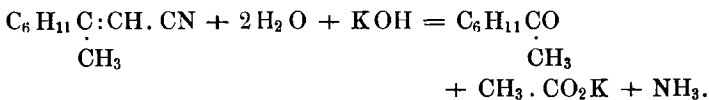


aufgelöst werden. Diese Formel ist neuerdings auch durch A. Verley²⁾ bestätigt worden, welcher dargethan hat, dass Citral bei längerem Kochen mit verdünnter Sodalösung ziemlich glatt in Methylheptenon und Acetaldehyd gemäss der Gleichung:

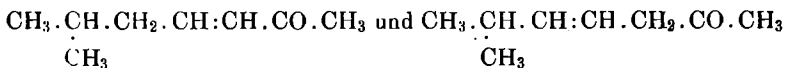


zerfällt.

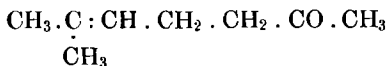
Meines Wissens gestattet diese Reaction zur Zeit die einfachste und bequemste Darstellung des Methylheptenons. Sie erfolgt genau analog der von Fr. W. Semmler und mir³⁾ im Jahre 1893 nachgewiesenen Bildung von Methylheptenon aus Geraniumsäurenitril, wie dies die nachstehende Gleichung ersehen lässt:



Paul Krüger und ich⁴⁾ haben die auf synthetischem Wege erhältlichen Methylheptenone von den Formeln:



untersucht und ihre Verschiedenheit von dem natürlich vorkommenden und dem damit identischen, aus Citral und anderen Gliedern der Citralreihe, sowie aus Cineolsäureanhydrid darstellbaren Methylheptenon dargethan⁵⁾. Aus diesen Versuchen ergibt sich 1. dass für das natürliche Methylheptenon nur noch die Formel:



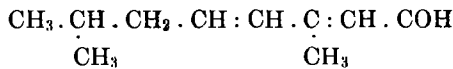
¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 326. Diese Berichte 24, 1571.

²⁾ Bull. soc. chim. 3. sér., 17 (1897), 175. ³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte 28 (1895), 2115.

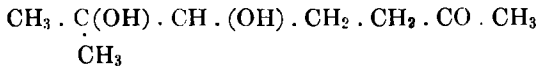
⁵⁾ Anmerkung. Vor einiger Zeit hat G. Leser (Bull. soc. chim. 17, 108) zweckmässigere Bedingungen zur Darstellung eines Methylheptenons aus Isovaleraldehyd und Aceton angegeben. Das von G. Leser beschriebene Product besteht keineswegs aus einem reinen Methylheptenon. Ich werde auf das nach Leser's Angaben erhältliche, inzwischen weiter untersuchte Methylheptenon in einer späteren Veröffentlichung zurückkommen.

in Betracht kommen kann und 2. dass die für das Citral aus dem Uebergang desselben in Cymol früher gefolgerte Formel:



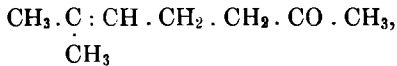
nicht zutrifft.

Fr. W. Semmler und ich ¹⁾ haben sodann nachgewiesen, dass das natürliche Methylheptenon unter der Einwirkung verdünnter Chamäleonlösung in ein Ketonglykol von der Formel:



übergeht, welches bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure glatt in Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und Lävulinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zerfällt.

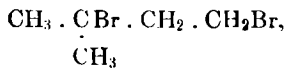
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das zwei Methylgruppen tragende Kohlenstoffatom des natürlichen Methylheptenons mit dem benachbarten Kohlenstoffatom durch eine doppelte Bindung verknüpft ist. Das natürliche Methylheptenon ist dadurch endgültig als



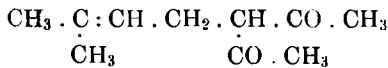
also als Methyl-2-hepten-2-on-6 charakterisirt worden.

Es ist nicht ganz leicht, auf synthetischem Wege zu einem Methylheptenon dieser Constitution zu gelangen; aber auch diese Aufgabe ist gelöst worden.

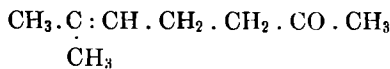
Barbier und Bouveault ²⁾ geben an, dass aus einem von Hrn. Ipatieff dargestellten Amylenbromid,



und Natriumacetylaceton ein nach der Formel



zusammengesetztes Diketon entsteht, welches unter der Einwirkung concentrirter Natronlauge Essigsäure abspaltet und kleine Mengen des natürlichen Methylheptenons:



liefert. Das letztere ist durch Umwandlung in das charakteristische Semicarbazon ³⁾ als solches identificirt worden.

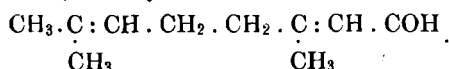
¹⁾ Diese Berichte 28 (1895), 2128. ²⁾ Compt. rend. 122 (1896), 1423.

³⁾ Siehe auch F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28 (1895), 2125.

selben zu Aceton und Lävulinsäure völlig klar gestellt ist. Die soeben besprochenen Synthesen des natürlichen Methylheptenons haben diesen Thatbestand noch weiter erhärtet. Ich habe denselben so ausführlich dargelegt, weil das natürliche Methylheptenon das erste Abbauprodukt aller Glieder der Citralreihe ist, welche nur 10 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Ich erörtere im Anschluss daran nacheinander die vier einfachen Glieder der Citral-(Geranial-)reihe, Citral, Geraniumsäure, Geraniol und Linalool, sowie das Pseudojonon, um darzuthun, dass alle diese Verbindungen als chemische Individuen ebenso scharf wie das natürliche Methylheptenon charakterisirt sind, und dass sie den best untersuchten organischen Substanzen gezählt werden dürfen, insoweit ihre chemische Constitution in Betracht kommt.

Citral (Geranial)

(Dimethyl-2.6-octdien-2.6-al-8),



Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind (diese Berichte 26 [1893], 2709) ausführlich dargelegt worden.

Für das Citral habe ich bereits die Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH} \cdot \text{COH}$

mit aller Sicherheit abgeleitet und besonders hervorgehoben, dass die in dieser Formel angeführte Atomgruppe $\text{C}_8\text{H}_{11}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ einen Rest des

natürlichen Methylheptenons darstellt. Die schon erwähnte, von Verley bewirkte Zerlegung des Citrals in natürliches Methylheptenon und Acetaldehyd macht es besonders anschaulich, dass dieser Aldehyd als ein Condensationsprodukt aus Methylheptenon und Acetaldehyd aufzufassen ist und dass ihm demnach nur die obige Formel zukommen kann.

Citral ist aus den ätherischen Oelen, in welchen es vorkommt und besonders aus dem Lemongrasöl unschwer durch Darstellung seiner gut krytallisirenden Doppelverbindung mit Natriumbisulfid zu isoliren. Die Abscheidung des Citrals aus derselben muss durch alkalische Agentien und bei möglichst niedriger Temperatur geschehen, da sich sonst ein Sulfonsäurederivat des Citrals bildet, aus welchem der Aldehyd nicht mit einfachen Mitteln regenerirt werden kann.

Diese Reinigungsmethode führt indessen nicht zum Ziele, wenn neben Citral in dem als Ausgangsmaterial dienenden ätherischen Oele Methylheptenon vorkommt, was meist der Fall ist. Methylheptenon ist jedoch durch eine sorgfältige fractionirte Destillation zuerst im Dampfstrom und sodann im luftverdünnten Raume völlig abzutrennen.

Citral ist durch Darstellung seines unter 12 mm Druck bei 143—145° siedenden Oxims und durch Umwandlung desselben in das unter 10 mm Druck bei 110° siedende Geraniumsäurenitril unschwer als solches zu kennzeichnen¹⁾. Ein vortreffliches Mittel zur Charakterisierung des Citrals bietet auch die von O. Döbner²⁾ empfohlene Umwandlung desselben in die bei 197° schmelzende, aus Alkohol leicht umzukrystallisierende Citryl- β -naphthocinchoninsäure, welche entsteht, wenn man in alkoholischer Lösung 20 Th. Citral mit 20 Th. β -Naphthylamin und 12 Th. Brenztraubensäure kurze Zeit erwärmt.

Dagegen eignet sich, wie Fr. W. Semmler und ich schon einmal betont haben³⁾, die Reaction des Citrals mit Semicarbazid in keiner Weise zum Nachweis dieses Aldehyds. O. Wallach⁴⁾ hat als Producte dieser Reaction Semicarbazone von den Schmelzpunkten 150 und 160° beobachtet. Semmler und ich⁵⁾ haben mittels derselben aus Citral ein bei 130—135° schmelzendes Semicarbazon dargestellt. Barbier und Bouveault⁶⁾ geben an, aus den unter 10 mm Druck bei 107—110° und bei 110—112° siedenden Fractionen des Lemongrasöles gar drei verschiedene Semicarbazone von der Formel $C_{10}H_{16} : N.NH.CO.NH_2$ von den Schmelzpunkten 135°, 160° und 171° dargestellt zu haben, und glauben daraus das Vorhandensein mehrerer isomerer, durch Säuren ineinander umwandelbarer Citrale im Lemongrasöl folgern zu dürfen. Diese Folgerung ist unzutreffend. Hr. P. Krüger hat auf meine Veranlassung das Verhalten des Citrals gegen Semicarbazid nach den verschiedensten Richtungen geprüft. Er hat sowohl rohe, aus Lemongrasöl nur ausgesiedete Citralproben als auch Präparate, welche mit Säuren behandelt und durch Darstellung der krystallisirten Natriumbisulfatverbindung, sowie nochmaliges Fractioniren vorher sorgfältig gereinigt waren, nach dieser Richtung untersucht und ist in allen Fällen Semicarbazonen des Citrals begegnet, deren Schmelzpunkte zwischen 130—171° schwankten, bei dem Umkrystallisiren aus ein und demselben Lösungsmittel zwar zuweilen bei 135°, 167—168° und 171° constant zu werden schienen, sich aber in der Regel sofort änderten, wenn ein neues Lösungsmittel angewandt wurde, so zwar, dass die niedrig schmelzenden Krystallisationen immer wieder Antheile der höher schmelzenden Krystallisationen lieferten. Gleichzeitig mit der Aenderung der Schmelzpunkte wurde häufig auch eine Aenderung der Krystallform beobachtet. Ein niedriger Schmelzpunkt der Citralsemicarbazone rührt des Oeffteren

¹⁾ Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2716, 2717.

²⁾ Diese Berichte 27, 354 und 2020. ³⁾ Diese Berichte 28, 2133.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1957.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ Compt. rend. 121, 1159.

auch davon her, dass dem geprüften Citral Methylheptenon beigemischt ist, welches, wie es scheint, auch bei der Behandlung von Citral mit Säuren in kleinen Mengen gebildet wird und ein bei 135° schmelzendes Semicarbazon giebt. Die geprüften gereinigten Citralproben ergaben bei der Döbner'schen Probe stets ein scharf und richtig schmelzendes Product.

Die unter bestimmten Bedingungen hergestellten Semicarbazone sind für manche Aldehyde und Ketone äusserst charakteristisch. Das ist aber, wie man sieht, bei dem Citral nicht der Fall. Uebrigens ist es, wie O. Wallach¹⁾ bereits dargelegt hat, keine auffallende Erscheinung, dass ein und derselbe Aldehyd bzw. ein und dasselbe Keton mehrere isomere Semicarbazone von verschiedenen Schmelzpunkten und Krystallformen geben. Die Isomerie kann in diesen Fällen verschiedene Ursachen haben, worauf O. Wallach²⁾ ebenfalls schon hingewiesen hat. Ich habe noch nicht Zeit gefunden, die isomeren Citralsemicarbazone in dieser Beziehung weiter zu untersuchen.

Jedenfalls zeigen die vorstehenden Darlegungen, dass man aus der Isomerie von Semicarbazonen der Aldehyde und Ketone nur dann einen berechtigten Rückschluss auf die Isomerie der betreffenden Aldehyde und Ketone ziehen kann, wenn die aus den Semicarbazonen regenerirten Aldehyde und Ketone unter gleichen Bedingungen immer wieder das nämliche bzw. die nämlichen Semicarbazone liefern.

Citral ist bislang der einzige aliphatische Terpenaldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welcher in ätherischen Oelen nachgewiesen worden ist. Neben demselben tritt nur sein Dihydroderivat, das Citronellal zuweilen unter den Producten des pflanzlichen Stoffwechsels auf. O. Doebner³⁾ hat auf diesen Thatbestand zuerst aufmerksam gemacht und auch angegeben, wie man Citronellal neben Citral nachweisen kann.

Die alkalische Condensation zwischen einem Aldehyd und Aceton ist, wie ich bereits eingehend erläutert habe, schon mit äusserst schwachen alkalischen Agentien zu bewirken, von denen man anderweitige chemische Veränderungen nicht zu befürchten braucht.

Das Pseudojonon, das Product der alkalischen Condensation zwischen Citral und Aceton⁴⁾ ist zur Zeit eine unschwer nachweisbare und als solche chemisch scharf zu kennzeichnende Verbindung. Der Nachweis von Citral in ätherischen Oelen kann daher auch so geführt werden, dass man die darin vorkommenden Aldehyde mit Aceton unter Anwendung einer möglichst geringen Menge eines alkalischen Agens, z. B. mit wenig Natriumäthylat in alkoholischer Lösung,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1957.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 27, 2027.

⁴⁾ Siehe auch D. R. P. 73089.

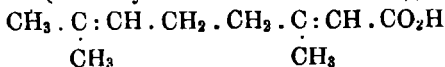
condensirt, das alkalische Agens nach Beendigung der Reaction genau neutralisirt, damit alle störenden Nebenwirkungen desselben vermieden werden, im Dampfstrom überschüssiges Aceton, sowie leichtflüchtige Bestandtheile des der Prüfung unterworfenen ätherischen Oeles abtreibt und das dabei zurückbleibende, schwerer flüchtige Oel behufs Umwandlung der gebildeten ungesättigten Ketone in Semicarbazone in alkoholischer Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat behandelt.

Die aus der alkoholischen Lösung durch Wasser abgeschiedenen, in der Regel öligen Semicarbazone werden mittels eines starken Dampfstromes von flüchtigen Beimengungen völlig befreit und alsdann behufs Regenerirung der ungesättigten Ketone in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, wobei man einen Ueberschuss von Schwefelsäure und höhere Temperaturen sorgfältig vermeidet, wenn ein durch Säuren veränderliches Keton, z. B. Pseudojonon in Frage kommen kann. Auf diesem Wege, der eine Modification des zur Isolirung des Irons angewandten Verfahrens darstellt, sind, wie man sieht, alle Bedingungen ausgeschaltet, welche eine chemische Veränderung der in den ätherischen Oelen vorkommenden Aldehyde bezw. der sich daraus bei gelinder alkalischer Condensation bildenden ungesättigten Ketone bewirken könnten.

Auch mittels dieser Methode habe ich bislang in ätherischen Oelen von aliphatischen Terpenaldehyden der Formel $C_{10}H_{16}O$ nur Citral aufgefunden. In Sonderheit liefert Lemongrasöl unter den angegebenen Bedingungen ein sehr reines Pseudojonon. Weder Citral noch Pseudojonon enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, beide sind daher optisch inactive Verbindungen. Durch Anwendung der obigen Methode auf Lemongrasöl lässt sich in bequemer Weise der Nachweis führen, dass die optische Activität des Lemongrasöls ausschliesslich von den Terpenen her stammt, welche Citral im Lemongrasöl begleiten. Man braucht zu dem Ende nur die vom gebildeten Pseudojonon direct und nach seiner Umwandlung in das ölige Semicarbazon im Dampfstrom abdestillirten Oele zu sammeln und ihre optische Activität unter Berücksichtigung der zum Versuch angewandten Menge mit der des Lemongrasöls zu vergleichen.

Geraniumsäure

(Dimethyl-2.6-octdien-2.6-säure-8),



Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung sind in diesen Berichten 26, 2717 angeführt.

Geraniumsäure ist zuerst von Fr. W. Semmler¹⁾ durch Kochen von Citral mit Wasser und Silberoxyd dargestellt worden. Sie lässt

¹⁾ Diese Berichte 24, 203.

sich weit bequemer erhalten¹⁾, indem man dem Oxim des Citrals nach der Methode von Lach Wasser entzieht und das dabei sich bildende Geraniumsäurenitril in bekannter Weise verseift. Die Ausbeuten an Geraniumsäure sind recht befriedigende, aber niemals quantitativ, da bei der Einwirkung von Alkalihydrat auf Geraniumsäurenitril ein Theil des letzteren immer in natürliches Methylheptenon und Acetonitril bezw. Essigsäure zerfällt.

Die Constitution der Geraniumsäure ergibt sich in bestimmtester und durchaus eindeutiger Weise 1. aus den soeben angeführten beiden Bildungsweisen der Geraniumsäure aus Citral und 2. aus dem hierunter erläuterten, von Barbier und Bouveault²⁾ zuerst bewirkten Aufbau der Geraniumsäure aus dem natürlichen Methylheptenon, dessen chemische Constitution, wie ich dargethan habe, sowohl auf analytischem als auch auf synthetischem Wege endgültig ermittelt ist.

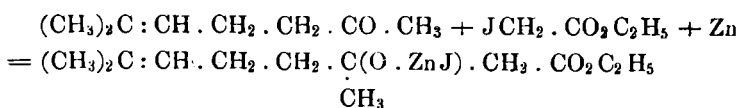
Da eine völlig durchsichtige Synthese der Geraniumsäure für die theoretische Erkenntniss der aliphatischen Terpenverbindungen von grosser Bedeutung ist, beschreibe ich hierunter die nach dem Verfahren von Barbier und Bouveault ausgeführte künstliche Darstellung der Geraniumsäure auf Grund von Versuchen, welche Hr. H. Tigges in meinem Laboratorium angestellt hat³⁾.

Barbier und Bouveault haben zunächst Jodessigsäureäthylester, Zink und Methylheptenon im Sinne der Gleichung

¹⁾ F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26. 2716, 2718.

²⁾ Compt. rend. 122 (1896), 393.

³⁾ Anmerkung. Ich benutze die sich darbietende Gelegenheit, die Bedeutung der erwähnten Beobachtungen meiner französischen Collegen anzuerkennen, um so lieber, weil ich andererseits gegen die in den Abhandlungen von Barbier und Bouveault mehrfach vorkommenden Behauptungen, die nunmehr als endgültig festgestellte Constitution von natürlichem Methylheptenon und Citral habe sich zuerst aus ihren Arbeiten ergeben, mit aller Entschiedenheit Verwahrung einlegen muss. Die chemische Constitution des natürlichen Methylheptenons folgt keineswegs aus der auch von Barbier und Bouveault gemachten Beobachtung, dass Citral (Lemonal) bei der Einwirkung oxydirender Agentien unter Umständen Aceton liefert, sondern ist zuerst analytisch von Semmler und mir durch die systematische Zerlegung von natürlichem Methylheptenon in Aceton und Lävulinsäure nachgewiesen worden. Barbier's Formeln der aliphatischen Terpenverbindungen haben so oft gewechselt, weil der französische Forscher bei der Interpretation seiner Versuchsergebnisse von unzulänglichen Beobachtungen ausgegangen ist. Constitutionformeln in den Terpen- und Campher-Reihen sind im Wesentlichen gegenstandslos, wenn sie sich nicht mindestens auf einen systematischen Abbau stützen. Aus den erläuterten Gründen werde ich in dieser Abhandlung auf Barbier's Formeln nur dann zurückkommen, wenn besondere Gründe dafür sprechen.



auf einander wirken lassen.

Der dazu erforderliche Jodessigsäureäthylester lässt sich nach Kekulé unschwer durch kurzes Digeriren bei 50° von 49 Theilen Chlor-essigsäureester, 66.4 Theilen Jodkalium und 150 ccm Alkohol (90-grädig) gewinnen. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab, siedet den Alkohol bei gewöhnlichem Druck und den Jodessigsäureester unter vermindertem Druck über und gewinnt so ca. 74 Theile Jodessigsäureester, welcher unter 16 mm Druck bei 75–78° und unter Atmosphärendruck bei 178–180° siedet.

Jodessigsäureester ist eine sehr zersetzliche und ausserdem unangenehm zu handhabende Verbindung, da ihre Dämpfe schon in stark verdünntem Zustande die Schleimhäute der Augen in heftigster Weise angreifen.

Zur Synthese der Geraniumsäure kann man an Stelle von Jodessigsäureester nicht Chloressigsäureester anwenden, da dieser mit Methylheptonen und Zink nur sehr langsam reagirt, auch wenn man die Wirkung des Zinks nach Gladstone und Tribe¹⁾ durch Verkupferung (Herstellung eines Zink-Kupfer-Paares) verstärkt.

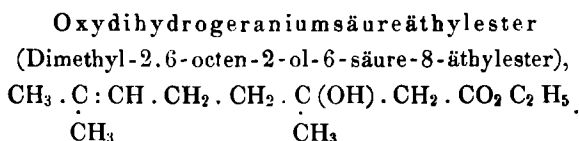
Bromessigsäureester²⁾ leistet dagegen bei der künstlichen Darstellung von Geraniumsäure gute Dienste. Man verfährt zweckmässig wie folgt:

55.7 Theile Bromessigester, 42 Theile Methylheptonen und 1 Theil geraspeltes Zink werden in einem geräumigen, mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis Reaction eintritt, wobei das Zink unter Trübung der Flüssigkeit gelöst wird. Man entfernt vom Wasserbade und fügt das Zink durch das Steigrohr in kleinen Portionen hinzu, indem man jedes Mal bis zum Auflösen des eingetragenen Zinks schüttelt. Anfangs ist die Reaction heftig, allmählich vermindert sich aber ihre Intensität, sodass man später grössere Mengen Zinks auf einmal hinzufügen darf. Nachdem man die berechnete Menge Zink (21.8 Theile) in Form von Zinkfeile eingetragen hat, erwärmt man noch etwa drei Stunden auf dem Wasserbade, um die Wechselwirkung möglichst zu Ende zu treiben. Es resultirt eine trübe, hellbraune, nach dem Erkalten zähflüssige Masse, in welcher sich etwas unangegriffenes Zink befindet. Dieses durch stärkeres Erwärmen in Lösung zu bringen, ist nicht rathsam, da dadurch unliebsame, die Ausbeuten an Oxydihydrogeraniumsäure beein-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Transact. (1884) 45, 154.

²⁾ Die Verbindung ist käuflich und daher ein ebenso bequemes Ausgangsmaterial wie Chloressigsäureester.

trächtigende Nebenreactionen veranlasst werden. Das noch warme Reactionsproduct wird in verdünnte Schwefelsäure (1:10) gegossen und das Gemisch etwa 12 Stunden mittels einer geeigneten Maschine geschüttelt. Man äthert aus und wäscht die ätherische Lösung solange mit verdünnter Schwefelsäure, als diese daraus noch Zink aufnimmt. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Magnesiumsulfat getrocknet. Man siedet den Aether ab und fractionirt den Rückstand unter vermindertem Druck. Als Hauptproduct erhält man dabei:



Derselbe enthält in der Regel kleine Mengen von Halogen, welche Verunreinigung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge zu entfernen ist. Der reine Ester stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche unter 25 mm Druck um 150° siedet (B. u. B. geben unter 7 mm Druck 125—135° an).

$\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_3$. Ber. C 67.29, H 10.28.

Gef. » 67.72, » 10.28.

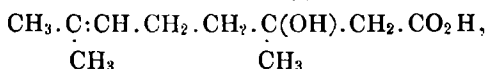
Volumgewicht bei 17.5° = 0.9621.

Brechungsindex n_D = 1.45759.

Mol.-Refr. ber. für $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_3$ = 60.33.

» gefunden = 60.65.

Oxydihydrogeraniumsäure (Dimethyl-2.6-octen-2-ol-6-säure-8),



ist unschwer durch Verseifen des vorstehend beschriebenen Esters mit ca. 15-procentiger, wässrig-alkoholischer Kalilauge zu erhalten. Die Zersetzung erfolgt nur langsam, man muss daher das Erhitzen 5—6 Stunden fortsetzen.

Oxydihydrogeraniumsäure bildet ein bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges hellgelbes Oel, welches schwer von Wasser, leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird und unter 8 mm Druck um 168° siedet.

$\text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{O}_3$. Ber. C 64.51, H 9.68.

Gef. » 63.90, » 9.88.

Volumgewicht bei 16° = 1.020.

Brechungsindex n_D = 1.46998.

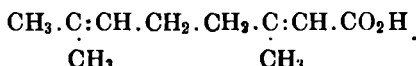
Mol.-Refr. ber. für $\text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{O}_3$ = 50.96.

» gefunden = 50.87.

Oxydihydrogeraniumsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, geht bei dem Schütteln mit 70-procentiger Schwefelsäure mit grösster Leichtigkeit in die cyclische, bei 106° schmelzende Isogeraniumsäure¹⁾, $C_{10}H_{16}O_2$, über.

Geraniumsäure

(Dimethyl-2.6-octdien-2.6-säure-8),



Oxydihydrogeraniumsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, wird dagegen in die gewöhnliche aliphatische Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, umgewandelt, wenn man sie mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Drittel ihres Gewichts von wasserfreiem Natriumacetat 5–6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das durch Wasser abgeschiedene ölige Reactionsproduct wird durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung von dem grössten Theil der darin vorhandenen Essigsäure befreit und sodann im Dampfstrom destillirt, wobei man die zuerst übergehenden Oeltropfen, meist Kohlenwasserstoffe, verwirft. Man löst die so gewonnene rohe Geraniumsäure in Alkalilauge und befreit die alkalische Lösung durch Ausschütteln mit Aether von anhaftenden neutralen Bestandtheilen. Die aus der alkalischen Lösung durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte, synthetische Geraniumsäure siedete unter 18 mm Druck bei 157.5 – 159.5° , während der Siedepunkt der reinen aliphatischen Geraniumsäure (diese Berichte 26, 2718) unter 13 mm Druck bei 153° angegeben ist.

Volumgewicht der synthetischen Säure bei $19^\circ = 0.964$.

Brechungsindex $n_D = 1.48362$.

Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{16}O_2 = 49.35$.

» gefunden = 49.82.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.51.

Gef. » 71.62, » 9.46.

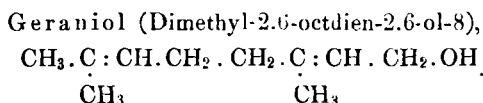
Die synthetische Verbindung wird durch die angeführten Zahlen mit aller Schärfe als aliphatische Geraniumsäure gekennzeichnet.

Ein mit Sand verdünntes Gemenge aus äquivalenten Mengen von geraniumsaurem und ameisensaurem Calcium, — welches man unschwer bereiten kann, indem man zuerst Calciumformiat und Calciumhydrat abwägt, darauf in alkoholischer Lösung die entsprechende Menge Geraniumsäure hinzufügt, das Ganze unter häufigem Umrühren zur Trockne verdunstet und schliesslich mit Sand vermischt — liefert bei der trockenen Destillation im luftverdünnten Raume reichliche Mengen von Citral. Man kann also auf rein synthetischem Wege nicht nur zur Geraniumsäure, sondern auch zu ihrem Aldehyd, dem Citral, gelangen.

¹⁾ F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2725.

Geraniumsäure lässt sich leicht und in schärfster Weise als solche durch Umwandlung in die cyclische Isogeraniumsäure kennzeichnen, was durch Schütteln mit 60—70-procentiger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder auch durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren bewirkt werden kann.

Die aus Citral dargestellte Geraniumsäure wie auch die synthetische Geraniumsäure lieferten dabei die nämliche cyclische Isogeraniumsäure. Der Schmelzpunkt der letzteren wurde neuerdings nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Ligroin etwas höher, als früher angegeben¹⁾ (103.5°) nämlich bei 106° beobachtet.



Die physikalischen Eigenschaften dieses primären, von O. Jacobsen²⁾ aus indischem Geraniumöl isolirten Alkohols sind diese Berichte 26, 2711³⁾ angegeben. Aus Geraniol erhält man bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in guten Ausbeuten den Aldehyd Citral⁴⁾. Die durch die obige Formel zum Ausdruck gebrachte chemische Constitution des Geraniols ergibt sich aus dieser Umwandlung und noch sicherer aus der Thatsache, dass der Aldehyd Citral in glatter Weise reines Geraniol liefert, wenn man ihn unter Beobachtung der von R. Schmidt und mir⁵⁾ für die Darstellung von Citronellol aus Citronellal angegebenen Vorsichtsmaassregeln in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reducirt. Der Aldehyd Citral wird von alkalischen Agentien leicht verändert, d. h. unter Abspaltung von Methylheptenon und Acetaldehyd zersetzt, sowie polymerisirt und verharzt, während der Alkohol Geraniol gegen diese Agentien viel beständiger ist. Man kann daher das in den Reductionsproducten des Citrals noch vorhandene unveränderte Citral leicht durch Erhitzen mit Alkalilauge zerstören. In diesem Falle hat man indessen bei etwaigem directen Aussieden des Geraniols wohl zu beobachten, dass die in den Reductionsproducten vorhandenen Harze und polymeren Verbindungen den Siedepunkt des Geraniols verzögern, und dass von den Polymeren nicht unerhebliche Mengen in die Destillate übergehen, deren Volumgewicht dadurch in der Regel erhöht wird.

¹⁾ Siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2725.

²⁾ Ann. d. Chem. 157, 232.

³⁾ Siehe auch Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. 56 (1897), 508.

⁴⁾ Siehe Fr. W. Semmler, diese Berichte 23, 2966.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 906.

In einem solchen Falle ist ein methodisches, häufig wiederholtes Fractioniren nothwendig, um zu einem reinen Product von richtigem Siedepunkt und zutreffendem Volumgewicht zu gelangen.

Bei der Reindarstellung des Geraniols aus Citral lässt sich dieser Uebelstand vermeiden, indem man das mit Alkalihydrat erwärmte Rohproduct zunächst im Dampfstrom destillirt und dabei die zuletzt übergehenden Antheile verwirft. Ich habe es gleichwohl für angezeigt gehalten, auf die soeben erörterten, bekannten Umstände nochmals aufmerksam zu machen, weil sie bei der Verarbeitung ungesättigter, zur Polymerisation geneigter, organischer Verbindungen nicht immer ausreichend beachtet werden.

Geraniol bildet mit wasserfreiem Chlorcalcium, wie schon der Entdecker dieses Alkohols, O. Jacobsen¹⁾ festgestellt hat, eine krystallisirende, in Aether unlösliche Doppelverbindung, welche sich durch Waschen mit Aether von allen anhaftenden Verunreinigungen befreien lässt. Geraniol ist zwar einem Alkoholgemenge nicht quantitativ in Form dieser Doppelverbindung zu entziehen, doch kann dieselbe gleichwohl zum Nachweis von Geraniol herangezogen werden, da nur Alkoholgemenge, welche arm an Geraniol sind, die Doppelverbindung nicht geben. Sie eignet sich vortrefflich zur Reindarstellung des Geraniols, da sie durch Wasser glatt unter Abscheidung dieses Alkohols zerlegt wird.

Zur Reindarstellung des Geraniols kann ebenfalls die von P. Krüger und mir²⁾ für die Isolirung von Alkoholen aus Gemengen derselben mit Kohlenwasserstoffen etc. empfohlene Methode benutzt werden, welche auf der Umwandlung der entsprechenden Natriumalkoholate in phtalestersaures Natrium beruht, und welche zu gleichem Zweck auch A. Haller³⁾ verwendet hat. Diese Methode giebt zwar nicht quantitative Ausbeuten, aber richtig gehandhabt, absolut reine Producte.

H. Erdmann⁴⁾ hat beobachtet, dass geranylphtalestersaures Silber im krystallisirten Zustande erhalten werden kann. Der genannte Autor hat Geraniol aus dem krystallisirten Silbersalz regenerirt. Es bedarf dieses umständlichen Verfahrens nicht, um Geraniol rein zu gewinnen. Das nach dem Verfahren von Paul Krüger und mir sorgfältig dargestellte geranylphtalestersaure Natrium liefert bei der Verseifung ein ebenso reines Product.

Ein zur schnellen Identificirung des Geraniols sich eignendes Reagens ist Diphenylharnstoffchlorid, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot Cl$. Dasselbe ist für diesen Zweck von H. Erdmann und P. Huth⁵⁾ em-

¹⁾ Diese Berichte 29, 906.

²⁾ Diese Berichte 29, 901.

³⁾ Compt. rend. 122, 865.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 56, 17.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 53 [1896], 45.

pfohlen worden und wandelt Geraniol unter geeigneten Bedingungen in Diphenylcarbaminsäuregeranylester, $(C_6H_5)_2N \cdot COOC_{10}H_{17}$, um. Den uncorrigirten Schmelzpunkt dieser Verbindung habe ich übereinstimmend mit den ersten Angaben der genannten Autoren bei dem im Capillarrohr in gewohnter Weise ausgeführten Bestimmungen bei $83-84^\circ$ beobachtet. Neuerdings¹⁾ wird der Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 82.2° angegeben. Dieser geringe Unterschied ist praktisch bedeutungslos; ich habe ihn daher nicht weiter verfolgt. H. Erdmann und P. Huth führen in der zuerst citirten Mittheilung eine Darstellungsweise des obigen krystallisirten Geraniolderivates nicht an; ich habe daher constatirt²⁾, dass es sich leicht durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid auf die in Aether vertheilte Natriumverbindung des Geraniols erhalten lässt. H. Erdmann empfiehlt neuerdings³⁾, den Diphenylcarbaminsäuregeranylester durch fünfständiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 50 g Rohgeraniol, 35 ccm Pyridin und 75 g Diphenylharnstoffchlorid am Rückflusskühler darzustellen. Dieses complicirtere Verfahren bietet meines Erachtens der sich zwischen Diphenylharnstoffchlorid und Natriumgeranylester in Anwesenheit von Aether in kürzester Zeit vollziehenden Umsetzung gegenüber keine Vortheile dar.

Sowohl die krystallisirte Doppelverbindung des Geraniols mit Chlorcalcium als auch der krystallisirte Diphenylcarbaminsäuregeranylester verdienen als Mittel zur Kennzeichnung des Geraniols besondere Beachtung, weil die ausser Geraniol in ätherischen Oelen häufig auftretenden, ungesättigten, aliphatischen Terpenalkohole *l*- und *d*-Linalool und *l*- und *d*-Citronellol unter gleichen Bedingungen krystallisirte Derivate nicht geben⁴⁾.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 56 [1897], 1.

²⁾ Diese Berichte 29, 920.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 56 [1897], 9.

⁴⁾ Anmerkung. In der zuletzt citirten Abhandlung erörtert H. Erdmann, zum Theil in Gemeinschaft mit E. Erdmann und P. Huth, ausführlich die Wechselwirkung zwischen Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin einerseits und Geraniol sowie anderen Terpenalkoholen andererseits und stellt fest, dass Di- β -naphthylharnstoffchlorid, in Anwesenheit von Pyridin mit Geraniol erhitzt, den bei $105-107^\circ$ schmelzenden, gut krystallisirenden Di- β -naphthylcarbaminsäuregeranylester liefert. Ausserdem wird über eine Untersuchung der bereits von A. Haller, P. Krüger und mir, sowie von anderen Chemikern zu Zwecken der Reinigung vielfach benutzten Geranyl- und Citronellyl-Phtalestersäuren berichtet. Die Silbersalze dieser Phtalestersäuren sind krystallisirt zu erhalten; die übrigen von H. Erdmann bearbeiteten Derivate derselben zeigen wenig erquickliche Eigenschaften.

Andere Thatsachen oder Beobachtungen, welche eine Erweiterung oder Vertiefung unserer Kenntnisse des Geraniols darstellen, sind in der betreffenden Mittheilung nicht enthalten. Wohl aber wird darin der schon von H. Erdmann und P. Huth (Journ. f. prakt. Chemie 53 [1896], 46) gemachte Vor-

Der Entdecker des Geraniols, O. Jacobsen, hat bereits beobachtet¹⁾, dass dieser Alkohol bei dem Behandeln mit Salzsäure ein

schlag erneuert, an Stelle des Namens Geraniol den Namen Rhodinol zu setzen. Dieser Vorschlag hat sich der lebhaften Befürwortung von Th. Poleck (Journ. f. prakt. Chemie 56 [1897], 515 und diese Berichte 31, 29) zu erfreuen. Der Name Rhodinol ist von C. U. Eckart, einem Schüler Th. Poleck's (diese Berichte 24 [1891], 4205), einem vermeintlich spezifischen, alkoholischen Bestandtheil des Rosenöls gegeben worden. Spätere Untersuchungen (siehe F. Tiemann und Fr. W. Semmler, Darstellung von Citral aus dem sogenannten Rhodinol, diese Berichte 26, 2714; J. Bertram und E. Gildemeister, Darstellung der krystallisirten Chlorcalciumverbindung des Geraniols aus Rosenöl, Journ. f. prakt. Chemie 49 [1894], 185; Barbier und Bouveault, Isolirung eines nach der Formel $C_{10}H_{20}O$ zusammengesetzten Alkohols aus dem Rosenöl, Compt. rend. 122 [1896], 530 und F. Tiemann und R. Schmidt, Charakterisirung der beiden Terpenalkohole des Rosenöls als Geraniol und *l*-Citronellol und quantitative Bestimmung beider neben einander, diese Berichte 29 [1896], 922) haben ergeben, dass der vermeintlich spezifische Terpenalkohol des Rosenöls zu etwa 75 pCt. aus Geraniol und zu etwa 25 pCt. aus *l*-Citronellol besteht. Damit ist die Berechtigung des Namens Rhodinol fortgefallen. (Siehe auch Bertram und Gildemeister, Journ. f. prakt. Chemie 56 [1897], 506.)

Wie Geraniol, so findet sich auch Citronellol, und zwar gewöhnlich ein Gemisch von *d*- und *l*-Citronellol, in vielen ätherischen Oelen. Charakteristisch für Rosenöl ist das alleinige Auftreten von *l*-Citronellol in demselben. Aus diesem Grunde erscheint es zulässig, das reine *l*-Citronellol mit einem besonderen Namen, z. B. Rhodinol, zu bezeichnen. Ich selbst lege darauf aber durchaus keinen Werth und erkläre mich völlig damit einverstanden, dass der überflüssig gewordene Name Rhodinol behufs möglicher Vermeidung von Irrthümern aus der chemischen Litteratur entfernt wird.

Eine Ersetzung des Namens Geraniol durch den Namen Rhodinol kann um so weniger in Betracht kommen, als der Name Geraniol von dem Entdecker dieses, als chemisches Individuum schon vor 27 Jahren ausreichend charakterisirten Alkohols herrührt und sich in der chemischen Litteratur völlig eingebürgert hat. Ausserdem kann der Name Rhodinol bei Fachgenossen, welche der Terpenchemie fernstehen, die unzutreffende Vorstellung erwecken, als liege in dem betreffenden Alkohol der wichtigste Riechstoff des Rosenöls, oder gar das eigentliche aromatische Princip der Rosen vor. Diese Auffassung ist völlig verkehrt, wie R. Schmidt und ich schon einmal (diese Berichte 29, 924) betont haben. Der Geruch der Rosen wird nicht durch einen einzigen Riechstoff bedingt, sondern rührt von einer ganzen Reihe riechender Körper, Geraniol, *l*-Citronellol, Estern beider Alkohole, Geranial und *l*-Citronellal und möglicher Weise auch noch von kleinen Mengen anderer Riechstoffe her, welche der Aufmerksamkeit der Chemiker bislang entgangen sind.

Das riechende Princip der Rosen gehört also zur Klasse der zusammengesetzten Riechstoffe.

¹⁾ Ann. d. Chem. 157, 236.

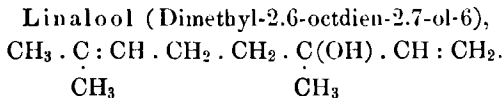
leicht veränderliches, nach der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ zusammengesetztes Chlorid liefert.

Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass aliphatische primäre Alkohole, aus denen ihrer chemischen Structur nach secundäre oder tertiäre Alkylderivate entstehen können, bei vielen Umsetzungen wenigstens theilweise in Verbindungen übergehen, welche ein secundäres bzw. tertiäres Alkyl enthalten.

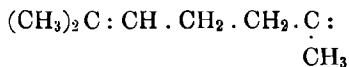
Es war mithin vorauszusehen, dass das zuerst von Jacobsen dargestellte Geranylchlorid nicht aus einer einheitlichen chemischen Verbindung, sondern aus mehreren isomeren Chloriden bestehe und vielleicht auch ein tertiäres Alkylchlorid enthalte. Um diesen Sachverhalt klarzustellen, wurde eine grössere Menge Geraniols mit überschüssiger Salzsäure behandelt. Aus dem entstandenen Gemenge isomerer Chloride wurden die Alkohole durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge regenerirt.

Mein langjähriger, mit den Terpenalkoholen der Formel $C_{10}H_{18}O$ besonders vertrauter Mitarbeiter, Hr. Fr. W. Semmler, hat es übernommen, das in der soeben erläuterten Weise aus Geraniol dargestellte Alkoholgemenge auf Linalool zu prüfen und darin ca. 50 pCt. von inactivem Linalool neben zurückgebildetem, durch die charakteristische Chlorcalciumverbindung nachgewiesenem Geraniol und anderen Umwandlungsproducten des letzteren aufgefunden. Ich gedenke, auf die Umwandlungsproducte des Geranylchlorids in einer späteren Mittheilung zurückzukommen und beschränke mich zur Zeit darauf, zu constatiren, dass wir in der Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol und der Behandlung der Reactionsproducte mit alkoholischer Alkalilauge über ein bequemes Mittel verfügen, um von dem primären Alkohol Geraniol zu dem tertiären Alkohol Linalool zu gelangen.

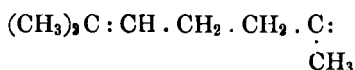
Ein anderer Uebergang von Geraniol zum inactiven Linalool ist in dem Handelsbericht der Firma Schimmel & Co. vom April 1898 constatirt worden. Danach geht Geraniol bei dem Erhitzen mit Wasser im Autoclaven auf 200° theilweise in Linalool über.



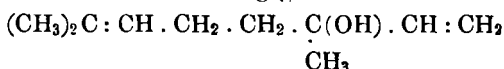
Linalool unterscheidet sich von den drei vorher erörterten Gliedern der Citralreihe, Citral, Geraniumsäure und Geraniol, durch optische Activität. Linalool muss demnach ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Es geht unter der Einwirkung oxydirender Agentien ausserordentlich leicht in natürliches Methylheptenon über, woraus sich die Anwesenheit des Restes



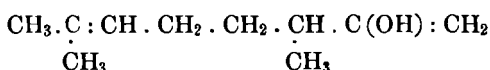
in seinem Molekül ergibt. Unter gleichem Druck, z. B. dem atmosphärischen, liegt sein Siedepunkt, ca. 190—195°, erheblich niedriger als der des isomeren primären Alkohols Geraniol, ca. 230°. Berücksichtigt man ausserdem, dass im Linalool der Rest C₂H₄O mit dem Methylheptenonrest



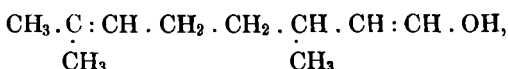
so verbunden sein muss, dass ein optisch activer, von dem isomeren Geraniol verschiedener, niedriger siedender Alkohol entsteht, so kann für Linalool nur noch die oben angegebene Formel:



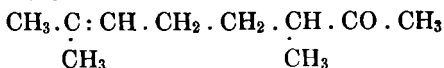
in Frage kommen. Die Eigenschaften des von R. Schmidt und mir¹⁾ aus natürlichem Methylheptenon, Zink und Jodallyl synthetisch dargestellten Homolinalools stehen mit dieser Auffassung im Einklang. Die von Barbier und Bouveault²⁾ für Linalool noch in Betracht gezogenen Formeln:



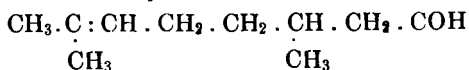
und



können nicht zutreffen, weil die erstere die erfahrungsgemäss unbeständige desmotrope Form (Enolform) eines nur eine doppelte Bindung enthaltenden Ketons:



darstellt und die zweite im gleichen Sinne als die unbeständige Enolform des bekannten Aldehyds Citronellal:



erscheint.

Würde durch eine dieser Formeln die wirkliche Atomverkettung zum Ausdruck gebracht, so müsste Linalool wenigstens unter Umständen als ein Methylketon oder als Citronellal reagieren, was bekanntlich noch niemals beobachtet worden ist.

In den linaloolhaltigen ätherischen Oelen finden sich in der Regel Gemische der *l*- und *d*-Configuration des Linalools vor; die Linaloole verschiedener Herkunft zeigen daher in der Regel ein verschiedenes optisches Drehungsvermögen. Von den beiden Configurationen des Linalools ist die *l*-Configuration am wenigsten beständig; sie wird bei

¹⁾ Diese Berichte 29, 691.

²⁾ Compt. rend. 122, 842.

Einwirkung chemischer Agentien und zumal von Säuren entweder unter Bildung von Kohlenwasserstoffen Dipenten, Terpinen u. s. f. zersetzt oder mehr oder weniger vollständig in die *d*-Configuration des Linalools umgewandelt. Die längere Zeit mit chemischen Agentien und namentlich mit Säuren behandelten *l*-Linaloolpräparate zeigen aus den soeben erörterten Gründen entweder nur schwache Linksdrehung oder gar eine mehr oder weniger ausgesprochene Rechtsdrehung. Dabei ist aber wohl zu beachten, dass die Rechtsdrehung der mit starken chemischen Agentien behandelten Linaloolpräparate häufig von rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffen und, wie K. Stephan nach einer mir gemachten privaten Mittheilung neuerdings beobachtet hat, auch von gebildetem stark rechtsdrehenden (10° im 1 dm-Rohr) Terpeneol herrührt. Die Bildung von optisch activen Verbindungen aus Linalool ist äusserst interessant und bedarf der weiteren Aufklärung. Gemische von *d*- und *l*-Configurationen des Linalools sind unter den Namen: Aurantiol, Lavendol, Nerolol etc. beschrieben; die aus ätherischen Oelen isolirte reinste *d*-Configuration des Linalools ist das Coriandrol des Corianderöls¹⁾ und die aus ätherischen Oelen abgeschiedene reinste *l*-Configuration des Linalools ist das Licareol²⁾ des Licariöles. Ich theile hierunter die physikalischen Eigenschaften der aus dem Licariöl isolirten *l*-Configuration des Linalools mit:

Siedepunkt unter 14 mm Druck	86—87°
Volumgewicht bei 20°	0.8622
Brechungsindex n_D	1.46108
Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{18}O$ $ _{=2}$	48.86
Gefunden	49.13
Direct beobachtete Linksdrehung im 1 dm-	
Rohr	16° 55'
$[\alpha]_D$	19° 37'

Eine etwas höhere Linksdrehung $[\alpha]_D = -20^\circ 7'$ ist nur noch von E. Gildemeister³⁾ an einem aus Limettoel dargestellten Linalool beobachtet worden.

Ich stelle diesen Zahlen die von Hrn. Dr. R. Schmidt für Coriandrol festgestellten Werthe gegenüber:

Siedepunkt unter 12 mm Druck	85—86°
Volumgewicht bei 17.5°	0.8726
Brechungsindex n_D	1.46455
Mol.-Refr. ber. für $C_{10}H_{18}O$ $ _{=2}$	48.86
Gefunden	48.78
Direct beobachtete Rechtsdrehung im 1 dm-	
Rohr	11° 36'
$[\alpha]_D$	13° 19'

¹⁾ Barbier, Bull. soc. chim. [3] 9, 914.

²⁾ Barbier, Bull. soc. chim. [3] 9, 1002.

³⁾ Archiv für Pharmacie 233, 179, 187.

Die vorstehenden Zahlen zeigen in dem untersuchten Coriandrol die Anwesenheit von noch kleinen Mengen der *l.* Configuration des Linalools an.

Linalool, mit Essigsäureanhydrid auf 100—120° erhitzt, geht nur sehr allmählich und unvollständig in Linaloylacetat über; auch findet dabei eine wesentliche Aenderung seiner optischen Drehung nicht statt. Die Esterbildung ist durch Zusatz von Natriumacetat nicht zu fördern. Steigert man bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool die Temperatur auf 140—150°, so wird, je nach der Reaktionsdauer, *l*-Linalool mehr oder weniger in *d*-Linalool und sowohl *d*- als auch *l*-Linalool theilweise in Geraniol umgelagert. Das letztere ist mit Essigsäureanhydrid leicht zu verestern.

Als Producte dieser Reactionen erhält man daher in der Regel ein rechtsdrehendes, bzw. ein nur schwach linksdrehendes Gemenge aus *d*- und *l*-Linalool, welche zum geringen Theile in die correspondirenden Essigester umgewandelt sind, und von Geranylacetat. Aus dem beim Verseifen dieses Gemisches resultirenden Gemenge von Terpenalkoholen ist Geraniol durch blosses Fractioniren kaum völlig abzuschneiden. Aus den höher siedenden Fractionen lässt sich aber das Geraniol mit Hilfe der krystallisirten Doppelverbindung mit Chlorcalcium leicht abscheiden und ist darin auch durch Umwandlung in den bei 83° schmelzenden Diphenylcarbaminsäuregeranylester unschwer nachzuweisen¹⁾. Neuerdings ist von der Firma Schimmel & Co. (siehe Handelsberichte derselben vom April 1898, Seite 34) festgestellt worden, dass bei dem Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid ausserdem Terpeneol bzw. der Essigester desselben entsteht.

Die optische Rechtsdrehung der bei dem Erhitzen von *l*-Linalool mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Producte hat Barbier²⁾ veranlasst, dabei die Bildung eines eigenartigen, rechtsdrehenden, neuen Alkohols, Licarhodol, anzunehmen.

Diese Annahme trifft aus den soeben dargelegten Gründen nicht zu.

Die beiden Configurationen des Linalools werden ebenso wie Geraniol unter der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren und in Sonderheit von verdünnter Schwefelsäure leicht hydrolysirt und gehen dabei, wie R. Schmidt und ich³⁾ gezeigt haben, schliesslich in Terpinhydrat über.

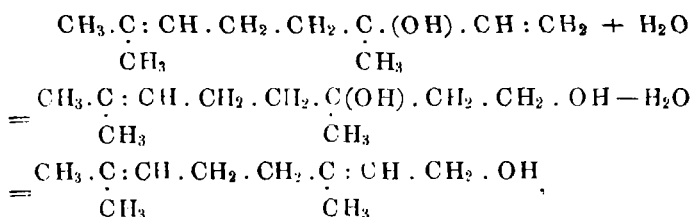
Auf Anlagerung von Wasser bzw. von den Elementen einer organischen Säure an einer Stelle und Abspaltung von Wasser bzw.

¹⁾ Siehe auch G. Bouchardat, Compt. rend. 116, 1253 sowie Bertram und Gildemeister, Journ. für prakt. Chem. 49 (1894), 192.

²⁾ Siehe die bezgl. Publicationen dieses Autors in den Comptes rendus u. s. f.

³⁾ Diese Berichte 28, 2137.

Säure an einer anderen Stelle des Linaloolmoleküls beruht, wie die nachstehenden Schemata versinnbildlichen:



der unter verschiedenen Bedingungen erfolgende Uebergang von Linalool in Geraniol. Es ist bemerkenswerth, dass in allen Fällen, in denen Geraniol sich bildet, gleichzeitig die optische Drehung des nicht umgewandelten Linalools sich ändert. Es erhellt daraus von Neuem, dass die sauren Agentien, welche die Umlagerung des tertiären Alkohols Linalool in den primären Alkohol Geraniol veranlassen, entweder die *l*-Configuration des Linalools zuerst angreifen oder diese theilweise zu der *d*-Configuration invertiren.

Wenn man z. B. nach dem Verfahren von J. Bertram ¹⁾ Linaloylacetat darzustellen versucht, indem man ein Gemenge von 100 Theilen Linalool, 250 Theilen Eisessig und 8 Theilen concentrirter Schwefelsäure einige Stunden bei 17 — 25° aufeinander wirken lässt, sodann mit Wasser verdünnt und das mit Natriumbicarbonat-Lösung sorgfältig gewaschene Reactionsproduct übersiedet, so erhält man ein rechtsdrehendes Gemenge von Geranylacetat und Linaloylacetat, aus welchem man durch Verseifen der Ester, erneutes Fractioniren der Alkohole und Darstellung der festen Chlorcalcium-Verbindung reines Geraniol isoliren kann.

Wenn man aber bei dem soeben beschriebenen Versuch die Temperatur steigert oder Eisessig und Schwefelsäure lange Zeit auf Linalool einwirken lässt, so erfolgt auch eine Umwandlung des letzteren nach der Richtung des Terpinhydrats, so zwar, dass Derivate dieser Verbindung, wie z. B. Terpeneol, Dipenten, Terpinen u. s. f. in immer grösseren Mengen sich den ersten Reactionsproducten, Linaloylacetat und Geranylacetat, zugesellen.

Der primäre Alkohol Geraniol wird durch Chromsäure und Schwefelsäure zwar nicht mit quantitativen, aber doch mit befriedigenden Ausbeuten zu Citral oxydirt.

Der Aldehyd Citral entsteht unter gleichen Bedingungen auch aus dem tertiären Alkohol Linalool, allerdings in relativ weit geringerer Menge.

Bei Einwirkung von Säuren werden, wie oben gezeigt wurde, gewisse Antheile des dem Versuch unterworfenen Linalools schnell in Geraniol umgewandelt.

¹⁾ D. R. P. 80711; diese Berichte 28 (1895) R. 582.

Das Auftreten von Citral auch unter den Producten der mit Chromsäuregemisch ausgeführten Oxydation des tertiären Alkohols Linalool ist also eine unschwer verständliche Erscheinung.

Ein ähnlicher Vorgang ist schon im Jahre 1877 von A. Butlerow ¹⁾ beobachtet worden, welcher constatirt hat, dass der tertiäre Butylalkohol, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{OH}$, bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure nicht unbeträchtliche Mengen von Isobuttersäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, d. h. von der dem primären Isobutylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, entsprechenden Säure liefert.

Die beiden primären aliphatischen Terpenalkohole Geraniol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, und Citronellol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, werden in Phtalestersäuren übergeführt, wenn man sie mit der äquivalenten Menge Phtalsäureanhydrid auf circa 150° erhitzt. Die Citronellylphtalestersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ist bei höheren Temperaturgraden beständiger, als die Geranylphthalestersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Wenn man die Temperatur des Gemenges über 200° steigert, wird die letztere unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt, die erstere aber nicht verändert. Man kann auf dieses Verhalten, wie R. Schmidt und ich ²⁾ dargelegt haben, eine Methode zur annähernden Trennung des Citronellols vom Geraniol gründen. Sicherer und auch bequemer ist es aber, Citronellol aus einem Gemenge der beiden genannten primären Alkohole mittels des Phosphortrichloridverfahrens (diese Berichte 29, 921 und 922) abzuscheiden.

Wesentlich anders als die beiden primären Alkohole, Citronellol und Geraniol, verhält sich der tertiäre Alkohol Linalool beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid.

Linalool löst dieses Anhydrid, ohne dass sich alsbald, z. B. schon nach viertelstündigem Erhitzen, wesentliche Mengen einer Phtalestersäure bilden. Wenn man Linalool längere Zeit mit Phtalsäureanhydrid auf ca. 150° erhitzt, so erleidet es analoge Veränderungen, wie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Die optische Linksdrehung des dem Versuch unterworfenen Linalools vermindert sich allmählich und geht schliesslich in Rechtsdrehung über. Gleichzeitig wird ein Theil des Linalools in Geraniol umgewandelt, welches anfängt, sich mit dem Phtalsäureanhydrid zu Geranylphthalestersäure zu vereinigen, sobald der Geraniolgehalt des Alkoholgemisches auf einige Procente gestiegen ist.

Die gebildete Geranylphthalestersäure kann man dem Alkoholgemisch durch Alkalilauge entziehen und daraus durch Verseifen Geraniol gewinnen.

Aehnlich wie Phtalsäureanhydrid verhält sich gegen Linalool, bezw. Gemenge von Linalool und Geraniol auch Camphersäureanhydrid.

¹⁾ Ann. d. Chem. 189, 73.

²⁾ Diese Berichte 29, 921.

Wenn bei kurzem Erhitzen von Terpenalkoholen mit Phtalsäureanhydrid, bezw. Camphersäureanhydrid bei Temperaturen unter 140° beträchtliche Mengen von Geranylestern entstehen, darf man mit einiger Sicherheit schliessen, dass die betreffenden Terpenalkohole fertig gebildetes Geraniol enthalten. Das ist aber nicht mehr der Fall, wenn die Geranylestern durch längere Einwirkung bei höheren Temperaturen bereitet wurden, da ihre Bildung in diesem Falle von Linaloolumlagerungen herrühren kann.

Die *l*-Configuration des Linalools wird leicht invertirt. Linksdrehende Linaloolpräparate, welche ca. 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 5-procentiger alkoholischer Schwefelsäure in Berührung geblieben waren, hatten den grössten Theil ihrer *l*-Rotation eingebüsst.

Auch alkalische Agentien und namentlich wässrig alkoholische Alkalilauge wirken bei höherer Temperatur invertirend auf optisch active Linaloole ein, was sich wiederum durch Abnahme der Linksdrehung, bezw. Umschlagen derselben in schwache Rechtsdrehung zu erkennen giebt.

Dagegen kann man die Linaloole durch Erhitzen mit Natrium im luftverdünnten Raume in Natriumlinaloolate umwandeln und aus diesen durch Wasser, bezw. verdünnte Säuren wieder in Freiheit setzen, ohne dass ihr optisches Drehvermögen dadurch verändert wird. Allerdings wird dabei ein Theil des dem Versuch unterworfenen Linalools, $C_{10}H_{18}O$, zu dem Kohlenwasserstoff Linaloolen ¹⁾, $C_{10}H_{18}$, reducirt, weshalb die Ausbeuten an Natriumlinaloolaten niemals quantitativ ausfallen.

In den ätherischen Oelen finden sich neben freiem Linalool in der Regel Fettsäureester desselben vor. Die letzteren muss man mit alkoholischer Kalilauge möglichst bei Zimmertemperatur verseifen, wenn man optische Invertirungen der vorhandenen Linaloole vermeiden will.

Die Natriumverbindungen der beiden Terpenalkohole Citronellol und Geraniol lassen sich am besten gewinnen, indem man Natrium in Drahtform auf die Lösung der beiden Alkohole in trockenem Aether wirken lässt.

Natriumlinaloolat ist viel einfacher zu bereiten, indem man zu dem in einer Retorte befindlichen Linalool Natrium in Stücken bringt, evacuirt und erhitzt, solange Natrium noch glatt aufgelöst wird. Wenn die Einwirkung nahezu aufgehört hat, lässt man erkalten, bis das überschüssige Natrium soeben erstarrt ist, und filtrirt davon durch ein enges Drahtnetz die noch warme Auflösung von

¹⁾ Fr. W. Semmler, diese Berichte 27, 2520.

Natriumlinaloolat in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen ab.

Wenn mit dem gebildeten Natriumlinaloolat eine quantitative Umsetzung ausgeführt werden soll, so hat man zum Versuch eine abgewogene Menge Natrium anzuwenden und das nicht angegriffene, mit etwas Aether abespülte Natrium zurückzuwägen.

Aus der Auflösung des Natriumlinaloolats in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen kann man die beiden Lösungsmittel in vacuo nahezu vollständig abdestilliren. Auf Zusatz von wasserfreiem Aether zu dem Rückstande erhält man das Natriumlinaloolat als feste, weisse, körnige Masse, welche sich an der Luft längere Zeit unverändert hält und von Wasser allmählich zu Linalool und Natriumhydrat zerlegt wird.

Das feste Natriumlinaloolat eignet sich vortrefflich zu quantitativen Wechselersetzungen, welche zweckmässig in Anwesenheit von wasserfreiem Aether vorgenommen werden.

Unter diesen Umständen lässt sich z. B. aus Essigsäureanhydrid und Natriumlinaloolat reines Linaloylacetat erhalten, ohne dass bei seiner Darstellung irgend eine Invertirung der zum Versuch angewandten Linaloolconfiguration stattfinden kann.

Die oben erwähnte Auflösung von Linaloolnatrium in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen kann man zweckmässig zur Reindarstellung von Linalool aus dem als Ausgangsmaterial verwandten rohen Linalool benutzen, wiederum ohne dass dabei eine Invertirung des optisch activen Linalools eintreten kann. Zu dem Ende vertheilt man die betreffende Auflösung von Linaloolnatrium in überschüssigem Linalool und gebildetem Linaloolen in viel Aether und fügt allmählich eine dem verbrauchten Natrium äquivalente Menge fein gepulverten Phtalsäureanhydrids hinzu. Dabei erstarrt die ätherische Lösung zum grösseren Theil zu einem Krystallkuchen von linaloylphtalestersaurem Natrium. Die Umsetzung ist nach etwa zwei Tagen zu Ende gekommen. Man fügt sodann mit aller Vorsicht, namentlich wenn sich in der ätherischen Flüssigkeit noch Stückchen unangegriffenen Natriums befinden können, Wasser und ein wenig Alkalihydrat hinzu, welche das linaloylphtalestersaure Natrium lösen und überschüssiges Linalool und gebildetes Linaloolen im Aether zurücklassen. Durch Ausschütteln der alkalisch reagirenden wässrigen Lösung mit Aether ist das linaloylphtalestersaure Natrium von jeder Spur anhaftender Verunreinigungen zu befreien. Dabei ist nur zu beachten, dass das phtalestersaure Salz in Aether und Chloroform, ja selbst in Essigester nicht unlöslich ist, und dass aus der wässrigen Lösung namhafte Mengen des Salzes in die soeben genannten Lösungsmittel übergehen, wenn man die alkalische Flüssigkeit oft damit behandelt.

Fügt man Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des linaloyl-phtalestersauren Natriums und schüttelt mit Aether, so nimmt dieser die freie Linaloyl-phtalestersäure auf, welche beim Verdunsten des Aethers als Oel zurückbleibt und auf Zusatz von Natronlauge alsbald zu krystallinischem linaloyl-phtalestersaurem Natrium erstarrt.

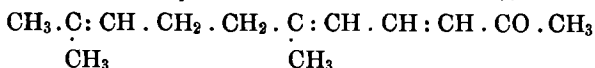
Aus wässrig-alkalischer Lösung ist das linaloyl-phtalestersaure Natrium durch überschüssige Natronlauge in Form einer Oelschicht auszusalzen. Versetzt man diese mit starker alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich Phtalsäure in Form ihrer krystallisirten Alkalimetallsalze ab, und aus der mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung ist durch Ausschütteln mit Aether das durch Verseifen regenerirte Linalool zu gewinnen. Wenn man die ätherische Lösung des Linalools in geeigneter Weise von Alkohol befreit und danach trocknet, so gewinnt man beim Abdestilliren des Aethers ein Linalool, welches in keiner Weise invertirt sein kann. Wenn man dagegen das verseifte Linalool aus der mit Wasser verdünnten, alkoholisch-alkalischen Lösung alsbald im Dampfstrom abdestillirt, so erhält man ein theilweise invertirtes Linalool, dessen Rotation nicht mehr dem Drehvermögen des zum Versuch angewandten natürlichen Linalools entspricht.

Im Vorstehenden habe ich dargelegt, dass der tertiäre Alkohol Linalool, welcher das in ätherischen Oelen am häufigsten vorkommende Glied der Citralreihe darstellt, ohne Schwierigkeit aus dem synthetisch zugänglichen primären Alkohol Geraniol künstlich erhalten und auch in diesen zurückverwandelt werden kann, und dass wir über sichere Methoden verfügen, um die natürlich vorkommenden Configurationen bezw. Configurationsgemische des optisch activen tertiären Alkohols Linalool als solche abzuscheiden und zu charakterisiren.

Ich bin Hrn. Dr. K. Stephan, welcher während der Jahre 1894 und 1895 in meinem Laboratorium und später in den Werkstätten der Firma Schimmel & Co. in Leipzig eine grosse Anzahl methodischer Versuche zur Kennzeichnung des Linalools, bezw. der natürlich vorkommenden Linaloolconfigurationen angestellt hat, für seine Mitwirkung auf diesem Gebiete zu bestem Danke verpflichtet.

Pseudojonon

(Dimethyl-2.6-undecatrien-2.6.8-on-10),



Die Darstellung des Pseudojonons durch alkalische Condensation von Citral und Aceton ist bekannt¹⁾.

¹⁾ Siehe D. R. P. 73089 und Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber Veilchenaroma, diese Berichte 26, 2692.

Die Bedingungen, unter denen sich die alkalische Condensation zwischen Aldehyden und Aceton vollzieht, sind, wie ich in den einleitenden Bemerkungen zu dieser Mittheilung dargethan habe, schon vor Darstellung des Pseudojonons bekannt gewesen.

Die oben angeführte Constitutionsformel des Pseudojonons ergibt sich aus seiner Darstellungsweise und wird durch den später erläuterten methodischen Abbau dieses Ketons weiter als zutreffend nachgewiesen.

Pseudojonon, ein drei doppelte Bindungen im Molekül enthaltendes, ungesättigtes, aliphatisches Keton, gehört zu den complicirtest zusammengesetzten, ungesättigten, aliphatischen Verbindungen, welche gut erforscht sind. Schon organische Körper, welche nur eine doppelte Bindung enthalten, sind bekanntlich zu Verharzungen und Polymerisationen geneigt. Es ist also nicht überraschend, dass das Pseudojonon diese Erscheinungen im verstärkten Grade zeigt. Bei alledem bietet die Reinigung des Pseudojonons nicht unüberwindliche Schwierigkeiten dar.

Pseudojonon ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und lässt sich daher durch Behandeln mit einem gelinden Dampfstrom von beigemengtem Aceton und unverändertem Citral befreien. Bei Anwendung eines starken Stromes, namentlich gespannten Dampfes, geht auch Pseudojonon in das Destillat über.

Pseudojonon wird von Säuren bezw. sauren Agentien allmählich in das cyclische ungesättigte Keton, Jonon, umgewandelt, von denselben Verbindungen aber mehr oder weniger vollständig verharzt, wenn eine zu stürmische Einwirkung stattfindet.

Von alkalischen Agentien wird Pseudojonon noch leichter, als von sauren Agentien verändert. Es bilden sich dabei zunächst polymere Producte, welche den Siedepunkt des Pseudojonons verzögern, bezw. erhöhen und sein Volumgewicht steigern, und schliesslich tritt eine völlige Verharzung bezw. Zerstörung des Pseudojonons ein.

Da Pseudojonon unter der Einwirkung alkalischer Agentien aus Citral und Aceton entsteht, sind dem rohen Pseudojonon stets gewisse Antheile polymerer Verbindungen beigemengt, von welchen es durch eine methodische fractionirte Destillation unschwer zu trennen ist; dabei sind die bekannten, bei der Reinigung des aus Citral bereiteten Geraniols in dieser Mittheilung als erforderlich betonten Vorsichtsmaassregeln zu beachten. Das diese Berichte 26, 2692 beschriebene Pseudojonon ist ausschliesslich durch fractionirte Destillation gereinigt worden.

Um die daselbst angegebenen physikalischen Eigenschaften des Pseudojonons zu controlliren, sind neuerdings auch Methoden zur Isolirung dieser Verbindung auf chemischem Wege ausgearbeitet worden.

In der soeben citirten Mittheilung ist angegeben, dass Pseudojonon sich, wie die Mehrzahl der höher molekularen Ketone, nicht mehr mit Natriumbisulfit verbindet. Diese Angabe ist zutreffend, solange man wässrige Natriumbisulfitlösung und Pseudojonon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken lässt.

Wenn man dagegen Pseudojonon mit der anderthalbfachen oder doppelten Gewichtsmenge concentrirter käuflicher Natriumbisulfitlösung, welche man mit der halben bis gleichen Gewichtsmenge Wassers verdünnt hat, am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so wird im Verlauf von mehreren Stunden eine klare wässrige Lösung der Doppelverbindung von Natriumbisulfit mit Pseudojonon erhalten, welche man durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether von allen anhaftenden, nicht ketonartigen Verunreinigungen befreien kann. Methylheptonon und Citral, welche dem rohen Pseudojonon noch beigemischt waren, werden unter den angegebenen Versuchsbedingungen in Sulfonsäurederivate umgewandelt, aus welchen die zuerst genannten beiden Verbindungen durch alkalische Agentien nicht alsbald zu regeneriren sind. Die wässrige Lösung von Natriumbisulfit enthält freie schweflige Säure; die Vermuthung liegt daher nahe, dass diese wie andere freie Säuren Antheile des Pseudojonons zu Jonon invertiren werde. Die nach dieser Richtung angestellten Versuche haben indessen ergeben, dass die schweflige Säure eine zu schwache Säure ist, um während der relativ nur kurzen, zur Auflösung von Pseudojonon in wässriger Bisulfitlösung erforderlichen Zeit die Umwandlung von irgendwie in Betracht kommenden Mengen von Pseudojonon in Jonon zu bewirken.

Wenn man die auf die angegebene Weise gereinigte, klare, wässrige Lösung der Doppelverbindung von Pseudojonon mit Natriumbisulfit durch eingeworfene Eisstücke sorgfältig kühlt und sodann mit Natronlauge vorsichtig neutralisirt, so scheidet sich daraus reines Pseudojonon in Form eines hellgelben Oeles ab.

Wenn man dagegen in der obigen Lösung die Doppelverbindung des Pseudojonons mit Natriumbisulfit durch Schwefelsäure zersetzt, so wird immer ein Theil des Pseudojonons in Jonon umgewandelt. Das mittels des Natriumbisulfitverfahrens gereinigte Pseudojonon zeigte bei verschiedenen Darstellungen die folgenden physikalischen Eigenschaften:

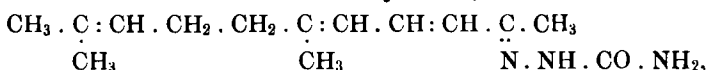
	Siedepunkt	Volumgewicht bei 20°	Brechungsindex [n] _D
	unter 10.5 mm Druck		
Probe I	141—142.5°	0.8980	1.53155
	unter 11.5 mm Druck		
Probe II	141—143°	0.8980	1.52868
	unter 12 mm Druck		
Probe III	143—145°	0.8984	1.53346

Wie Paul Krüger und ich¹⁾ in der Arbeit über Iron gezeigt haben, lassen sich die schwer flüchtigen und durch Säuren wieder zerlegbaren Condensationsproducte der Ketone mit substituirten Ammoniakern verwerthen, um die Ketone von flüchtigen Verunreinigungen zu befreien.

Zur Isolirung des Pseudojonons eignen sich das Oxim und Phenylhydrazon dieses Ketons nicht, weil das erstere immer noch zu flüchtig ist und beide bei der Zersetzung mit Säuren neben erheblichen Mengen basischer Umwandlungsproducte gleichzeitig Pseudojonon und Jonon liefern²⁾. Dagegen leistet, wie ich bereits bei Erörterung der Methoden zur scharfen Kennzeichnung des Citrals dargethan habe, das Semicarbazon bei der Isolirung des Pseudojonons vortreffliche Dienste.

Wenn es sich nur um die Abtrennung des Pseudojonons von flüchtigen, nicht ketonartigen Beimengungen handelt, kann man sich damit begnügen, das Semicarbazon des Pseudojonons in öligler Form darzustellen, indem man eine alkoholische Lösung dieses Ketons mit etwas mehr, als der äquivalenten Menge einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat in überschüssigem Natriumacetat versetzt, nach zwölfstündigem Stehen das gebildete Semicarbazon durch Wasser fällt und das isolirte Semicarbazon mittels eines Dampfstromes von flüchtigen Verunreinigungen befreit.

Das Semicarbazon des Pseudojonons,



lässt sich aber auch in krystallisirter Form gewinnen, wenn man zu dem Versuch ein einigermaassen ausgesiedetes Pseudojonon anwendet und nur soviel Alkohol hinzufügt, als nothwendig ist, um das Pseudojonon soeben in Lösung zu erhalten. Ausreichende Reinheit des Pseudojonons vorausgesetzt, beginnt die Krystallisation des Semicarbazons schon nach wenigen Stunden. Nach eintägigem Stehen beträgt die Ausbeute ca. 20 pCt. vom Gewicht des verarbeiteten Pseudojonons. Das krystallisirte Semicarbazon schmilzt unregelmässig zwischen 110—142°. Je nach dem Lösungsmittel, dessen man sich zum Umkrystallisiren bedient, erhält man Krystalle von verschiedenen Formen und abweichenden Schmelzpunkten, die beim Umkrystallisiren aus ein und demselben Lösungsmittel nur langsam steigen. Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhält man schliesslich eine bei 142° constant schmelzende Krystallfraction.

Sowohl die höher als auch die niedriger schmelzenden Modificationen des Pseudojononsemicarbazons zeigen die nämliche procentische Zusammensetzung, wie die folgenden Zahlen ersehen lassen:

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Siehe auch das D. R. P. 73089.

Ber. f. $C_{14}H_{23}N_3O$. Proc.: C 67.47, H 9.24, N 16.66.

Aus Alkohol, Benzol und Ligroin umkrystall. Modification vom Schmp. 142°	» 66.87,	» 9.49,	
	» 67.55,	» 9.62.	» 17.18.
Aus Alkohol umkrystall. Modification vom Schmp 116°	» 67.55,	» 9.74.	

Das Semicarbazon des Pseudojonons lässt sich mit grösster Leichtigkeit spalten, indem man seine alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt, nach einiger Zeit vom ausgeschiedenen Semicarbazidsulfat abfiltrirt, mit Wasser verdünnt und das in Freiheit gesetzte Pseudojonon in Aether aufnimmt.

Sowohl aus dem öligen Semicarbazon des Pseudojonons, als auch aus seinen höher oder niedriger schmelzenden Modificationen wird bei dieser Spaltung ein und dasselbe Pseudojonon gewonnen, welches, in das Semicarbazon zurückverwandelt, immer wieder ein unregelmässig schmelzendes Product liefert, gleichgültig ob das zum Versuch benutzte Pseudojonon einer höher oder niedriger schmelzenden Modification des Semicarbazons entstammte.

Pseudojonon verhält sich gegen Semicarbazid mithin genau ebenso wie Citral. In dem einen wie dem andern Falle wird ein Gemenge isomerer Semicarbazone erhalten, deren Isomerie, wie ich nachgewiesen habe, nicht auf der Anwendung eines Gemenges isomerer Ausgangsmaterialien beruht, sondern andere Ursachen hat.

Ich stelle hierunter die physikalischen Eigenschaften zusammen, welche an den auf verschiedenen Wegen gereinigten Pseudojononpräparaten beobachtet worden sind:

	Siedepunkt unter 12 mm Druck	Volumgewicht bei 20°	Brechungsindex n_D
1. Pseudojonon, nur durch methodische fractionirte Destillation gereinigt ¹⁾	143—145°	0.9044	1.5275
2. Pseudojonon, durch das Natriumbisulfitverfahren gereinigt	a) unter 10.5 mm Druck 141—142.5°	0.8980	1.53155
	b) unter 11.5 mm Druck 141—143°	0.8980	1.52868
	c) unter 12 mm Druck 143—145°	0.8984	1.53346
	aus einem Semicarbazon vom Schmp. 123°		
3. Pseudojonon, durch das Semicarbazidverfahren gereinigt	a) unter 13 mm Druck 147—150°	0.9025	1.5318
	b) aus Semicarbazon vom Schmp. 137° unter 12 mm Druck 146—148°	0.898	1.5274

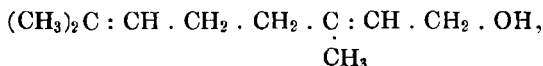
¹⁾ Siehe diese Berichte 26, 2692.

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass Pseudojonon ein wohl charakterisiertes chemisches Individuum und als solches bereits vor fünf Jahren mit ausreichender Schärfe gekennzeichnet worden ist.

Wenn man erwägt, dass Pseudojonon ein complex zusammengesetztes, ungesättigtes, aliphatisches Keton und daher zur Polymerisation ungemein geneigt ist, und wenn man ferner in Betracht zieht, dass schon geringe Beimengungen von Polymeren die Siedepunkte und Volumgewichte der ungesättigten organischen Verbindungen zu beeinflussen im Stande sind, so gelangt man zu der Einsicht, dass den geringen Abweichungen zwischen den einzelnen correspondirenden Zahlenwerthen der vorstehenden Tabelle keinerlei Bedeutung zukommt.

Analytische Controlle der obigen Pseudojononformel.

Fr. W. Semmler und ich¹⁾ haben nachgewiesen, dass die chemische Constitution des natürlichen Methylheptenons sowie der aliphatischen Terpenalkohole, Terpenaldehyde etc. sich in bequemer Weise ermitteln lässt, indem man durch Oxydation mit stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung an je eine doppelte Bindung dieser Substanzen zwei Hydroxyle anlagert und die so entstandenen, mehrfach hydroxylierten, gesättigten, aliphatischen Verbindungen mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter oxydirt. Das natürliche Methylheptenon, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, zerfällt unter diesen Bedingungen ziemlich glatt in Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, und Lävulinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, während Geraniol,



bezw. sein Aldehyd Citral ausser Aceton und Lävulinsäure noch Oxalsäure, bezw. bei weiter fortgeschrittener Oxydation Kohlensäure liefern.

Pseudojonon, $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$,

gehört wie das Geraniol und Citral der Citralreihe an und muss, ebenso wie Methylheptenon oder Geraniol abgebaut, als Producte Aceton, Lävulinsäure, Oxalsäure und Essigsäure liefern. Der Versuch hat die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung im vollen Umfange bestätigt.

Wenn man Pseudojonon mit einer durch Eis gut gekühlten, ca. zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung schüttelt, welche für je 1 Mol. zu oxydirenden Pseudojonons etwas mehr als drei zur Oxydation verfügbare Sauerstoffatome enthält, so geht es allmählich in Lösung. Wenn man die vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit mit einer ausreichenden Menge von Chromsäure und

¹⁾ Diese Berichte 28, 2126.

Schwefelsäure weiter oxydirt und destillirt, so geht Essigsäure über und auf die diese Berichte 28, 2129 angegebene Weise ist im Destillat ausserdem Aceton und im Rückstand Lävulinsäure nachzuweisen.

Die obige Formel des Pseudojonons wird durch diesen Abbau noch weiter begründet; auch erhellt daraus von Neuem, dass Pseudojonon ein durchaus normales Condensationsproduct aus Citral und Aceton ist.

Nachweis des Pseudojonons. Derselbe lässt sich mit aller Sicherheit führen, indem man das Pseudojonon aus dem Rohproduct nach einer der drei im Vorstehenden erörterten Methoden im reinen Zustande darstellt. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass ein mit der Handhabung solcher Verfahren einigermaassen bewandelter Experimentator sie ausführt. Da Pseudojonon ein technisches Product ist, erörtere ich auch die Frage, ob dasselbe auf anderen Wegen nicht noch einfacher und bequemer nachgewiesen werden kann.

Das bereits besprochene Semicarbazon des Pseudojonons ist im krystallisirten Zustande nur zu erhalten, wenn man bei seiner Darstellung von gut ausgesiedetem Pseudojonon ausgeht, und eignet sich ausserdem seines inconstanten Schmelzpunktes wegen nicht zum schnellen Nachweis dieser Verbindung.

Pseudojonon-*p*-bromphenylhydrazon. Wenn man die Auflösung von Pseudojonon in Eisessig mit einer etwa zehnpromcentigen Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt, so scheiden sich selbst nach langem Stehen keine Krystalle ab. Fällt man die Lösung mit Wasser, so wird ein Oel erhalten, welches in einer Kältemischung erstarrt. Befreit man die Krystalle durch Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte von dem anhaftenden Oele, so zeigen sie nach dem Umkrystallisiren aus wenig Ligroin den Schmelzpunkt 102—104°. Die Verbindung ist ausserordentlich zersetzlich und hält sich an der Luft nur kurze Zeit unverändert. Sie hat aus diesem Grunde nicht zur Analyse gebracht werden können.

Ganz anders verhält sich in dieser Beziehung das *p*-Bromphenylhydrazon des Jonons¹⁾. Dasselbe krystallisirt nach kurzer Zeit in äusserst charakteristischen Krystallformen aus, wenn man eine Auflösung von Jonon in Eisessig, oder auch eines Gemisches von Jonon und Pseudojonon in Eisessig mit einer etwa zehnpromcentigen Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt. Nun ist Pseudojonon durch Erhitzen mit verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Ameisensäure u. s. f. mit grösster Leichtigkeit in einer für Anstellung der *p*-Bromphenylhydrazinprobe ausreichenden Menge in Jonon zu verwandeln. Für den qualitativen Nachweis des gebildeten Jonons ist es gleichgültig, ob dabei eine er-

¹⁾ F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28, 1754.

hebliche Menge von Pseudojonon verharzt wird oder nicht. Daraus ergibt sich ein sehr einfaches Verfahren zum Nachweis auch des Pseudojonons.

a) Nachweis des Pseudojonons durch Invertirung mit verdünnten Säuren. Nachweis des gebildeten Jonons mittels der *p*-Bromphenylhydrazinprobe.

Man kocht das auf Pseudojonon zu prüfende Oel mit verdünnter 10—15-procentiger Schwefelsäure oder Salzsäure oder einer wässrigen Auflösung von Oxalsäure oder starker Ameisensäure einige Zeit am Rückflusskühler. Gewöhnlich ist eine für den Nachweis ausreichende Invertirung des Pseudojonons bereits nach 1—2 Stunden eingetreten. Man nimmt das Oel alsdann in Aether auf und destillirt es im luftverdünnten Raume. Dabei wird man der vorhandenen polymerisirten Verbindungen wegen in der Regel nicht den richtigen Siedepunkt des Jonons, sondern einen höheren Siedepunkt beobachten. Auch kann es sich bei Anwendung etwas concentrirter Säuren, welche rascher invertirend wirken, ereignen, dass das dadurch veränderte rohe Pseudojonon der darin vorhandenen Polymerisationsproducte wegen überhaupt nicht mehr direct zu destilliren ist. Andererseits kann bei Anwendung zu verdünnter Säuren und bei zu kurzem Erhitzen die Invertirung des Pseudojonons nicht genügend weit fortgeschritten sein, um einen glatten Nachweis des gebildeten Jonons zu gestatten. In diesem Falle kann man sich, wie folgt, helfen:

Pseudojonon wird durch Alkalihydrat weit rascher zerstört, als Jonon. Wenn man daher ein an Pseudojonon noch allzureiches Oel kurze Zeit mit Alkalihydrat erwärmt, so wird darin der grössere Theil des vorhandenen Pseudojonons zerstört, und in dem unverändert gebliebenen Oel das Jonon angereichert. Allerdings können die gebildeten Polymerisationsproducte die directe Destillation des mit Alkalihydrat behandelten Oeles unmöglich machen.

Wenn man in dem einen oder anderen Falle auf diese Schwierigkeit stösst, so wird das betreffende Oel in einem starken Dampfstrom destillirt; man erhält dabei immer ein für Anstellung der Bromphenylhydrazinprobe geeignetes Destillat.

Das in vacuo direct oder in einem starken Dampfstrome überdestillirte Oel wird zu dem Ende in Eisessig gelöst und mit einer ca. zehnprocentigen Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin versetzt. War in dem der invertirenden Einwirkung der Säuren ausgesetzten Oel Pseudojonon vorhanden, so scheiden sich nach einiger Zeit die charakteristischen sechsseitigen Blättchen des Jonon-*p*-bromphenylhydrazons aus, welche auf einem porösen Thonscherben getrocknet, in der Regel direct um 139° und nach ausreichendem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 142—143° schmelzen.

b) Nachweis des Pseudojonons durch Invertirung mit concentrirter Schwefelsäure und Nachweis der dabei in vorwiegender Menge gebildeten, als β -Jonon (Isojonon) bezeichneten Spielart des Jonons mittels der Semicarbazidprobe.

Noch rascher lässt sich das Pseudojonon als solches charakterisiren, indem man es mit concentrirter Schwefelsäure invertirt. Eine neuere Untersuchung¹⁾ hat ergeben, dass bei der durch Säuren bewirkten Invertirung des Jonons immer zwei Spielarten desselben, α - und β -Jonon, welche beide nach Veilchen riechen, neben einander entstehen. Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Invertirungsmittel wird in vorwiegender Menge die als β -Jonon (Isojonon) bezeichnete Spielart des Jonons gebildet und diese ist durch Umwandlung in ihr bei 148° schmelzendes Semicarbazon leicht zu kennzeichnen.

Die Ausführung dieser Probe gestaltet sich, wie folgt:

In 3—4 Theile gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure lässt man langsam, Tropfen für Tropfen, unter stetem Umrühren 1 Theil des auf Pseudojonon zu prüfenden Oeles fließen und die Temperatur des Reactionsgemisches schliesslich auf 30° steigen. Man giesst auf Eis aus und nimmt das Product der Invertirung in Aether auf. Dasselbe lässt sich der darin vorhandenen Harze und Polymerisationsproducte wegen nicht mehr direct in vacuo sieden. Man treibt daher das in dem Aetherrückstande vorhandene, an β -Jonon reiche Jonon in einem starken Dampfströme über, löst es in Alkohol und fügt eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte wässrige Lösung von etwas mehr, als der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat binzu. Ist in dem der Prüfung unterworfenen Oel Pseudojonon vorhanden, so krystallisirt nach einigen Stunden das Semicarbazon des β -Jonons (Isojonons) aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem anhaftenden Semicarbazon des α -Jonons befreit und in charakteristischen, bei 148° schmelzenden Prismen erhalten wird.

c) Nachweis des Pseudojonons durch Umwandlung desselben mittels Jodwasserstoffsäure in den Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$ ²⁾, durch Aboxydation des letzteren zu Joniregentricarbonsäure³⁾, und Ueberführung dieser durch Erhitzen in die bei 214° schmelzende Anhydrojoniregentricarbonsäure (Anhydrid der Joniregentricarbonsäure).

Pseudojonon wird durch Säuren in Jonon übergeführt. Wendet man zu dem Ende Jodwasserstoffsäure an, so bewirkt dieselbe als-

¹⁾ Siehe die folgende Mittheilung: Ueber die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α - und β -Jonon.

²⁾ Diese Berichte 26, 2633.

³⁾ Diese Berichte 26, 2685.

bald die Umwandlung des gebildeten Jonons in den Kohlenwasserstoff Jonen, welcher nach einmaliger Rectification über Natrium durch Chamäleonlösung zu der Joniregentricarbonsäure aboxydirt werden kann.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich wie folgt:

30 Theile des auf Pseudojonon zu prüfenden Oeles werden mit 150 Theilen Jodwasserstoffsäure von 1.7 Volumgewicht, 120 Theilen Wasser und 2—3 Theilen amorphen Phosphors 4—5 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man bläst das Reactionsproduct im Dampfstrom ab und siedet das durch Aetherextraction isolirte Jonen über Natrium im luftverdünnten Raume über. Man vertheilt das Oel in Wasser, fügt Chamäleonlösung hinzu und schüttelt, solange dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur noch entfärbt wird. Sodann erhitzt man unter allmählichem Zusatz kleiner Mengen von Kaliumpermanganat zum Sieden, bis eine Zersetzung dieses Salzes nicht mehr eintritt. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Manganschlamm ab, concentrirt das Filtrat durch Eindampfen, säuert mit Schwefelsäure an, schüttelt die gebildete Joniregentricarbonsäure mit Aether aus und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. Die reine Joniregentricarbonsäure geht um 150° unter Wasserverlust in die Anhydrojoniregentricarbonsäure über, welche bei 214° schmilzt.

Wie man aus der vorstehenden Darlegung ersieht, ist Pseudojonon unschwer nachzuweisen, indem man dasselbe 1. durch verdünnte Säuren zu dem gewöhnlichen Jonon invertirt, 2. durch concentrirte Schwefelsäure in ein an β -Jonon reiches Jonon umwandelt und 3. in den Kohlenwasserstoff Jonen überführt, welcher sich ohne Schwierigkeit zu Joniregentricarbonsäure aboxydiren lässt.

J o n o n.

1. *Eigenschaften und Nachweis.*

Ehe ich den im Verlauf der letzten Jahre häufig ausgeführten directen Abbau des Jonons in seinen Einzelheiten schildere, will ich die in der Fachliteratur bereits verzeichneten Angaben über das Jonon durch einige weitere Angaben ergänzen. Es ist bekannt, dass Jonon aus Pseudojonon ganz allgemein unter der Einwirkung ausreichend starker Säuren entsteht¹⁾. Ebenso bekannt ist, dass man das so gebildete Jonon sowohl durch eine methodische fractionirte Destillation als auch durch Darstellung von Condensationsproducten mit substituirtten Ammoniaken, welche sich durch Säuren wieder spalten lassen, reinigen kann²⁾.

Wenn man Pseudojonon mit verdünnten Säuren kürzere Zeit behandelt, so erhält man ein von lästigen Polymeren und Harzen

¹⁾ Siehe das D. R. P. 73089 und Ferd. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2693.

²⁾ Siehe die vorstehenden Citate.

freieres, aber an Jonon ärmeres Product, als wenn man verdünnte Säuren lange Zeit auf Pseudojonon einwirken lässt. Die bei längerer Einwirkung von Säuren auf Pseudojonon sich neben Jonon in grösserer Menge bildenden unerquicklichen Polymeren des Pseudojonons erschweren durch Siedepunktverzögerungen u. s. f. das Aussieden reinen Jonons nicht unerheblich; ich ziehe es daher vor, jononärmere und von den erwähnten Polymeren freiere Gemische von Pseudojonon und Jonon einer methodischen fractionirten Destillation zu unterwerfen, constatare aber ausdrücklich, dass man in dem einen wie dem anderen Falle zu dem nämlichen Jonon gelangt.

Für die chemische Reinigung des Jonons, welche auf der Darstellung von durch Säuren wieder zerlegbaren Condensationsproducten des Jonons mit substituirten Ammoniakten beruht¹⁾, sind früher zumal das Oxim und Phenylhydrazon des Jonons verwendet worden.

Das in bekannter Weise hergestellte Oxim des Jonons wird zunächst immer als Oel erhalten.

Das Phenylhydrazon des Jonons wird durch gelindes Digeriren äquimolekularer Mengen von Phenylhydrazin und Jonon²⁾ bereitet und bildet ebenfalls ein Oel.

Die eine wie die andere Verbindung lässt sich in genau gleicher Weise, wie es für die Isolirung des Ironphenylhydrazons beschrieben ist³⁾, durch Destillation im Dampfstrom von flüchtigen Beimengungen befreien. Die nicht flüchtigen Verunreinigungen des rohen Jonons spielen bei der chemischen Reinigung des Jonons keine Rolle, da sie bei der späteren Destillation des Jonons abgetrennt werden. Es ist wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Destillation des Jonons in einem starken Dampfstrom vorgenommen werden muss, wenn allzuviel harzige Verunreinigungen zugegen sind.

Das Oxim des Jonons geht im Dampfstrom zwar schwieriger als das Jonon über, ist aber mit Wasserdämpfen noch reichlich flüchtig. Verluste sind daher nicht zu vermeiden, wenn man Jonon auf die angegebene Weise durch Umwandlung in sein Oxim reinigt.

Besser als das Oxim und Phenylhydrazon des Jonons lässt sich sein durch Säuren leichter und glatter spaltbares Semicarbazon, welches aus rohem Jonon bereitet, ebenfalls ein Oel bildet, zur Reinigung dieses Ketons verwenden.

Für die Reindarstellung des Jonons mit Hülfe seines Oxims, Phenylhydrazons oder Semicarbazons ist es gleichgültig, ob das zu reinigende Jonon noch Pseudojonon enthält, da Oxim, Phenylhydrazon oder Semicarbazon des Pseudojonons, wenn man darauf einen

¹⁾ Siehe das D. R. P. 73089.

²⁾ Siehe die Darstellung von Ironphenylhydrazon, diese Berichte 26, 2679.

³⁾ Diese Berichte 26, 2679 und D. R. P. 72840.

Ueberschuss von Säure genügend lange einwirken lässt, unter Bildung von Jonon und nicht von Pseudojonon zerlegt werden¹⁾.

Das Oxim des Jonons wird in bekannter Weise gespalten; die Zerlegung des Phenylhydrazons und Semicarbazons des Jonons führt man zweckmässig durch Säuren in verdünnt alkoholischer Lösung aus.

Die soeben erörterten chemischen Reinigungsmethoden des Jonons sind bereits durch die mehrfach angezogenen Iron- und Jonon-Patente, sowie durch die erste Veröffentlichung über das Veilchenaroma²⁾ bekannt geworden; im Princip gilt dies auch von der damals noch nicht angewandten Reinigungsmethode mittels Semicarbazid.

Ich kann diesen bekannten Verfahren zur chemischen Reinigung des Jonons heute ein neues hinzufügen.

Genau ebenso wie Pseudojonon lässt sich auch Jonon durch Erwärmen mit wässriger Natriumbisulfitlösung in eine in Wasser lösliche Doppelverbindung überführen, welche durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether bezw. einem anderen Lösungsmittel von allen nicht ketonartigen Verunreinigungen befreit werden kann.

Zu dem Ende erhitzt man Rohjonon mit der doppelten Gewichtsmenge käuflicher Natriumbisulfitlösung, welche man mit dem Viertel bis der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt hat, sechs bis acht Stunden am Rückflusskühler und reinigt die erhaltene Lösung durch Ausschütteln mit Aether. Jonon kann aus der Doppelverbindung sowohl durch Alkalihydrat als auch durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden. Etwa vorhandenes Pseudojonon wird vor der Behandlung mit Natriumbisulfit durch Digeriren mit Alkalihydrat zerstört.

Ich stelle hierunter die physikalischen Eigenschaften zusammen, welche an den nach den verschiedenen Verfahren gereinigten Jononpräparaten beobachtet worden sind:

	Siedepunkt unter 10mm Druck	Volumgewicht bei 20°	Refraktionsindex n_D
Jonon, durch systematische fractionirte Destillation oder durch sein Oxim oder sein Phenylhydrazon ge- reinigt	126—128°	0.9351	1.507
Jonon, durch sein Semi- carbazon gereinigt	128—129°	bei 22° 0.9340	1.507
Jonon, durch die Natrium- bisulfitverbindung gereinigt	128—129°	bei 18° 0.939	1.5120

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, soweit überein, als man bei Anwendung verschiedenartiger Reinigungsverfahren auf ein leicht

¹⁾ Siehe das D. R. P. 73089.

²⁾ F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte **26**, 2675.

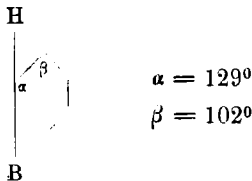
zersetzliches Keton, wie das Jonon, und bei Ausführung der Reinigung durch verschiedene Experimentatoren erwarten kann.

a. Der Nachweis des Jonons ist mit ausserordentlicher Schärfe durch die Bromphenylhydrazinprobe¹⁾ zu führen.

Wenn man zu der Auflösung von Jonon in Eisessig eine ca. 10-procentige Lösung von *p*-Bromphenylhydrazin fügt, so scheidet sich nach kurzer Zeit das *p*-Bromphenylhydrazon des Jonons in äusserst charakteristischen Krystallgebilden aus, welche, auf einem porösen Thonscherben getrocknet, in der Regel direct bei 139° und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 142–143° schmelzen.

Hr. Prof. Dr. Deecke in Greifswald hat die Güte gehabt, das Jonon-*p*-bromphenylhydrazon krystallographisch und optisch zu untersuchen und kennzeichnet dasselbe wie folgt:

»Farblose, lebhaft glänzende, dünne Blättchen von sechs- und acht-seitigen Umrissen, ein Prisma und zwei Pinakoide. Die Blättchen mit sechsseitigem Umriss ergaben bei der Winkelmessung die folgenden Werthe:



»Bei der optischen Untersuchung der Krystalle unter dem Mikroskope zeigten die Krystalle schwache Lichtbrechung. Die Doppelbrechung war lebhaft und die Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols gerade. Aus der grossen Fläche der Blättchen tritt eine schiefe Axe aus. Das Krystallsystem liess sich bei der Dünne der Blättchen nicht bestimmen, doch deutet die schiefe Lage der Bisectrix auf das monokline System hin.«

Der qualitative Nachweis des Jonons mittels der *p*-Bromphenylhydrazinprobe wird, wie ich schon einmal betont habe, durch gleichzeitig anwesendes Pseudojonon in keiner Weise gestört, da das schwer krystallisirende *p*-Bromphenylhydrazon des Pseudojonons in Eisessig leicht löslich ist.

Dass das *p*-Bromphenylhydrazon des Jonons von dem entsprechenden Derivat des Irons leicht zu unterscheiden ist, haben P. Krüger und ich²⁾ bereits dargethan.

b. Der Nachweis des Jonons lässt sich ferner führen, indem man dieses Keton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in den Kohlenwasserstoff Jonen, $C_{13}H_{18}$ ³⁾, überführt und diesen durch Oxy-

¹⁾ F. Tiemann und P. Krüger, diese Berichte 28, 1754.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 26, 2693.

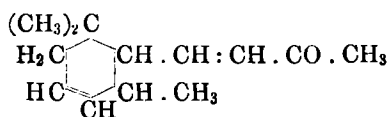
dation abbaut¹⁾, wobei als Endproduct die bei 214° schmelzende Anhydrojoniregentricarbonsäure entsteht. Wenn man sich bei diesem Nachweis auf die Darstellung des Zwischenproductes Jonon und des Endproductes Anhydrojoniregentricarbonsäure beschränken will, verfährt man zweckmässig genau ebenso, wie ich es für den auf die Umwandlung in Jonon und Anhydrojoniregentricarbonsäure beruhenden Nachweis des Pseudojonons im Einzelnen dargelegt habe. Will man auch die für das Jonon allerdings äusserst charakteristischen Zwischenproducte bei dem Abbau des Jonons fassen, so hat man die Vorschriften der zuletzt citirten Abhandlung zu befolgen.

c. Der Nachweis des Jonons ist schliesslich auch zu führen, indem man das Jonon in seine beiden Spielarten: α -Jonon und β -Jonon (Isojonon) zerlegt²⁾. Dazu bedarf man allerdings eines sorgfältig gereinigten Jononpräparates. Die Abtrennung des β -Jonons aus dem Gemisch durch Auskrystallisirenlassen seines Semicarbazons gelingt nicht, wenn Verunreinigungen in irgend wie erheblicher Menge zugegen sind.

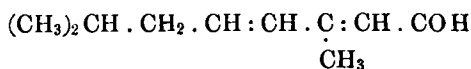
Aus den vorstehenden Darlegungen erhellt, dass der Nachweis des Jonons auf rein chemischem Wege mit unanfechtbarer Sicherheit zu führen ist und keinerlei besondere Schwierigkeiten mehr bietet.

2. *Controlle der aus dem Abbau des Jonons abgeleiteten Jononformel durch den directen Abbau des Jonons.*

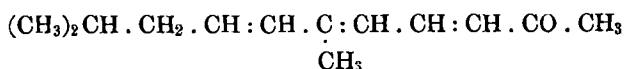
In den einleitenden Bemerkungen zu dieser Abhandlung habe ich dargethan, dass aus dem Abbau des Jonons für das Jonon die Formel:



abzuleiten ist, und dass man zu dieser Formel in einfacher Weise auch gelangt, wenn man für das Citral von der Formel:



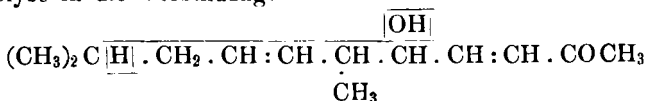
und dementsprechend für das Pseudojonon von der Formel:



¹⁾ Siehe diese Berichte 26, 2694 u. 2699.

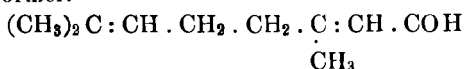
²⁾ Siehe die folgende Mittheilung: Ueber die Zerlegung des Jonons in zwei Spielarten, α - und β -Jonon.

ausgeht, indem man sich vorstellt, dass Pseudojonon durch partielle Hydrolyse in die Verbindung:

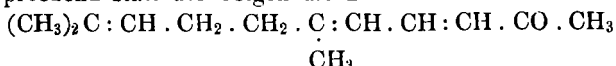


übergeht und die letztere unter Wasserabspaltung Jonon liefert.

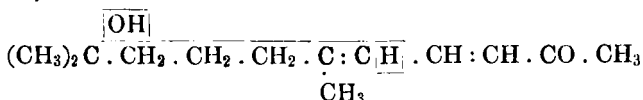
Nachdem zuerst von Fr. W. Semmler und mir¹⁾ nachgewiesen worden war, dass dem Citral nicht die oben angenommene Formel, sondern die Formel:



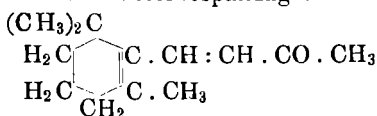
zukommt, und sich daraus unmittelbar ergab, dass dem Pseudojonon dementsprechend statt der obigen die Formel:



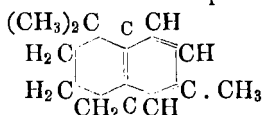
zuzuschreiben ist, haben Barbier und Bouveault²⁾ die Hypothese von P. Krüger und mir, bei der Invertirung von Pseudojonon zu Jonon bilde sich durch partielle Hydrolyse ein Zwischenproduct, welches unter Wasserabspaltung Jonon liefere, auf die neue Pseudojononformel angewandt und auf Grund dieser Hypothese gefolgert, Pseudojonon gehe bei der Invertirung mit Säuren zunächst in ein Zwischenproduct von der Formel:



über, dieses liefere unter Wasserabspaltung Jonon von der Formel:



und dem daraus durch abermalige Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoff Jonen komme dementsprechend die Formel:



zu.

Diese einfache Schlussfolgerung erscheint gleichwohl nicht berechtigt, wie sich aus dem chemischen Verhalten und dem Abbau des Jonens ergibt.

Wäre Jonen nach der von Barbier und Bouveault angenommenen Formel zusammengesetzt, so läge darin ein Derivat eines tetra-

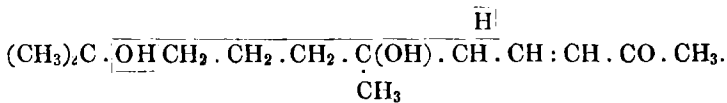
¹⁾ Diese Berichte 28, 2132.

²⁾ Bull. soc. chim. [1896] 15, 1007.

hydrirten Naphtalins mit einem fertig gebildeten Benzolkern vor. Eine solche Verbindung muss nach allen vorliegenden Erfahrungen sehr beständig gegen Oxydationsmittel, bezw. andere chemische Agentien sein. Das gerade Gegentheil ist aber der Fall; Jonen zeigt in ausgesprochenster Weise das chemische Verhalten der cyclischen Terpene und wird wie diese von chemischen Agentien, wie Brom oder Oxydationsmitteln, äusserst leicht angegriffen. Dieses Verhalten ist nur erklärlich, wenn die drei im Jonen vorhandenen doppelten Bindungen auf beide Ringsysteme dieses Kohlenwasserstoffes vertheilt sind.

Nun kann man, ausgehend von der jetzt sicher festgestellten und in dieser Mittheilung oft discutirten Pseudojononformel, ohne jede Schwierigkeit zu einer Formel für Jonon und dementsprechend für Jonen gelangen, welche der oben präcisirten Anforderung entspricht. Die von R. Schmidt und mir ¹⁾ nachgewiesene Bildung von Terpinhydrat aus Linalool und Geraniol giebt Auskunft darüber, in welcher Weise unter der Einwirkung von Säuren die Hydrolyse der aliphatischen Terpenverbindungen stattfindet. Sie lässt besonders auch ersehen, dass bei diesem Process die Hydroxylgruppen der addirten Wassermoleküle sich an diejenigen Kohlenstoffatome der aliphatischen Terpene lagern, welche zwei Methylgruppen oder eine Methylgruppe tragen.

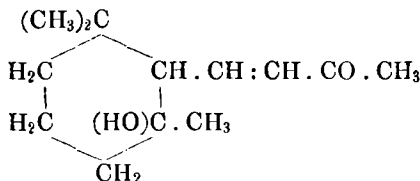
Wendet man die Erfahrungen, welche bei der Hydrolyse des Geraniols gemacht sind, auf das Pseudojonon an, so ersieht man, dass daraus unter der Einwirkung von Säuren in erster Linie ein Gebilde von der Formel:



entstehen muss.

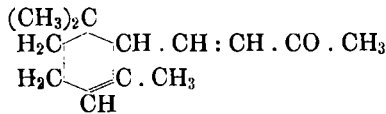
Ich ziehe dabei die etwaige Anlagerung von Wasser an den Pseudojononrest $CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ nicht in Betracht, weil dieser Rest sich unverändert in dem aus Pseudojonon entstandenen Jonon wiederfindet.

Die Ringschliessung des hydrolysirten Pseudojonons kann, wie aus der Atomgruppierung des Jonens hervorgeht, nur in der durch Striche bezeichneten Weise erfolgen, aber das dadurch gebildete Zwischenproduct:

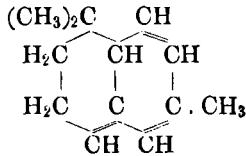


¹⁾ Diese Berichte 28, 2137.

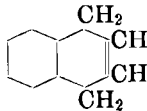
kann Wasser nach zwei verschiedenen Richtungen abspalten. Da die Eigenschaften des Jonens die Wasserabspaltung im Sinne der von Barbier und Bouveault vorgeschlagenen Formel ausschliessen, so muss als Formel des Jonons in erster Linie die folgende:



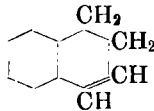
in Betracht gezogen werden. Dem Jonen käme demgemäss die Formel zu:



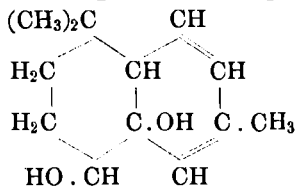
In den einleitenden Bemerkungen zu dieser Abhandlung habe ich erläutert, dass bei der Aboxydation das Iren sich wie ein Dihydroderivat eines symmetrisch dihydrierten Naphtalins von der Formel



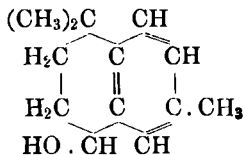
und das Jonen wie ein Dihydroderivat eines asymmetrisch dihydrierten Naphtalins von der Formel



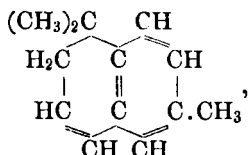
verhält. Diese Betrachtungen lassen sich indessen gegen die soeben abgeleiteten Formeln des Jonons und Jonens nicht geltend machen, denn es leuchtet ein, dass ein Jonen von der obigen Formel unter der Einwirkung oxydirender Agentien mit grösster Leichtigkeit in die Verbindung:



übergehen kann, welche unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser ein Derivat des Dehydrojonens:

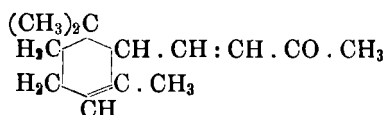


bezw. unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser das Dehydrojonon:



liefern wird.

Der directe Abbau des Jonons hat Resultate ergeben, welche sehr entschieden für die Formel:

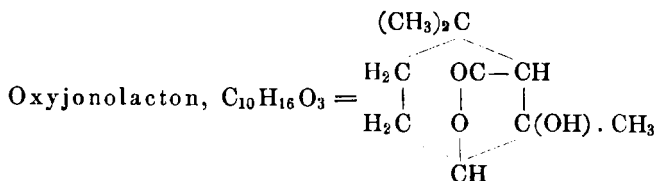


des Jonons sprechen, sodass diese Formel zur Zeit als der beste, den bekannten chemischen Umwandlungen des Jonons am meisten Rechnung tragende Ausdruck seiner chemischen Constitution erscheint.

Oxydation des Jonons mit Kaliumpermanganat.

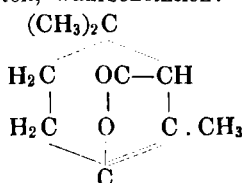
Dieselbe vollzieht sich glatt unter folgenden Bedingungen:

50 g Jonon werden in der Schüttelmaschine mit 2 L Eiswasser emulsionirt und unter allmählichem Zusatz von 100 g Kaliumpermanganat oxydirt. Nach eingetretener Reduction der Chamäleonlösung behandelt man das Oxydationsgemisch mit einem starken Dampfstrom, um daraus unangegriffenes Jonon möglichst überzutreiben. Man filtrirt vom Braunstein ab und schüttelt das Filtrat behufs Entfernung neutraler Oxydationsproducte mit Aether aus. Darauf säuert man an und extrahirt die entstandenen organischen Säuren mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein dickflüssiges Oel, ca. 30 g, zurück, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Man behandelt dasselbe, ohne die darin befindlichen Krystalle zu isoliren, bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von Natriumbicarbonat und schüttelt die erhaltene Lösung nach dem Filtriren mit Aether aus, um schwache organische Säuren, bezw. Lactone, welche in der Regel bei derartigen Oxydationen entstehen, zu entfernen.

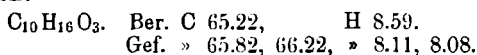


Bei dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische, mit einem Oel durchtränkte Masse, welche in der That das Verhalten eines Lactons zeigt. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gewinnt man das

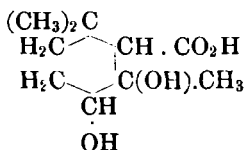
Lacton schliesslich in kleinen, derben, um 130° schmelzenden Krystallen, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol und kaum in Wasser lösen. Von Natronlauge wird die Verbindung allmählich aufgenommen, und bei Zusatz von Säuren das ursprüngliche Lacton regeneriert. Dasselbe entsteht immer nur in kleiner Menge, zu höchstens 10 pCt. vom Gewicht des angewandten Jonons, ist ausserordentlich veränderlich und färbt sich beim Aufbewahren an der Luft schnell gelb. Allem Anschein nach beruht diese Veränderung darauf, dass die Substanz unter Wasserabspaltung theilweise in ein ungesättigtes Lacton, wahrscheinlich:



übergeht. Diese Erscheinung habe ich bei Oxylactonen, welche die Gruppe $\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}$ enthalten, mehrfach beobachtet. Aus diesem Grunde ist es noch nicht gelungen, die Substanz völlig zu reinigen. Bei den damit angestellten Elementaranalysen wurden die folgenden Zahlen erhalten:



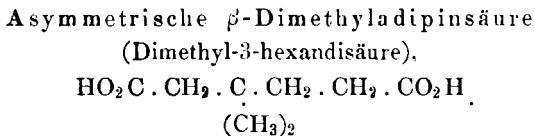
Die angeführten Werthe weisen deutlich auf die Anwesenheit gewisser Antheile des ungesättigten Lactons in der analysirten Substanz hin, was durch ihre entfärbende Wirkung auf Bromlösungen ebenfalls bestätigt wird. Die obigen Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass die als Oxyjonolacton bezeichnete Substanz durch Abspaltung der in der Seitenkette des Jonons vorhandenen Gruppe $:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und durch Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die doppelte Bindung des Jononringes entstanden ist, und dass mindestens eine der beiden Hydroxylgruppen sich in einer γ - oder δ -Stellung zu der aus der aboxydirten Seitenkette des Jonons gebildeten Carboxylgruppe befinden muss. Ferner wird die obige Formel des Oxyjonolactons dadurch bestätigt, dass daraus unter der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure ein gesättigtes Bromlacton von der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$ erhalten wurde, und dass dieses beim Kochen mit Alkalilauge in eine bei 177.5° schmelzende Dioxydihydrocyclogeraniumsäure überging, welcher voraussichtlich die Formel:



$C_{10}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 52.40, H 8.30, N 18.34.
Gef. » 52.31, » 8.61, » 18.58.

Die beschriebene Semicarbazonsäure ist der Semicarbazonabkömmling einer Ketonsäure von der Formel $C_9H_{16}O_3$, der Dimethyl-4-heptanon-6-säure, welche ich als Geronsäure bezeichnet habe. Die Geronsäure ist aus ihrem Semicarbazonderivat durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die alkoholische Lösung desselben leicht in Freiheit zu setzen. Sie bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, welches mit Semicarbazid behandelt, sofort in die bei 164° schmelzende Semicarbazonsäure zurückverwandelt wird.

Die chemische Natur der Geronsäure, welche bei dem Abbau des Jonons in erheblicher Menge entsteht, ist auf folgendem Wege festgestellt worden:



Wenn man die wässrige Auflösung von geronsaurem Alkali mit einer alkalischen Bromlösung versetzt, so wird alsbald Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff abgespalten, indem die Geronsäure in eine Dimethyladipinsäure übergeht. Diese wird aus der alkalischen Lösung, nachdem man etwa darin vorhandenes, noch unzersetztes, unterbromigsaures Alkali durch Natriumbisulfit zerstört hat, durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen. Sie wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin in undeutlichen Krystallen erhalten, kann aber unschwer durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden. Sie zeigt in ihrem chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit der daraus bei weiterem Abbau entstehenden *as*- α -Dimethylglutarsäure¹⁾,
 $HO_2C \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

(CH_3)₂, giebt wie diese alsbald ein schwerlösliches Kupfersalz, wenn man ihre wässrige Lösung mit Kupferacetat erwärmt, unterscheidet sich davon aber dadurch, dass sie mit Acetylchlorid erhitzt, nicht mehr ein Anhydrid liefert, welches unter der Einwirkung von Anilin in eine Anilsäure bezw. in ein Anil übergeht. Sie wird durch dieses Verhalten als substituirte Adipinsäure gekennzeichnet.

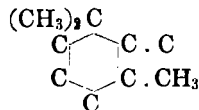
$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.17, H 8.04.
Gef. » 55.14, » 8.32.

Das Vorhandensein der Gruppe (CH_3)₂C in der obigen substituirten Adipinsäure ergibt sich aus dem Uebergang derselben bei

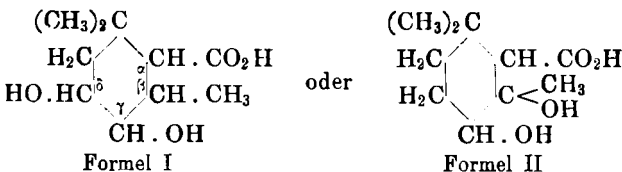
¹⁾ Siehe F. Tiemann, diese Berichte 30, 254.

weiterer Oxydation in die wohlbekannte und scharf charakterisirte *as*- α -Dimethylglutarsäure. Die Stellung der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ im Molekül der beschriebenen Dimethyladipinsäure und damit auch die Constitution der Geronsäure, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$, und des Oxyjonolactons, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, folgt aus der nachstehenden einfachen Ueberlegung:

Ueber die Anordnung der Kohlenstoffatome im Jononring können nach der Bildung des Jonons aus dem ungesättigten aliphatischen Keton Pseudojonon von sicher festgestellter Constitution und nach dem bis in die letzten Einzelheiten klargelegten Abbau des aus dem Jonon entstehenden Kohlenwasserstoffs Jonen Unklarheiten nicht mehr obwalten. Die Anordnung der Kohlenstoffatome im Jononring wird durch das Schema



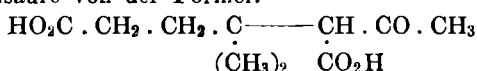
zum Ausdruck gebracht. Nur die Lage der doppelten Bindung im Jononring bedarf noch der weiteren Feststellung. Darüber giebt aber schon die Bildung eines Oxy lactons aus dem Jonon einen gewissen Aufschluss. Die Bildungsweise der dem beschriebenen Oxyjonolacton entsprechenden Dioxysäure ist völlig durchsichtig. Sie kann nur entstehen, indem die lange Kohlenstoffseitenkette des Jonons $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, zu einer Carboxylgruppe aboxydirt wird und zwei Hydroxylgruppen sich an das doppelt gebundene Kohlenstoffatompaar des Jononrings anlagern. Das Auftreten der zunächst gebildeten Dioxysäure in Form eines Oxy lactons lässt ersehen, dass von den an den Jononring gelagerten Hydroxylgruppen sich wenigstens eine in der γ - oder δ -Stellung zu der bezüglichen Carboxylgruppe befinden muss. Danach kommen für die dem Oxyjonolacton entsprechende Dioxysäure nur noch die beiden Formeln:



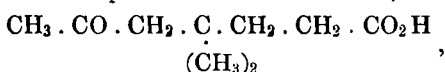
in Frage.

Die dem Oxyjonolacton entsprechende Dioxysäure liefert bei weiterem Abbau die Geronsäure, eine Methylketonsäure von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Es ist ohne Weiteres klar, dass nur eine nach Formel II zusammengesetzte Dioxysäure bei weiterer Oxydation zu einer Methylketonsäure von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ abgebaut werden kann. Die vorliegenden Erfahrungen gestatten, mit Sicherheit vorauszusehen, wie dieser Abbau sich gestalten muss. Die nach Formel II

zusammengesetzte Dioxycarbonsäure wird zunächst in eine Methylketondicarbonsäure von der Formel:

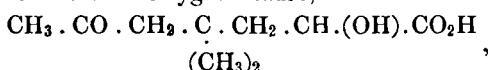


übergehen, welche als β -Ketonsäure beim Ansäuern ihrer alkalischen Lösung Kohlensäure abspaltet und in Geronsäure,

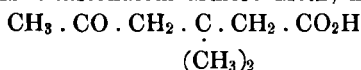


umgewandelt wird.

Eine nach Formel I zusammengesetzte Dioxycarbonsäure müsste bei gleichem Abbau eine Oxygeronsäure,



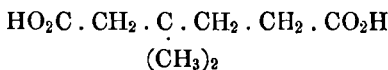
oder eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Methylketonsäure,



liefern, welche unter den Abbauprodukten des Jonons nicht auftritt.

Die beschriebene, bei weiterer Oxydation in *as*- α -Dimethylglutarsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \underset{\text{(CH}_3)_2}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergehende Dimethyladipinsäure

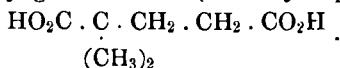
entsteht aus der Geronsäure durch Umwandlung der Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ in eine Carboxylgruppe, und kann daher nur nach der oben angegebenen, hierunter wiederholten Formel:



zusammengesetzt sein.

Mit dieser Auffassung stehen die aufgefundenen Producte des weiteren Jononabbaus im vollsten Einklang.

as- α -Dimethylglutarsäure (Dimethyl-2-pentandisäure),



Oxyjonolacton wird durch Ausschütteln einer Auflösung der sauren Oxydationsproducte des Jonons in kalter Natriumbicarbonatlösung mit Aether erhalten; Geronsäure wird gewonnen, indem man aus der von Oxyjonolacton befreiten Lösung die noch vorhandenen organischen Säuren abscheidet, ihre wässrige Lösung mit Kupferacetat kocht, vom ausgeschiedenen Kupferniederschlage abfiltrirt und das Filtrat direct ausäthert.

Der soeben erwähnte Kupferniederschlag besteht zum weit überwiegenden Theile aus *as*- α -dimethylglutarsaurem Kupfer, dem kleine Mengen von *as*- β -dimethyladipinsaurem Kupfer anhaften, wie ein Vergleich mit einem künstlich hergestellten Gemisch beider Salze

lehrte. Aus den durch Zersetzen der unlöslichen Kupfersalze erhaltenen Säuren lässt sich zwar die *as*- β -Dimethyladipinsäure nicht ohne Weiteres abscheiden, da sie, wie schon erwähnt wurde, sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die *as*- α -Dimethylglutarsäure zeigt. Es bietet aber keine Schwierigkeiten, aus dem Gemisch die letztere durch Umkrystallisiren im reinen Zustande zu gewinnen. Die Säure zeigte genau die Eigenschaften, welche ich an der aus β -Campholensäure dargestellten *as*- α -Dimethylglutarsäure beobachtet habe¹⁾. Sie wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn leicht aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Ligroïn in weissen, bei 85° schmelzenden Nadeln erhalten.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.48, » 7.86.

Ihr Silbersalz ist in Wasser schwer löslich.

Silberbestimmung:

$C_7H_{10}Ag_2O_4$. Ber. Ag 57.75.

Gef. » 57.45.

Sie wurde durch Acetylchlorid in ihr Anhydrid umgewandelt und daraus auf bekannte Weise *as*- α -Dimethylglutaranilsäure, $C_{13}H_{17}NO_3$, bereitet. Dieselbe schmolz scharf bei 143°.

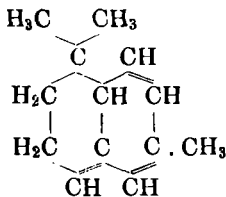
as-Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure),
 $HO_2C \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 $(CH_3)_2$

Die Lösung, welche von dem oben erwähnten Gemisch aus viel *as*- α -dimethylglutarsäurem und wenig *as*- β -dimethyladipinsäurem Kupfer abfiltrirt worden ist, liefert Geronsäure, wenn man sie direct ausäthert.

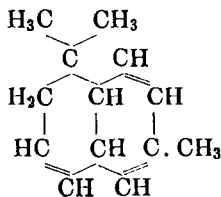
Der von der Geronsäure in solcher Weise befreiten, überschüssiges Kupferacetat enthaltenden Flüssigkeit wird nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether ein fünftes Abbauproduct des Jonons entzogen. Der Rückstand vom Aetherauszuge enthält erhebliche Mengen von der durch Schwefelsäure aus der Kupferacetatlösung in Freiheit gesetzten Essigsäure und wird davon durch Destillation im Dampfstrom, bezw. wiederholtes Abrauchen mit Wasser befreit. Die Lösung erstarrt danach allmählich zu Krystallen, welche abgesaugt werden. Dieselben bestehen aus *as*-Dimethylbernsteinsäure. Diese ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Essigester. Sie wurde in bekannter Weise durch Umkrystallisiren aus Essigester gereinigt und schmilzt im völlig reinen Zustande bei 142°, aber immer einige Grade niedriger, also um 140°, solange ihr noch Spuren von Verunreinigungen anhaften.

¹⁾ Diese Berichte 30, 254.

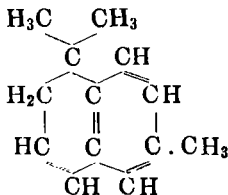
Aus der obigen Jononformel folgt, dass für den durch Ab-spaltung von Wasser aus dem Jonon entstehenden Kohlenwasserstoff Jonen hinfort in erster Linie die Formel:



in Betracht zu ziehen ist, während sich aus den Abbauprodukten des Jonens für diesen Kohlenwasserstoff die Formel:



ergibt. Beide Folgerungen stehen nur in einem scheinbaren Widerspruch, da die zuletzt angeführte Formel des Jonens von dem hypothetischen Kohlenwasserstoff Dehydrojonon abgeleitet wurde, als dessen Derivate alle untersuchten Abbauprodukte des Jonens gekennzeichnet sind. Das Dehydrojonon:



kann sich aber, wie ich bereits dargethan habe, unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln ebenso leicht, ja vielleicht noch leichter, aus einem nach der ersten, wie aus einem nach der zweiten Formel zusammengesetzten Kohlenwasserstoff bilden.

Allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass ein Kohlenwasserstoff der ersten Formel durch die bei der Darstellung des Jonens in Anwendung kommende Jodwasserstoffsäure alsbald in einen Kohlenwasserstoff von der zweiten Formel umgelagert wird. Solange jedoch besondere Gründe für eine solche Umlagerung nicht sprechen, liegt kein Anlass vor, dem Jonen eine andere, als die sich direct aus seiner Bildung aus Jonon ergebende Formel zuzuschreiben.

Das natürliche Methylheptonon ist, wie aus den bezüglichen, in der vorstehenden Abhandlung eingehend erläuterten Arbeiten von Barbier und Bouveault sowie von A. Verley erhellt, auf zwei verschiedenen Wegen zu synthetisiren. Die künstliche Herstellung der

Geraniumsäure aus Methylheptonen haben, wie ebenfalls besprochen wurde, Barbier und Bouveault zuerst ausgeführt. Ich selbst habe gezeigt, dass man ausgehend von der Geraniumsäure zu Citral, Geraniol und Linalool gelangen kann. Pseudojonon wird aus Citral und Aceton aufgebaut und Jonon aus Pseudojonon gewonnen. Wir verfügen also schon jetzt über Reactionen, um alle diese Verbindungen, wenn erforderlich, aus ihren Elementen aufzubauen. Sie sind sämtlich synthetisch und analytisch scharf gekennzeichnet, und das Gebiet der Geranial- (Citral)-Verbindungen und des Jonons darf hinfort den durch wissenschaftliche Erforschung hell beleuchteten Gebieten der organischen Chemie zugezählt werden.

Indem ich diesen Thatbestand constatire, will ich noch kurz auf einen anderen Weg zur Darstellung von Jononderivaten hinweisen.

Citral und Aceton lassen sich zu Pseudojonon condensiren. Acetessigester ist das Carboxäthylderivat des Acetons und leiht sich, wie bekannt, zur Condensation mit Aldehyden besonders leicht her. Da Citral und Aceton Pseudojonon geben, so muss durch Condensation von Citral mit Acetessigester Pseudojononcarbonsäureäthylester entstehen. Dieser sollte in den entsprechenden Jononcarbonsäureäthylester und weiter mittels bekannter Methoden in Jononcarbonsäure und Jonon umzuwandeln sein. Eine solche Darstellung des Jonons, wenn zuerst als ausführbar nachgewiesen, stellt gewiss kein neues eigenartiges Verfahren, aber doch immerhin ein neues Analogieverfahren dar.

Der Pseudojononcarbonsäureäthylester ist eine durch Condensation von Citral und Acetessigester auf verschiedenen Wegen, z. B. nach einem von E. Knoevenagel patentirten Verfahren, s. D. R.-P. 94132, leicht erhaltliche Verbindung, welche, auf anderem Wege dargestellt, von Paul Krüger und mir seit langer Zeit eingehend untersucht worden ist. Pseudojononcarbonsäureäthylester lagert sich unter der Einwirkung der verschiedensten Agentien mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Verbindungen um, welche völlig verschieden von dem Jonon constituirt sind. Aus diesem Grunde haben die von verschiedenen Chemikern gemachten Versuche, unter Anwendung von Acetessigester an Stelle von Aceton durch Condensation mit Citral u. s. f. zum Jonon zu gelangen, nicht zum Ziele geführt. Auch die von einem Schüler von E. Knoevenagel, Paul Sehler, in einer Dissertation (Ueber Citrylidenacetessigester, Heidelberg 1897) beschriebenen Verbindungen gehören nicht zur Jononreihe. Unter anderen Bedingungen lässt sich aber Pseudojononcarbonsäureäthylester auch in Jononcarbonsäureäthylester, Jononcarbonsäure und Jonon umwandeln. Für das betreffende Verfahren ist Patentschutz nachgesucht worden. Paul Krüger und ich werden über die aus dem Pseudojononmonocarbonsäureäthylester (Citralidenacetessigester) unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Verbindungen später in einer besonderen Mittheilung berichten.