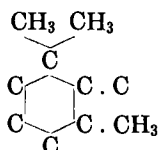


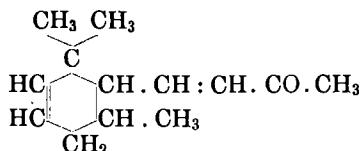
152. Ferd. Tiemann: Ueber die Zerlegung des Jonons  
in zwei Spielarten,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon.

(Eingegangen am 5. April).

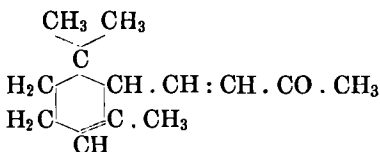
Der Veilchengeruch ist, wie die Untersuchung des Irons und Jonons ergeben hat, solchen in der Seitenkette ungesättigten Methylketonen der Formel  $C_{13}H_{20}O$  eigenthümlich, welche ein eigenartiges Ringsystem enthalten. Die Anordnung der Kohlenstoffatome im letzteren wird durch das Schema:



veranschaulicht. Dem Iron kommt, wie in der vorgedruckten Abhandlung nochmals erläutert ist, die Formel

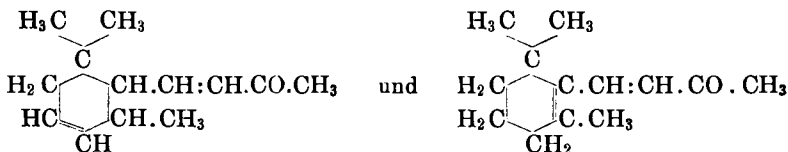


zu, und das Jonon ist, wie ebendasselbst nachgewiesen, nach der Formel



zusammengesetzt.

Die Theorie lässt mithin nur noch zwei Structurisomere des Irons und Jonons voraussehen, von denen man nach den bei dem Studium des Irons und Jonons gemachten Erfahrungen erwarten darf, dass sie ebenfalls Veilchengeruch besitzen. Diesen noch hypothetischen Veilchenketonen sollten die Formeln:



zukommen.

Die erste dieser Formeln stimmt mit derjenigen überein, welche aus dem Abbau des Jonons für das Jonon abgeleitet wurde und welche, wie der directe Abbau des Jonons ergeben hat, durch die obige Jononformel zu ersetzen ist. Die zweite dieser Formeln deckt

sich mit derjenigen, welche Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> für das Jonon in Betracht gezogen haben. Es sind zahlreiche Versuche angestellt worden, um Veilchenketone zu gewinnen, welche dem durch die eine oder andere Formel veranschaulichten Typus angehören, zum Theil, nämlich bei einem alkylirten Veilchenketon, auch mit Erfolg. Auf die bezüglichen Versuche gedenke ich, in einer späteren Mittheilung zurückzukommen. Wer die Aufgabe, ein Isomeres des Jonons zu gewinnen, lösen will, wird immer zunächst versuchen, die doppelte Bindung im Jonon selbst zu verschieben, bezw. durch etwas veränderte Invertirungsbedingungen vom Pseudojonon aus zu einem isomeren Jonon zu gelangen. Eine solche Umwandlung herbeizuführen, welche — der ersten künstlichen Darstellung eines Veilchenketons und der daraus geflossenen Erkenntniss der chemischen Natur der Veilchenketone gegenüber — zwar nichts wesentlich Neues bedeuten und durchaus innerhalb des Rahmens des ursprünglichen Darstellungsverfahrens liegen würde, haben auch andere Chemiker versucht. Um die Jononuntersuchung zu vervollständigen, ist die Umwandlung des Jonons in ein Isomeres durch Verschiebung der doppelten Bindung entweder im fertig gebildeten Jonon oder während seiner Bildung aus Pseudojonon besonders von meinen Mitarbeitern und mir seit Jahren andauernd verfolgt worden.

Iron liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Iren und das isomere, nur durch eine andere Lage der doppelten Bindung im Ring davon abweichende Jonon den vom Iren völlig verschiedenen Kohlenwasserstoff Jonen. Schon aus diesem Thatbestand ergibt sich, dass die doppelte Bindung in den Ringen des Irons und Jonons nicht leicht zu verschieben ist.

Wenn man auf Jonon oder Pseudojonon lange Zeit verdünnte Säuren oder saure Agentien wirken lässt, so erhält man ein Jonon, welches häufig einige Grade höher siedet und ein etwas höheres Volumgewicht zeigt, als das gewöhnliche Jonon. Ich habe in so behandelten Producten oft nach einem Isomeren des Jonons gesucht, aber immer nachweisen können, dass die geringe Erhöhung des Siedepunktes und des Volumgewichtes dieser Producte von beigemengten Polymeren herrührt und dass daraus durch methodische fractionirte Destillation ausser Jonon kein anderes Keton abzuscheiden ist.

Paul Krüger und ich<sup>2)</sup> haben bereits im Jahre 1893 angegeben, dass die Invertirung des Pseudojonons in Jonon auch durch stärkere Säuren sich bewirken lasse, und aus der Mittheilung

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 1896, 15, 1007. Siehe auch die darauf bezüglichen Ausführungen in der vorstehenden Abhandlung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2693.

von Fr. W. Semmler und mir<sup>1)</sup> über Isogeraniumsäure, ihr Nitril und das Isogeraniolen erhellt, dass man die Umwandlung anderer Glieder der Citralreihe in cyclische Verbindungen zweckmässig durch 60—70-procentige Schwefelsäure bewirkt.

Bei der Invertirung von Pseudojonon mit concentrirter Schwefelsäure hat Hr. Edgar de Laire<sup>2)</sup>, eine eigenartige Beobachtung gemacht. Es entstand dabei ein Jonon, welches zwar kaum anders als das gewöhnliche Jonon siedete, aus welchem aber das für Jonon äusserst charakteristische *p*-Bromphenylhydrazon nur schwierig zu erhalten war und welches mit Semicarbazid ein von dem bekannten Semicarbazon des Jonons<sup>3)</sup> verschiedenes Semicarbazon lieferte. Es konnte aus diesem mit Leichtigkeit regenerirt werden und ergab, von Neuem mit Semicarbazid behandelt, immer wieder ein und dasselbe Semicarbazon. Dem vom Semicarbazon des Jonons verschiedenen Semicarbazon entspricht also ein besonderes Keton.

Hr. E. de Laire hat diese Beobachtung technisch weiter verfolgt und für die technischen Ergebnisse Patentschutz nachgesucht. Ich habe die wissenschaftliche Bearbeitung der de Laire'schen Beobachtung übernommen.

Die Verhältnisse liegen in dem soeben erwähnten Falle anders als bei den verschieden schmelzenden Semicarbazonen des Citrals oder Pseudojonons, da diese, wenn man eine bestimmte Krystallfraction zersetzt, Citral und Pseudojonon ergeben, welche durch Semicarbazid immer wieder in Gemenge von Semicarbazonen zurückverwandelt werden<sup>4)</sup>.

Jonon wird durch concentrirte Schwefelsäure in genau dasselbe Product wie Pseudojonon umgewandelt.

Daraus schien sich für die de Laire'sche Beobachtung eine sehr einfache Erklärung zu ergeben. Pseudojonon wird, so durfte man folgern, durch concentrirte Schwefelsäure, wie durch Säuren überhaupt, zunächst in Jonon übergeführt und dieses in Folge der Verschiebung einer doppelten Bindung in ein Isomeres umgelagert. Im Sinne dieser Erklärung ist das aus dem leicht krystallisirenden Semicarbazon abgeschiedene Keton von der Formel  $C_{13}H_{20}O$  zunächst als Isojonon bezeichnet worden.

Die weitere Untersuchung hat indessen keinerlei Anhaltspunkte für diese Erklärung ergeben. Das als Isojonon bezeichnete Keton hat nach allen damit angestellten Versuchen dieselbe chemische Structur wie Jonon und unterscheidet sich davon nur durch einige abweichende Condensationsproducte mit substituirten Ammoniaken,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2725 und D. R. P. 75062.

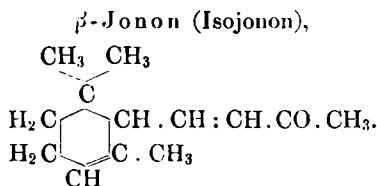
<sup>2)</sup> Amerikanisches Patent No. 600429 (1898).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1754. <sup>4)</sup> Siehe die bezüglichen Ausführungen.

durch einen wenige Grade höher liegenden Siedepunkt und ein etwas grösseres spezifisches Gewicht. Ferner hat sich herausgestellt, dass aus Pseudojonon auch unter der Einwirkung verdünnter Säuren immer das sogenannte Isojonon neben Jonon entsteht, dass demgemäss das sogenannte Isojonon ein steter Begleiter des Jonons im Handelsjonon ist und dass das Isojonon und Jonon sich auch im Geruch nur in der Nuance und nicht wesentlich unterscheiden. Die Verschiedenheiten von Jonon und Isojonon sind vielleicht in einer etwas abweichenden räumlichen Anordnung der Seitenkette  $\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$  (fumaroides und maleinoides Form) im Verhältniss zum Jononring zu erklären, ähnlich wie man die Verschiedenheiten zwischen Zimmtsäure und Isozimmtsäure (Allozimmtsäure) durch eine analoge verschiedene Anordnung der Seitenkette der Zimmtsäure  $\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  im Verhältniss zum Benzolkern zu deuten sucht. Jonon ist in Isojonon überzuführen und Isojonon, wenn auch schwieriger, in Jonon zurückzuverwandeln. Beide sind also nicht wahre Isomere, sondern nur Spielarten eines Ketons von ein und derselben chemischen Structur. Aus diesem Grunde werde ich in dieser Mittheilung das Isojonon hinfort als  $\beta$ -Jonon bezeichnen und  $\alpha$ -Jonon das von  $\beta$ -Jonon befreite gewöhnliche Jonon nennen.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon verhalten sich, wie ich nochmals betone, abgesehen von der Bildung von Condensationsproducten mit substituirten Ammoniaken chemisch völlig gleich. Die bekannte Bromphenylhydrazinreaction des Jonons, welche dem  $\alpha$ -Jonon eigenthümlich ist, wird durch das anwesende  $\beta$ -Jonon nicht gestört. In der vorstehenden Abhandlung brauchte ich daher auf  $\beta$ -Jonon überhaupt nicht Rücksicht zu nehmen. Die Zerlegbarkeit des Jonons in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon giebt ein weiteres werthvolles Mittel an die Hand, das Jonon zu charakterisiren.

Auch bei der Ausführung der im Folgenden beschriebenen Versuche habe ich mich andauernd, wie ich mit besonderem Nachdruck dankbar anerkenne, der thatkräftigen Mitwirkung meiner langjährigen vortrefflichen Mitarbeiter auf dem Jonongebiet, der HHrn. DDr. Paul Krüger und R. Schmidt, zu erfreuen gehabt.



In 3–4 Theile gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure des Handels lässt man sehr langsam, Tropfen für Tropfen, unter stetem Umrühren 1 Theil Pseudojonon oder Jonon fliessen und die Tempe-

ratur des Reactionsgemisches schliesslich auf 30° steigen. Man giesst darauf in Wasser, extrahirt mit Aether, wäscht den Aetherauszug mit Soda oder Alkalilauge, verdampft den Aether und treibt aus dem Rückstande das darin vorhandene, an  $\beta$ -Jonon reiche Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon mittels eines starken Dampfstromes über.

Das dadurch erhaltene Oel wird in vacuo destillirt, wobei man zumal die unter 18 mm Druck zwischen 135—145° übergehenden Antheile auffängt.

Behufs Abtrennung des  $\alpha$ -Jonons wird diese Fraction in Alkohol gelöst und eine mit überschüssigem Natriumacetat versetzte wässrige Lösung von etwas mehr, als der äquivalenten Menge Semicarbazidchlorhydrat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Semicarbazon des  $\beta$ -Jonons aus, welches durch wiederholtes Unkrystallisiren aus Alkohol von dem darin leichter löslichen und daraus schwieriger krystallisirenden Semicarbazon des  $\alpha$ -Jonons getrennt wird.

Das Semicarbazon des  $\beta$ -Jonons wird in alkoholischer Lösung durch die äquivalente Menge Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zerlegt. Man fügt Wasser hinzu, extrahirt mit Aether und unterwirft das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende  $\beta$ -Jonon der Destillation im luftverdünnten Raume.

Das reine  $\beta$ -Jonon destillirt unter 18 mm Druck um 140°, unter 14.5 mm Druck bei 134.5—135.5° und unter 10 mm Druck bei 127—128.5°. Es hat bei 17° ein Volumgewicht von 0.946 und einen Brechungsindex  $n_D$  von 1.521.

Molekularrefraction.  $C_{13}H_{20}O$   $\equiv$  3. Ber. 59.24. Gef. 61.70.

Die gefundene Molekularrefraction fällt also etwas zu hoch aus, wie das früher auch beim Jonon beobachtet worden ist.

$C_{13}H_{20}O$ . Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 81.08, » 10.65.

Der Geruch des  $\beta$ -Jonons ist, wie schon bemerkt, von dem des  $\alpha$ -Jonons nur in der Nuancirung und nicht wesentlich verschieden. Das aus dem Semicarbazon frisch abgeschiedene  $\beta$ -Jonon riecht streng und eigenartig, ähnlich wie  $\alpha$ -Jonon oder Iron. Nach kürzester Zeit macht sich der Geruch nach Cedernholz bemerkbar, welchen die  $\beta$ -Jononpräparate noch etwas mehr, als die  $\alpha$ -Jononpräparate zeigen. Dieser wird in ähnlicher Weise wie beim Jonon und  $\alpha$ -Jonon bei ausreichendem Verdünnen durch einen angenehmen Geruch nach Veilchen ersetzt.

Das in üblicher Weise hergestellte Semicarbazon des  $\beta$ -Jonons,  $C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$ , krystallisirt aus warmem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in grossen flachen Nadeln oder Blättchen, die bei 148—149° schmelzen und an der Luft leicht gelb werden. Sie lösen sich leicht in Benzol, Chloroform und Aether, dagegen nicht in Wasser oder Ligroin.

$C_{14}H_{23}N_3O$ . Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.  
Gef. » 67.75, 67.34, » 9.63, 9.46, » 17.18.

Das *p*-Bromphenylhydrazon des  $\beta$ -Jonons,  $C_{13}H_{20}:N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ , scheidet sich aus einer concentrirten Auflösung von  $\beta$ -Jonon in Eisessig auf Zusatz einer concentrirten Auflösung von *p*-Bromphenylhydrazin in demselben Lösungsmittel nach einiger Zeit in Krystallen ab, welche von Eisessig, Methylalkohol und den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter, als das entsprechende Derivat des  $\alpha$ -Jonons aufgenommen werden. Aus einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon, wie es in dem Jonon des Handels vorliegt, erhält man daher immer zunächst das *p*-Bromphenylhydrazon des  $\alpha$ -Jonons.

Das *p*-Bromphenylhydrazon des  $\beta$ -Jonons schmilzt im reinen Zustande bei 115–116°. Es krystallisirt aus Ligroin in grossen rechteckigen Tafeln, während das entsprechende Derivat des  $\alpha$ -Jonons aus diesem Lösungsmittel in langen zugespitzten Nadeln gewonnen wird. In Berührung mit der Luft zersetzt sich das *p*-Bromphenylhydrazon des  $\beta$ -Jonons weit leichter, als das des  $\alpha$ -Jonons.

$C_{13}H_{25}BrN_2$ . Ber. C 63.16, H 6.92, N 7.76.  
Gef. » 62.97, » 7.03, » 7.71.

Das auf bekanntem Wege bereitete Oxim des  $\beta$ -Jonons,  $C_{13}H_{20}:N \cdot OH$ , bildet ein Oel, welches bis jetzt nicht hat zum Krystallisiren gebracht werden können. Das ölige Oxim lässt sich indessen unschwer in ein krystallisirtes Derivat, die  $\beta$ -Jononoximessigsäure,  $C_{13}H_{20}:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , umwandeln. Zu dem Ende erhitzt man die alkoholische Auflösung von 1 Mol. öligem  $\beta$ -Jononoxim, 1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. Kaliumhydrat mehrere Stunden am Rückflusskühler. Man verdünnt mit Wasser, säuert an und äthert aus. Die resultirende Säure wird aus Ligroin vom Siedepunkt 65–75° mehrere Male umkrystallisirt. Sie bildet charakteristische grosse Blättchen vom Schmp. 103°.

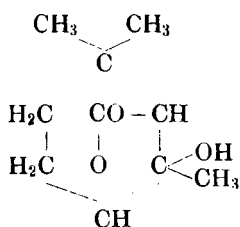
$C_{15}H_{23}NO_3$ . Ber. C 67.92, H 8.68.  
Gef. » 68.22, » 8.91.

Das in üblicher Weise in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat, unter Zusatz von etwas Essigsäure, dargestellte Hydrazon des  $\beta$ -Jonons,  $C_{13}H_{20}:N \cdot N : C_{13}H_{20}$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in starken, kurzen, rhombischen Prismen vom Schmp. 104–105°.

$C_{26}H_{40}N_2$ . Ber. C 82.12, H 10.51.  
Gef. » 81.84, » 10.77.

Directer Abbau des  $\beta$ -Jonons mit Kaliumpermanganat.

Wenn man bei dem directen Abbau des  $\beta$ -Jonons genau ebenso verfährt, wie es in der vorgedruckten Abhandlung beschrieben ist, so erhält man 1. das bei ca. 130° schmelzende, mit einem ungesättigten Lacton verunreinigte Oxyjonolacton



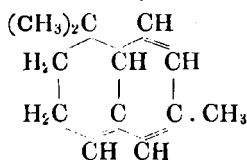
2. Geronsäure.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche die bei

164° schmelzende Semicarbazongeronsäure liefert, 3. *as*- $\beta$ -Dimethyladipinsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , welche bei 87—88°

schmilzt, 4. *as*- $\alpha$ -Dimethylglutarsäure,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \underset{(\text{CH}_3)_2}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,

welche bei 85° schmilzt und durch Umwandlung in die bei 143° schmelzende Glutaranilsäure weiter gekennzeichnet wurde, und 5. *as*-Dimethylbernsteinsäure, welche bei 140° schmolz und die charakteristische, bei 187° schmelzende *as*-Dimethylbernsteinanilsäure lieferte. Der directe Abbau des  $\beta$ -Jonons vollzieht sich mithin genau ebenso wie der des gewöhnlichen Jonons und verläuft noch etwas glatter als bei diesem.

Jonen aus  $\beta$ -Jonon,



$\beta$ -Jonon lieferte bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach der diese Berichte 26, 2682 für die Darstellung von Iron angegebenen Methode den wohlbekannten Kohlenwasserstoff Jonen,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ . Das aus  $\beta$ -Jonon dargestellte Jonen zeigte die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter 14 mm Druck . . .	112—115°.
Volumgewicht bei 18° . . . . .	0.936.
Brechungsindex $n_D$ . . . . .	1.5274.

Von dem früher beschriebenen Jonen sind die nämlichen Eigenschaften wie folgt angegeben:

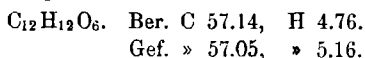
Siedepunkt unter 10 mm Druck . . .	106—107°.
Volumgewicht bei 18° . . . . .	0.9338.
Brechungsindex $n_D$ . . . . .	1.5244.

An der Identität der beiden Jonene verschiedenen Ursprungs ist demnach nicht zu zweifeln.

Bei alledem ist das Jonen aus  $\beta$ -Jonon auch durch den Abbau, zuerst mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (diese Berichte 26,

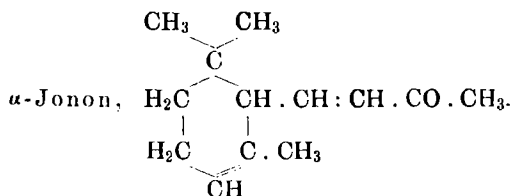
2697) zu der bei 140–145° schmelzenden Jonegenontricarbonsäure,  $C_{13}H_{12}O_7$ , und darauf durch stärkere Oxydation zu Joniregentricarbonsäure,  $C_{12}H_{12}O_6$ , sowie durch Umwandlung der letzteren in ihre bei 214° schmelzende Anhydrosäure, als solches charakterisirt worden.

Die so dargestellte Joniregentricarbonsäure hat bei der Analyse die folgenden Zahlen geliefert:



Durch die vorstehend angeführten Versuche ist die Structuridentität von  $\beta$ -Jonon und gewöhnlichem Jonon festgestellt.  $\beta$ -Jonon ist demnach nur eine Spielart und nicht ein eigentliches Isomeres des Jonons.

Die als  $\beta$ -Jonon bezeichnete Spielart des Jonons entsteht aber keineswegs ausschliesslich unter der Einwirkung von concentrirten Säuren auf Pseudojonon, sondern wird bei jeder Invertirung des Jonons, je nach den dabei eingehaltenen Bedingungen in grösserer oder geringerer Menge, erhalten und ist daher ein normaler Bestandtheil des Handelsjonons. Der Nachweis dieses Sachverhaltes ist wie folgt geführt worden:



Krüger und ich haben diese Berichte 28, 1754 ein Semicarbazon des Jonons beschrieben. Wenn man genau wie angegeben verfährt, erhält man ein um 109° schmelzendes Semicarbazon, welches wesentlich vom  $\alpha$ -Jonon abstammt. Anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man abweichende Versuchsbedingungen innehält.

Wenn man sich auf bekanntem Wege das ölige Semicarbazon des gewöhnlichen Jonons bereitet, dieses durch Destillation im Dampfstrom von allen flüchtigen Beimengungen befreit, es alsdann in einem Gemisch aus 1 Theil absolutem Aether und 2–3 Theilen niedrig siedendem Lignoïn löst und die Lösung anhaltend stark abkühlt, so scheidet sich ein Semicarbazon des Jonons aus, welches nach dem Absaugen und Auswaschen mit Lignoïn bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 148–149° schmelzende Krystalle des  $\beta$ -Jononsemicarbazons liefert. Diese Krystalle sind durch Abscheiden von  $\beta$ -Jonon aus denselben und durch Umwandlung des erhaltenen  $\beta$ -Jonons in das bei 115–116° schmelzende  $\beta$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon mit aller Bestimmtheit als  $\beta$ -Jononsemicarbazon charakterisirt worden.



Aus diesem Versuche ergibt sich, dass das gewöhnliche Jonon die als  $\beta$ -Jonon bezeichnete Spielart des Jonons fertig gebildet enthält.

Das Semicarbazon des  $\beta$ -Jonons unterscheidet sich von dem Semicarbazon des gewöhnlichen Jonons, das ich hinfort, wie schon bemerkt, nach der Abscheidung des  $\beta$ -Jonons aus demselben, als  $\alpha$ -Jonon bezeichneten werde, durch geringere Löslichkeit in Alkohol. Die durch Abkühlen einer Auflösung des gewöhnlichen öligen Jononsemicarbazons in Ligroin und Aether, ja auch in reinem Ligroin, erhaltenen Krystalle bestehen noch immer aus einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jononsemicarbazon, aus welchem erst durch Umkrystallisiren aus Alkohol das  $\beta$ -Jononsemicarbazon im reinen Zustande abgeschieden wird. Ebenso besteht das ölige Product, welches man erhält, indem man Ligroin und Aether, bezw. Ligroin aus der von den krystallisirten Semicarbazonen abfiltrirten Flüssigkeit verdampft, oder indem man den Alkohol aus den von  $\beta$ -Jononsemicarbazon abgesaugten Mutterlaugen verjagt, noch aus einem Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jononsemicarbazon. Alle diese Gemische behandelt man daher methodisch mit Alkohol, solange daraus noch Krystalle von  $\beta$ -Jononsemicarbazon zu erhalten sind. In den Mutterlaugen von diesen Krystallen ist, wie kaum bemerkt zu werden braucht, zumal  $\alpha$ -Jononsemicarbazon enthalten.

Auf dem angegebenen Wege habe ich in allen nach dieser Richtung untersuchten Jononpräparaten  $\beta$ -Jonon in grösseren oder geringeren Mengen nachzuweisen vermocht. Die durch kurzer Invertirung des Pseudojonons mit verdünnten Säuren, bezw. sauren Agentien erhaltenen Jononpräparate enthalten davon allerdings geringere Mengen, als diejenigen Jononpräparate, welche durch lange Invertirung des Pseudojonons mit stärkeren Säuren dargestellt worden sind. Andererseits haben sich selbst die mit stärksten Säuren hergestellten Jononpräparate niemals frei von  $\alpha$ -Jonon erwiesen.

Es fragt sich nun, wie man zu einem von  $\beta$ -Jonon völlig freien  $\alpha$ -Jonon gelangen kann.

Ich habe bereits erwähnt, dass das Oxim des  $\beta$ -Jonons bislang nur als Oel und nicht in Krystallen hat erhalten werden können.

$\alpha$ -Jononoxim,  $C_{13}H_{20} : N \cdot OH$ . Wenn man dagegen das aus dem gewöhnlichen Jonon dargestellte ölige Oxim lange Zeit bei niedriger Temperatur sich selbst überlässt, so beginnt es schliesslich zu krystallisiren. Die abgesaugten Krystalle lassen sich durch Umkrystallisiren aus Ligroin unter Anwendung einer starken Kältemischung ( $-10$  bis  $-20^\circ$ ) reinigen. Sie schmelzen im reinen Zustande bei  $89 - 90^\circ$ . Es hat sich gezeigt, dass das krystallisirende Oxim ausschliesslich von  $\alpha$ -Jonon abstammt.

Ich habe bereits erläutert, dass man das  $\beta$ -Jonon aus dem gewöhnlichen Jonon in Form seines bei  $148^\circ$  schmelzenden Semicarb-

azons, wenn auch nicht quantitativ, so doch grösstentheils abscheiden kann und dass die alkoholischen Mutterlaugen von dem  $\beta$ -Jononsemicarbazon reich an  $\alpha$ -Jononsemicarbazon sind. Wenn man das bei dem Verdunsten des Alkohols aus den Mutterlaugen gewonnene ölige Semicarbazon mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man  $\alpha$ -Jonon, dem nur noch geringe Mengen von  $\beta$ -Jonon beigemischt sind und welches sich besonders zur Bereitung des krystallisirten  $\alpha$ -Jononoxims eignet. Die Darstellung desselben geschieht in bekannter Weise. Die Reinigung des krystallisirten Oxims wird, wie schon bemerkt, zweckmässig durch Umkrystallisiren aus niedrig siedendem Ligroin (Sdp. 35–55°) unter Anwendung einer starken Kältemischung bewerkstelligt. Das reine  $\alpha$ -Jononoxim schmilzt, wie ebenfalls schon angegeben wurde, bei 89–90°.

$C_{13}H_{21}NO$ . Ber. C 75.36, H 10.15.

Gef. » 75.38, 74.74, 74.80, » 10.61, 10.14, 10.35.

Das aus dem krystallisirten Jononoxim durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in bekannter Weise regenerirte  $\alpha$ -Jonon gab bei der Elementaranalyse die nachstehenden Werthe:

$C_{13}H_{20}O$ . Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 80.89, 81.10, » 10.40, 10.41.

Es zeigt die folgenden Eigenschaften:

Siedepunkt unter 11 mm Druck . . . 123–124°.

» » 17 » . . . 134–136°.

Volumgewicht bei 20° . . . . . 0.932.

Brechungsindex  $n_D$  . . . . . 1.4980.

Mol.-Refr. ber. f.  $C_{13}H_{20}O$   $\frac{1}{2}$  . . . . . 59.24.

Gef. . . . . 60.38.

Der Geruch des reinen  $\alpha$ -Jonons ist von dem bekannten Geruch des gewöhnlichen Jonons, welches zumal aus  $\alpha$ -Jonon besteht, nicht zu unterscheiden. Verglichen mit dem nahezu übereinstimmenden Geruch des  $\beta$ -Jonons lässt sich Folgendes constatiren: Im concentrirten Zustande ist der Geruch des  $\alpha$ -Jonons wie der des  $\beta$ -Jonons und Irons scharf und herbe. Die frisch aus dem krystallisirten Oxim abgeschiedenen Präparate nehmen den bekannten Cedernholzgeruch der Jononpräparate etwas langsamer, als das aus dem Semicarbazon abgespaltene  $\beta$ -Jonon an. Der Cedernholzgeruch stellt sich aber auch bei den  $\alpha$ -Jononpräparaten nach einiger Zeit ein. Im verdünnten Zustande riecht  $\alpha$ -Jonon etwas voller und süsser nach frischen Veilchen, als das  $\beta$ -Jonon.

$\alpha$ -Jononsemicarbazon,  $C_{13}H_{20} : N . NH . CO . NH_2$ , in üblicher Weise <sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Jonon hergestellt, zeigt mit dem früher <sup>2)</sup> aus gewöhnlichem Jonon bereiteten Semicarbazon, das möglicher Weise mit kleinen Mengen von  $\beta$ -Jononsemicarbazon verunreinigt war, nahezu überein-

<sup>1)</sup> Siehe diese Berichte 28, 1754.

<sup>2)</sup> loc. cit.

stimmende Eigenschaften. Es lässt sich aus Benzol unter Zusatz von Ligoïn oder auch aus warmem Ligoïn allein umkrystallisiren. Es ist indessen in Ligoïn löslicher, als das  $\beta$ -Jononsemicarbazon. Dagegen krystallisirt es aus alkoholischer Lösung im Gegensatz zu dem  $\beta$ -Jononsemicarbazon auch bei starkem, anhaltendem Abkühlen nicht aus. Der Schmelzpunkt des reinen  $\alpha$ -Jononsemicarbazons liegt bei  $107-108^\circ$ , während früher für den Schmelzpunkt des aus gewöhnlichem Jonon dargestellten Semicarbazons  $109-110^\circ$  angegeben worden ist. Die Verbindung ist bereits früher<sup>1)</sup> analysirt.

$\alpha$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon,  $C_{13}H_{20}:N.NH.C_6H_4Br$ , zeigt die früher<sup>2)</sup> angegebenen Eigenschaften. Das *p*-Bromphenylhydrazon des  $\beta$ -Jonons ist in Eisessig leichter löslich, als das  $\alpha$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon, weshalb bei Anstellung der *p*-Bromphenylhydrazinprobe mit gewöhnlichem Jonon immer zunächst  $\alpha$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon erhalten wird. Wenn man die eisessigsäure Lösung des gewöhnlichen Jonons mit *p*-Bromphenylhydrazin und nach einiger Zeit mit wenig Wasser versetzt, so fällt zuerst  $\alpha$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon und sodann  $\beta$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon in fester Form aus, von denen etwa mitgefälltes öliges Pseudojonon-*p*-bromphenylhydrazon durch Auswaschen mit wenig concentrirter Essigsäure und Absaugen auf einem porösen Thonscherben getrennt werden kann. Das Gewicht der erhaltenen festen *p*-Bromphenylhydrazone giebt annähernd den Gehalt des untersuchten Jonons an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon an.

Das reine  $\alpha$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon lässt sich aus Eisessig, Methyl- oder Aethyl-Alkohol leicht umkrystallisiren. Es wird dabei in den in der vorgedruckten Abhandlung beschriebenen, charakteristischen Krystallformen erhalten. Das reine  $\alpha$ -Jonon-*p*-bromphenylhydrazon erweicht um  $135^\circ$ , um scharf bei  $142-143^\circ$  zusammenzuschmelzen.

Die Verbindung ist bereits früher analysirt worden.

$\alpha$ -Jononoxim,  $C_{13}H_{20}:N.OH$ , ist schon in dieser Mittheilung beschrieben.

Wenn man das krystallisirte  $\alpha$ -Jononoxim genau ebenso mit Chlor-essigsäure und Kaliumhydrat behandelt, wie das früher für das ölige  $\beta$ -Jononoxim angegeben ist, so erhält man die  $\alpha$ -Jononoximessigsäure,  $C_{13}H_{20}:N.O.CH_2.CO_2H$ , welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligoïn vom Sdp.  $65-75^\circ$  bei  $98-99^\circ$  schmilzt.

$C_{13}H_{20}NO_2$ . Ber. C 67.92, H 8.68.  
Gef. » 68.30, » 9.14.

Das in üblicher Weise dargestellte  $\alpha$ -Jononhydrazon  $C_{13}H_{20}:N.N$  schmilzt bei  $99^\circ$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1755.

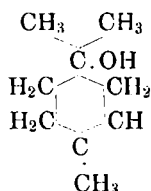
<sup>2)</sup> loc. cit.

$C_{26}H_{40}N_2$ . Ber. C 82.12, H 10.51.  
Gef. » 82.38, » 10.78.

### Directer Abbau des $\alpha$ -Jonons.

Das gewöhnliche Jonon besteht überwiegend aus  $\alpha$ -Jonon.

Der directe Abbau des gewöhnlichen Jonons ist in der vorge- druckten Abhandlung beschrieben. Der Abbau des  $\beta$ -Jonons erfolgt, wie schon angeführt wurde, genau in derselben Weise und gestaltet sich noch glatter, als der des gewöhnlichen Jonons. Auch bei dem Abbau des reinen  $\alpha$ -Jonons, für welchen bislang noch nicht sehr erhebliche Mengen verwandt werden konnten, sind als Producte *as*- $\alpha$ -Dimethylglutarsäure und *as*-Dimethylbernsteinsäure nachgewiesen worden. Dagegen hat die scharfe Charakterisirung der ersten Abbauproducte des  $\alpha$ -Jonons noch Schwierigkeiten geboten, was bei den zu diesen Versuchen bisher angewandten Mengen leicht erklärlich ist. Ich betone aber besonders, dass andere Abbauproducte, als die aus gewöhnlichem Jonon oder  $\beta$ -Jonon erhaltenen, nicht aufgetreten sind. Genau analoge Erfahrungen macht man bei dem Abbau des Terpeneols,



Dasselbe existirt bekanntlich im festen krystallisirten Zustande und als Oel, von welchem gewisse Antheile nicht zur Krystallisation zu bringen sind.

Das flüssige Terpeneol riecht wie das  $\alpha$ -Jonon blumenartiger, als das feste Terpeneol bezw. das  $\beta$ -Jonon.

Die chemischen Umwandlungen des festen Terpeneols. z. B. in Trioxyhexahydrocymol, vollziehen sich glatter, als bei dem flüssigen Terpeneol. Genau analoge Gradunterschiede machen sich bei dem Abbau der beiden Spielarten des Jonons, des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonons, bemerklich.

### Jonen aus $\alpha$ -Jonon.

Bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure<sup>1)</sup> liefert reines  $\alpha$ -Jonon genau dasselbe Jonen wie  $\beta$ -Jonon oder gewöhnliches Jonon. Das Jonen aus  $\alpha$ -Jonon zeigte die nachfolgenden Eigenschaften, welche ich mit den Eigenschaften des Jonens aus  $\beta$ -Jonon und gewöhnlichem Jonon zusammenstelle.

<sup>1)</sup> Siehe diese Berichte 26, 2682.

J o n e n		
1) aus $\alpha$ -Jonon	2) aus $\beta$ -Jonon	3) aus gewöhnlichem Jonon
Siedepunkt unter 11 mm bei 108—110°	unter 14 mm bei 112—115°	unter 10 mm bei 106—107°
Volumgewicht bei 20° 0.937	0.936	0.9338
Brechungsindex [ <sub>n</sub> ] <sub>D</sub> 1.527	1.5274	1.5244

Ebenso wie bei dem aus  $\beta$ -Jonon dargestellten Jonen wurde auch bei dem aus  $\alpha$ -Jonon erhaltenen Jonen bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung bei gewöhnlicher Temperatur zunächst die Bildung von der bei 140—145° schmelzenden Jonegenontricarbonsäure,  $C_{13}H_{12}O_7$ , als Zwischenproduct, und bei stärkerer Oxydation die Bildung von Joniregentricarbonsäure,  $C_{12}H_{12}O_6$ , als Endproduct festgestellt.

Reines  $\alpha$ -Jonon wird in  $\beta$ -Jonon umgewandelt, wenn man darauf concentrirte Schwefelsäure in der für die Darstellung von  $\beta$ -Jonon aus gewöhnlichem Jonon beschriebenen Weise einwirken lässt. Das aus  $\alpha$ -Jonon erhaltene  $\beta$ -Jonon wurde durch Ueberführung in das bei 148° schmelzende  $\beta$ -Jononsemicarbazon als solches charakterisirt.

Umgekehrt, aber ungleich schwieriger und unter starker Verharzung und Bildung erheblicher Mengen von Nebenproducten, lässt sich das  $\beta$ -Jonon durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge in  $\alpha$ -Jonon zurückverwandeln. Das  $\alpha$ -Jonon wurde in dem in einem starken Dampfstrom überdestillirten Reactionsproduct durch die *p*-Bromphenylhydrazinprobe nachgewiesen.

Um die Unterschiede zwischen reinem  $\alpha$ -Jonon,  $\beta$ -Jonon und gewöhnlichem, aus  $\alpha$ -Jonon und  $\beta$ -Jonon bestehendem Jonon scharf zu kennzeichnen, stellen wir hierunter nochmals ihre physikalischen Eigenschaften und die Schmelzpunkte einiger ihrer Derivate zusammen<sup>1)</sup>:

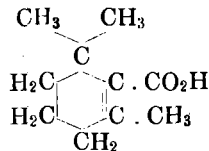
	$\alpha$ -Jonon	$\beta$ -Jonon	Gewöhnliches Jonon
Siedepunkt unter 18 mm Druck . . . . .	—	140°	—
» » 17 » » . . . . .	134—136°	—	—
» » 14.5 » » . . . . .	—	134.5—135.5°	—
» » 12 » » . . . . .	—	—	126—128°
» » 11 » » . . . . .	123—124°	—	—
» » 10 » » . . . . .	—	127—128.5°	—
Volumgewicht bei 20° . . . . .	0.932	0.946	0.9351
Brechungsindex <sub>n</sub> D . . . . .	1.4980	1.521	1.507
Oxim, Schmelzpunkt . . . . .	89—90°	ölig	89—90°
Oximessigsäure . . . . .	98—99°	103°	103°
Semicarbazon . . . . .	107—108°	148°	109—110°
<i>p</i> -Bromphenylhydrazon . . . . .	142—143°	115—116°	142—143°
Hydrazon, $C_{13}H_{20}:N_2:C_{13}H_{20}$ . . . . .	99°	104—105°	—

<sup>1)</sup> Anmerkung. Die obige Tabelle veranlasst mich noch zu folgender Bemerkung: Will man unter vermindertem Druck annähernd richtige Siede-

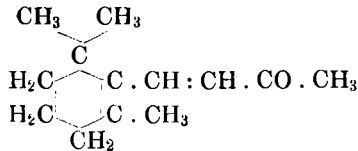
Aus den angeführten Umwandlungen von  $\alpha$ - in  $\beta$ - und von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Jonon, sowie aus den beschriebenen Versuchen, welche mit reinem  $\alpha$ -Jonon angestellt worden sind, ergibt sich von Neuem, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon nur Spielarten des Jonons und structuridentische chemische Verbindungen sind, deren Verschiedenheiten, wie schon einmal bemerkt wurde, vielleicht auf eine verschiedene räumliche Lagerung der Seitenkette des Jonons,  $\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ , im Verhältniss zum Jononring zurückzuführen sind.

Trotz alledem will ich diese Schlussfolgerung nicht ganz ohne Vorbehalt machen:

Der von R. Schmidt und mir geführte Nachweis<sup>1)</sup>, dass der Isogeraniumsäure die Formel:



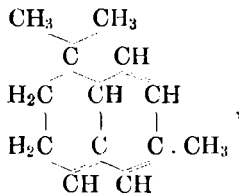
zukommt, fordert immer wieder dazu auf, für die eine der beiden Spielarten des Jonons die analoge Formel:



in's Auge zu fassen.

Der Abbau des  $\beta$ -Jonons verläuft so glatt, dass an der Formel desselben nicht zu rütteln ist.

Da  $\alpha$ -Jonon unter der Einwirkung von starken Säuren in  $\beta$ -Jonon übergeht, so würde nicht ausgeschlossen sein, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon das nämliche, sich eigentlich von  $\beta$ -Jonon ableitende Jonon,

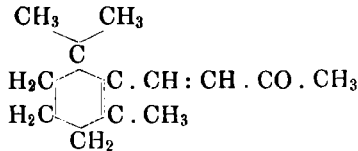


lieferten, auch wenn dem  $\alpha$ -Jonon die obige Formel zukäme.

punkte beobachten, so ist es nothwendig, das Uebersieden nicht zu rasch vorzunehmen. Destillirt man zu schnell, so herrscht im Siedegefäss ein grösserer Druck, als das vor dem Recipienten angebrachte Manometer anzeigt. Unter dieser Bedingung wird der Siedepunkt stets zu hoch gefunden.

<sup>1)</sup> Siehe die folgende Mittheilung.

Der directe Abbau von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon hat aber bisher nicht die geringsten Anhaltspunkte dafür ergeben, dass die doppelte Bindung in den beiden Spielarten des Jonons sich an verschiedenen Stellen befinde. Wäre  $\alpha$ -Jonon nach der Formel:



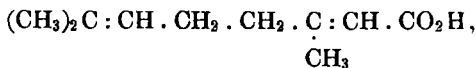
zusammengesetzt, so müssten daraus bei vorsichtig geleitetem Abbau, ebenso wie aus Isogeraniumsäure, Isogeronsäure und *as*- $\alpha$ -Dimethyladipinsäure zu erhalten sein, deren Auffindung unter den Oxydationsproducten des  $\alpha$ -Jonons besondere Schwierigkeiten nicht bieten würde und bis jetzt in keinem Falle gelungen ist.

Die Versuche werden fortgesetzt, um die Ursache der Verschiedenheit beider Spielarten des Jonons zu ergründen. Trotz dem soeben geschilderten Sachverhalt soll namentlich nochmals eine grössere Menge reinen  $\alpha$ -Jonons abgebaut werden, damit die Producte des Abbaus von Neuem nach Isogeronsäure und *as*- $\alpha$ -Dimethyladipinsäure durchsucht werden können.

153. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Constitution der Isogeraniumsäure (cyclischen Geraniumsäure) und das Isogeraniumsäurenitril.

(Eingegangen am 6. April.)

Fr. W. Semmler und der Eine von uns<sup>1)</sup> haben zuerst nachgewiesen, dass unter der Einwirkung von Säuren nicht nur, wie Tiemann und Krüger gezeigt, Pseudojonon eine Verbindung mit einem geschlossenen Atomring (Jonon) liefert, sondern dass unter diesen Bedingungen auch andere Glieder der Citralreihe in cyclische Verbindungen übergeführt werden. Die für die Isogeraniumsäure, das Isogeraniumsäurenitril und das Isogeraniolen<sup>2)</sup> früher angenommenen Constitutionsformeln kommen nicht mehr in Betracht, seitdem der Nachweis geführt worden ist, dass der Geraniumsäure die Formel:



zukommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2726; siehe auch D. R.-P. 75062.

<sup>2)</sup> Siehe diese Berichte 26, 2725—2726.