

625. Ferd. Tiemann: Ueber die Constitution des α -Jonons.

[Mitbearbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt.]

(Eingegangen am 22. December.)

Für die, zum Zwecke der Constitutionsbestimmung des α -Jonons unternommenen Oxydationsversuche¹⁾ standen anfangs nur geringe Mengen des reinen, aus dem krystallisirten Oxim abgeschiedenen α -Jonons zur Verfügung. Es wurden bei diesen Versuchen daher nur die α, α -Dimethylglutarsäure und die α, α -Dimethylbernsteinsäure nachgewiesen. Die für die Entscheidung der Constitution des α -Jonons wichtigen Zwischenproducte der Oxydation konnten bei diesen Versuchen dagegen nicht erhalten werden, da dieselben wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit stets nur in sehr geringen Mengen auftreten. Wurden die Oxydationsversuche aber mit grösseren Mengen eines α -Jonons wiederholt, welches, wenn auch nur einen minimalen Procentsatz an β -Jonon enthielt, so fanden sich stets dieselben Abbauproducte, welche auch das β -Jonon lieferte. Ein Beweis für die Structurverschiedenheit des α -Jonons und β -Jonons war daher nicht zu erbringen. Andererseits forderte der verhältnissmässig leichte Uebergang des α -Jonons in β -Jonon mit concentrirter Schwefelsäure, sowie die Bildung von α -Jonon bei der Einwirkung von Kalilauge auf β -Jonon dazu auf, eine Raumisomerie zwischen diesen beiden Verbindungen in Betracht zu ziehen.

Immerhin wurden die bezüglichlichen Schlussfolgerungen nur unter Vorbehalt gegeben und erneute Versuche mit grösseren Mengen reinen α -Jonons in Aussicht gestellt²⁾.

Dieses Vorhaben wurde wesentlich erleichtert durch eine Beobachtung des Hrn. Georg Lemme über die verschiedene Zersetzlichkeit der hydrosulfonsauren Salze der beiden Jonone³⁾. Es ist dadurch erst auch das reine α -Jonon zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden.

Je 20 g reines, aus dem krystallisirten Oxim vom Schmp. 90° abgeschiedenes α -Jonon wurden mit 1 Liter Eiswasser gut emulsionirt und unter zeitweiligem Zufügen von Eis mit einer Lösung von 40 g Kaliumpermanganat vorsichtig oxydirt. Das Filtrat wurde darauf schwach mit Schwefelsäure angesäuert, nach Zusatz von 5 g Chromsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und die Oxydationsproducte der Flüssigkeit mit Aether entzogen.

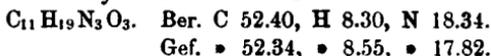
Das im Manganschlamm zurückgehaltene unveränderte α -Jonon wurde mit Wasserdampf wiedergewonnen und einer erneuten Oxydation

¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 878.

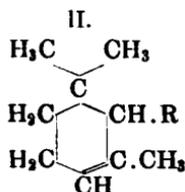
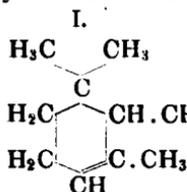
²⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 881.

³⁾ D. R. P. 106512, Centralblatt 1900, I, 576.

unterworfen. Die auf diese Weise aus 100 g α -Jonon erhaltenen Säuren wurden mit Hilfe von Kupferacetat getrennt, wie dies für die Gewinnung der Geronsäure beschrieben ist¹⁾. Hierbei wurde nun thatsächlich die für die Verbindungen der α -Reihe charakteristische Isogeronsäure gewonnen, während keine Spur von Geronsäure nachzuweisen war. Die Ausbeute an Isogeronsäure-Semicarbazon betrug kaum 1 g. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 198° und erwies sich als identisch mit dem Isogeronsäure-Semicarbazon aus α -Cyclo-Geraniumsäure.



Trotz dieser geringen Ausbeute an Isogeronsäure ist das Entstehen dieses Oxydationsproductes aus reinem α -Jonon indessen vollkommen beweiskräftig, um die Constitution des α -Jonons im Sinne der Formel I zu entscheiden und damit das α -Jonon als normales Glied der α -Cyclo-Citral-Reihe (II) zu erweisen.



Holzminden. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

626. Br. Pawlewski: Ueber die Aenderung der Temperatur beim Erstarren geschmolzener organischer Körper.

(Eingegangen am 10. November.)

Vor 3 Jahren bemerkte ich²⁾, dass Mischungen von *p*-Nitrochlorbenzol mit *p*-Dibrombenzol anomale Schmelzpunkte haben und sich der Theorie der Lösungen nicht fügen, während Mischungen von *m*-Nitrochlorbenzol mit *p*-Dibrombenzol mit der Theorie der Lösungen im Einklange stehende Schmelzpunkte aufweisen. Die bemerkte Anomalie bewog mich zur Inangriffnahme einer Untersuchung über die thermischen Eigenschaften organischer Körper in der Nähe ihrer Schmelzpunkte, und das umso mehr, als unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sehr lückenhaft sind.

In dieser Hinsicht habe ich über 50 organische Körper von verschiedenem Charakter untersucht, und will jetzt einen Theil meiner

¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte 31, 859.

²⁾ Diese Berichte 30, 2805.