

Es wird vorgeschlagen, an Stelle des nichtssagenden und irreführenden Begriffs der „auxochromen Gruppe“ den Begriff des „auxochromen Atoms“ einzuführen. Auxochrome Atome sind die End-Atome der Chromophor-Gruppen. Man kann unterscheiden zwischen positiven und negativen auxochromen Atomen. Die Atome O, S, N der Gruppen O.R, S.R, NR₂ sowie alle negativ geladenen Atome in Anionen sind positive auxochrome Atome, die Atome N, O, S der Gruppen C:N, C:O, C:S, N:N, N:O, sowie alle positiv geladenen Atome in Kationen sind negative auxochrome Atome, während das ungeladene Kohlenstoffatom „amphoter“ ist.

Die vorliegende Arbeit ist im Chemischen Institut der Universität Leipzig bereits vor mehr als 2 Jahren ausgeführt und nur aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht worden.

70. Rudolf Pummerer, Ludwig Rebmann und Wilhelm Reindel: Über den Ozon-Abbau des Carotins (III. Mittel. über Carotinoide¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Januar 1931.)

Sowohl um die Natur der Ringsysteme des Carotins aufzuklären, wie um zu sehen, wieviel Methyl-glyoxal eigentlich beim Abbau des Carotins gefaßt werden kann, haben wir vor einiger Zeit den Ozon-Abbau des Carotins in Angriff genommen. Beide Fragen haben auch für die Kautschuk-Chemie Interesse²⁾. Etwa gleichzeitig ist der oxydative Abbau des Carotins von P. Karrer und Helfenstein³⁾ mittels Permanganats begonnen worden. Da diese Autoren neuerdings⁴⁾ auch die Ozon-Methode benutzt haben, teilen wir im folgenden unsere Resultate mit.

Was zunächst das Methyl-glyoxal betrifft, dessen Fehlen unter den Abbauprodukten des Kautschuks früher immer als Hauptgrund gegen das Vorhandensein einer Isoprengruppe mit konjugierten Doppelbindungen angeführt wurde, so haben wir zu unserer Überraschung auch beim Carotin dieses Spaltstück nicht isolieren können, obwohl auf C₄₀H₅₆ davon mindestens 4 Mol. entstehen müßten. Das Methyl-glyoxal-peroxyd ist offenbar doch äußerst labil und zerfällt leicht unter Bildung von Essigsäure und Ameisensäure⁵⁾.

Dagegen hat sich Glyoxal aus der ausgedampften und ausgeätherten Spaltlösung durch Fällen mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin als *p*-Nitrophenyl-ozon isolieren lassen. Die Ausbeute betrug 3% des Kohlenstoffskeletts des Carotins (ber. 20%).

Wir haben die Spaltung des Carotin-ozonids auf zweierlei Art durchgeführt: Bei dem einen großen Versuch mit 12 g Carotin (Versuch II

¹⁾ 1. Mittel.: B. 61, 1090 [1928]; 2. Mittel.: B. 62, 1411 [1929].

²⁾ vergl. R. Pummerer, Kautschuk 3, 233 [1927] und Memmler, Handbuch der Kautschuk-Wissenschaft, S. 265 [1930], wo die Möglichkeit endständiger Ringsysteme beim Kautschuk, sowie der Zusammentritt mehrerer Moleküle mittels endständiger Doppelbindungen oder Isoprengruppen diskutiert wird; s. a. Kolloid-Ztschr. 53, 78 [1930].

³⁾ Helv. chim. Acta 12, 1142 [1929].

⁴⁾ ebenda Oktoberheft 1930, S. 1084. Dieselben u. H. Wehrli u. A. Wettstein.

⁵⁾ vergl. hierzu C. Harries u. H. O. Türk, A. 374, 338 [1910], sowie Fonrobert, Ozon, S. 146 [1916].

erinnerndes, aber etwas süßlicher und fader riechendes, neutrales Öl vom Sdp._{1,5} 104° isoliert. Dasselbe riechende Öl (Sdp. 98–99° < 1 mm) entsteht auch aus β-Jonon, nicht aber aus α-Jonon. Denselben Geruch zeigte auch sehr stark ein Neutralöl vom Sdp.₁ 130–132°, das aus dem mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteil von Versuch I stammte und möglicherweise der Formel II entspricht. Daß der Geruch nicht durch beigemengtes Jonon bedingt ist, schließen wir aus der verhältnismäßig viel schwereren Flüchtigkeit mit Wasserdampf.

Wenn man das Ozonid nicht katalytisch hydriert, sondern mit Wasser spaltet, entsteht weniger dieses Öls. Dafür werden dann die vor diesem übergehenden neutralen Fraktionen größer, die weiter abgebaut sind und der Hauptsache nach wohl aus Geronaldehyd (III) bestehen. Es handelt sich um ein nicht unangenehm, aber ziemlich scharf riechendes Öl, das im Geruch sowohl an Campher wie an Pfefferminz erinnert. Die Roh-Ausbeute an den neutralen Ölen beträgt etwa 8% vom Kohlenstoffskelett des Carotins bei der Wasser-Spaltung. Derselbe Geronaldehyd vom Sdp. 48–50° wurde durch Ozonisierung von β-Jonon in einer Ausbeute von über 10% des Kohlenstoffskeletts des Jonons erhalten. Er zeigt beim Erwärmen Aldehyd-Reaktionen gegenüber Fehlingscher Lösung, ammoniakalischer Silberlösung und Nitrophenyl-hydrazin; die Rotfärbung mit fuchsin-schwefliger Säure wird erst nach 1/2 Stde. merklich und verstärkt sich dann weiter. Gegen Bisulfit und Semicarbazid verhält sich der Aldehyd, der die CHO-Gruppe an einem tertiären Kohlenstoffatom trägt, sehr träge. Der Aldehyd liefert mit Baeyers Ferrocyanwasserstoff-Reagens sofort eine weiße, häutige Fällung, die sich rasch in mikro-krySTALLINE NÄDELCHEN verwandelt⁷⁾. Die Oxydation zu Geronensäure wurde als Konstitutions-Bestimmung mit Eisessig und Hydroperoxyd durchgeführt. Der Aldehyd oxydiert sich anscheinend leicht an der Luft, die Reaktion der Präparate war sauer, auch ließ sich mit angesäuertes Jodkalium-Lösung etwas Peroxyd nachweisen (vergl. Benzaldehyd). Die Untersuchung der Verbindung wird fortgesetzt.

Die wasserdampf-flüchtigen Öle waren praktisch säure-frei, da Essigsäure und Ameisensäure schon vor der Wasserdampf-Destillation mit dem Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum übergegangen waren.

B. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Öle.

1. Geronensäure: Bei der Wasserdampf-Spaltung des Ozonids hinterblieben erhebliche Ölmengen, die in Äther aufgenommen und mit Soda durchgeschüttelt wurden; ihr soda-löslicher Teil bestand hauptsächlich aus Geronensäure. Rohsäure 1.34 g aus 10 g Carotin, entspr. 9.92% des C-Skeletts. Reinausbeute 0.58 g vom Sdp.₂ 132°. Identifizierung durch das Semicarbazon vom Schmp. 164°, das mit solchem aus Geronensäure aus β-Ionon keine Depression gab. Aus 17.5 g β-Jonon, für dessen freundliche Überlassung wir der Fa. Schimmel & Co., speziell Hrn. Prof. Dr. Wienhaus, herzlich danken, lieferten uns bei der Ozonisierung 3.5 g rohe, aber schon ziemlich einer Geronensäure, die bei der Fraktionierung als Hauptfraktion 1.5 g reine Geron-

⁷⁾ Aceton liefert mit dem Reagens ebenfalls eine solche Fällung, so daß man daraus noch nicht auf eine Cycloform des Keto-aldehyds schließen kann; vergl. Baeyer u. Villiger, B. 35, 1201 [1902].

säure vom Sdp.₂ 132°. gab. Vorlauf (128—130°) und Nachlauf (132—140°) bestanden auch der Hauptsache nach aus Geronsäure.

2. Neutralöl: Das in Äther lösliche, neutrale Öl mit jonon-ähnlichem Geruch war der Menge nach fast ebensoviel wie die Geronsäure, entspr. 9.7% des Kohlenstoffskeletts des Carotins. Bei der Destillation verharzte leider ein großer Teil. 0.37 g gingen unter 1 mm Druck bei 130—132° über. Das Öl zeigte ein Molekulargewicht von 213 und die Zusammensetzung C 68.67, H 8.84. Beides würde auf Formel II, C₁₂H₁₈O₃, stimmen.

3. Die ausgedampfte, ausgeätherte Flüssigkeit lieferte das Glyoxal-*p*-nitroosazon (s. oben).

C. Zusammenstellung

der Ausbeuten an den vergleichbaren Spaltstücken aus Carotin und β-Jonon, berechnet in Prozenten des Kohlenstoffskeletts. Folgerungen.

Carotin (nach Versuch I)			β-Jonon (nach Versuch I)		
Roh-ausbeute	Rein-ausbeute	flüchtig mit Wasser- dampf	Roh-ausbeute	Rein-ausbeute	
7.92	1.7, Sdp. ₂ 56° 2.64, Sdp. ₁ 104°	} nicht flüchtig mit Wasser- dampf	15	10.6, Sdp. ₁ 48—53° 2.6, Sdp. ₁ 85—90°	
9.92 Roh-geronsäure	4.29 Geronsäure, destill.			15.5 Roh-geronsäure	Geronsäure (2 mm)
9.69 Neutralöl, bei d. Destillat. stark verharzt.	3.43 Neutralöl, Sdp. ₁ 130—132°	}	6.8 Neutralöl	3.12 Vorlauf 130—132° 6.6 Hauptfrakt. 132° 1.9 Nachlauf —140°	
27.53	12.06			37.3	24.86

Für die vergleichbaren höheren Spaltstücke⁸⁾ kann man wohl annehmen, daß beim Carotin nur die endständige Jonon-Gruppierung und nicht die mittlere konjugierte Kette in Frage kommt. Je nachdem, ob das Jonon-Skelett 1- oder 2-mal im Molekül vorkommt, muß man 13 oder 16 C-Atome in die Rechnung einstellen und mit dem vergleichen, was Jonon an solchen Spaltstücken geliefert hat. Wollen wir mit Karrer 2 Jonon-Reste annehmen, so wäre aus Carotin $26/40 = 65\%$ derjenigen Ausbeute zu erwarten, die Jonon selbst liefert, vorausgesetzt, daß die Spaltung gleichartig verläuft. Wäre nur 1 Jonon-Kern vorhanden, so wäre eine Ausbeute von 32.5% zu erwarten. Unsere Rein-ausbeute ist 48.1% derjenigen aus β-Jonon, liegt also bedeutend über dem Wert für einen Jonon-Kern. Dabei ist zu berücksichtigen, daß unser Carotin-Versuch mit 10 g, der Jonon-Versuch mit 17.5 g angesetzt ist, daß also im ersteren Fall bei den kleineren Mengen ein größerer Anteil der Ausbeute beim Fraktionieren verloren worden ist⁹⁾. Freilich läßt sich heute noch nicht völlig ausschließen, daß Teile der isolierten Fraktionen vielleicht doch von einem anderen Ringsystem, vielleicht auch von Kondensationen des Glyoxal- oder der Methyl-glyoxal- mit Geronaldehyd herrühren

⁸⁾ Die Essigsäure, die in über 20% des Kohlenstoffskeletts von Karrer u. Helfenstein isoliert ist, bleibt hier außer Betracht. Sie stammt der Hauptsache nach aus dem Kettenteil des Carotin-Moleküls.

⁹⁾ Es kommt hinzu, daß die Geronaldehyd-Ausbeuten nicht streng vergleichbar sind, da beim Jonon von vornherein die Vorlage schärfer gekühlt worden ist.

könnten. Aber auch wenn man nur die Geronsäure-Ausbeute betrachtet, so beträgt die Roh-ausbeute beim Carotin 64% derjenigen beim β -Ionon, die Rein-ausbeute sinkt dann, u. a. auch wegen Verharzungs-Verlusten allerdings auf 37%, liegt damit aber immer noch über der Zahl 32.5%, die sich für einen Jonon-Kern berechnet. So sehen wir in den Resultaten unseres Ozon-Abbaus die stärkste Stütze der von Karrer, Helfenstein, Wehrli und We. tstein entwickelten Carotin-Formel mit zwei endständigen β -Jonon-Resten.

D. Carotin und Sauerstoff.

Carotin reagiert in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung beim Schütteln mit Sauerstoff unter lebhafter Absorption des Gases. Nach dem Abdampfen der fast entfärbten Lösung hinterblieb ein halbfestes Oxydationsprodukt, aus dem sich mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure ein amorpher, braunroter Niederschlag erhalten ließ. Dieser wurde im Soxhlet-Apparat zuerst mit Alkohol extrahiert, der Rest im gleichen Apparat aus Aceton umkrystallisiert. Es wurde in geringer Menge das *p*-Nitrophenyl-ozazon des Glyoxals erhalten. Der alkohol-lösliche Teil des Nitrophenyl-hydrazon-Gemisches gab beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure denselben jonon-ähnlichen Geruch, den das mit Ozon erhaltene Spaltstück vom Sdp._{1.5} 104° zeigte. Aus dem Versuch geht hervor, daß auch Luft-Sauerstoff die Carotin-Kette weitgehend zerschlägt. Daß ein veilchen-ähnlicher Geruch bei der Luft-Oxydation des Carotins auftritt, ist bereits mehreren früheren Beobachtern¹⁰⁾ aufgefallen.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir aufrichtig für ihre Unterstützung, die diese Arbeit ermöglicht hat, Hrn. Dr. A. Rieche für die Ausführung zahlreicher Mikro-analysen. Auch Rieches Mikro-Apparat für die Molekulargewichts-Bestimmung durch Siedepunkts-Erhöhung war uns sehr nützlich¹¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Ozonisierung von Carotin.

Versuch I: Spaltung des Ozonids durch warmes Wasser. 9.4 g Carotin (Schmp. 175°) wurden in 500 ccm reinstem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bis zu Brom-Beständigkeit bei 0° mit 1.5-proz. Ozon ozonisiert. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde im Vakuum abgedampft und nahm dabei die flüchtigen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure) mit. Wahrscheinlich sind hieran trotz der gekühlten Vorlage namhafte Verluste entstanden, da der Tetrachlorkohlenstoff zur Neutralisation nur 75.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbrauchte. Die eingedampfte Lösung reduzierte Silbernitrat-Lösung, auch lieferte das Salz die Kakodylreaktion. Auf eine quantitative Erfassung der flüchtigen Säuren wurde verzichtet. Das hinterbleibende Ozonid wurde mit $\frac{1}{2}$ l Wasser am Wasserbade mit Rückflußkühler (Glasschliff) zur Spaltung 2 Stdn. erhitzt. Nachher wurden unter gewöhnlichem Druck durch Wasserdampf-Destillation in 4–5 Stdn. die flüchtigen Anteile übergetrieben.

A. Die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile: Das Wasserdampf-Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit Kochsalz ausge-

¹⁰⁾ vergl. z. B. Escher, Dissertat., Zürich 1909, S. 73.

¹¹⁾ B. 59, 2181 [1926] u. Chem.-Ztg. 52, 923 [1928].

salzen. Die Äther-Lösung (ca. 400 ccm) wurde mit 100 ccm 20-proz. Soda-Lösung zur Entfernung saurer Bestandteile 2-mal durchgeschüttelt. Schon beim 2. Mal ging keine Farbe mehr in den Äther. Die angesäuerte und ausgeätherte Soda-Lösung hinterließ nach dem Eindampfen fast nichts, auch keine Essigsäure. Die Äther-Lösung der neutralen Substanzen wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und lieferte nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Absaugen des Äthers bei 11 mm 0.96 g Rohöl, das unter 3 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen wurde. Der verwendete Claisen-Kolben besaß vor der Abzweigung noch eine Fraktionierkugel.

1. Fraktion: Das Thermometer stieg rasch von 50° auf 56°, wo es dann konstant blieb. 0.21 g einer ziemlich leicht beweglichen Flüssigkeit gingen über, die nach der Destillation vollkommen farblos war, allmählich aber gelblich wurde. Der Geruch ist nicht unangenehm, ziemlich scharf, entfernt an Campher, sowie auch an Pfefferminz erinnernd. In Wasser ist die Substanz schwer löslich, Fehlingsche Lösung reduziert sie in der Wärme langsam. Die Reaktion der Substanz war nach einigen Tagen, wahrscheinlich durch Luft-Oxydation, schwach sauer. Mit Ferrocyankwasserstoffsäure gibt der Körper sofort eine weiße Fällung, in der bald mikro-kristalline doppelbrechende Nadelchen in großer Zahl erscheinen. 0.1 g Substanz wurde in 2 ccm Eisessig mit 2 ccm 10-proz. Hydroperoxyd 6 Stdn. am Wasserbade erwärmt (Rückfluß). Aus der Reaktionslösung ließ sich kryst. Semicarbazon der Geronsäure (30 mg, Schmp. 162° aus Essigester) isolieren. Mischprobe 162°.

4.179, 6.311 mg Sbst.: 10.383, 15.695 mg CO₂, 3.645, 5.465 mg H₂O. — 0.0226 g Sbst. in 4 ccm Aceton: Sdp.-Erhöh. 0.075°. Es wurde der Mikro-bestimmungs-Apparat von A. Rieche benützt, bei dem das Lösungsmittel mit einer geeichten Pipette zugegeben wird. Die Substanz wurde in einem kleinen Gläschen eingeworfen.

C₉H₁₆O₂ (Geronaldehyd). Ber. C 69.17, H 10.31, Mol.-Gew. 156.1.
Gef. „ 67.78, 67.85, „ 9.76, 9.69, „ 161.6.

2. Fraktion: Zwischenfraktion 56—104°, Ausbeute 0.093 g.

3. Fraktion: Sdp._{<1} 104°, Ausbeute 0.22 g. Verharzter Rückstand 0.215 g im Kolben. Die Fraktion stellt ein zähes gelbes Öl dar, das Permanganat und Soda, sowie Brom entfärbt und besonders in der Verdünnung jonon-ähnlich riecht. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme langsam entfärbt.

3.897 mg Sbst.: 10.138 mg CO₂, 3.130 mg H₂O. — Gef. C 70.95, H 8.99.

0.0251, 0.0234 g Sbst. in 4 ccm Aceton: Δt = 0.072°, 0.068°.

Molgew. gef. 187.0, 184.6.

B. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile: Die ausgedampfte Lösung wird samt dem obenschwimmenden Öl abgegossen, das am Boden haftende Harz mit Wasser nachgewaschen, dann in Aceton aufgenommen, verdunstet und im Vakuum getrocknet: 1.68 g. Das in der wäßrigen Lösung schwimmende Öl wird in Äther aufgenommen, mit Soda-Lösung zur Abtrennung der Geronsäure durchgeschüttelt, der Äther getrocknet und verdampft, wobei 1.185 g neutrales Öl hinterbleiben.

1. Neutrales Öl. Bei der Fraktionierung ging vor 130° nur ein geringer Vorlauf (0.05 g) über, die Hauptmasse destillierte unter 1 mm Druck bei 130—132° (Ölbad 180°) aus dem Claisen-Kolben über. Ausbeute 0.37 g, sehr reichliche Harzbildung im Kolben (0.7 g). Das Öl reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Starker, jonon-ähnlicher Geruch, gelbe Farbe, hohe Viscosität. Das Öl ähnelt in Geruch und Zusammensetzung sehr dem Öl

vom Sdp._{1,5} 116° (Hauptfraktion 3 der wasserdampf-flüchtigen Anteile Versuch II), sodaß auch hier die Formel II in Frage kommt. Die Unstimmigkeit wegen des Siedepunktes hat sich wegen der geringen Substanzmengen noch nicht aufklären lassen.

6.341 mg Sbst.: 15.988 mg CO₂, 5.010 mg H₂O. — 0.0270 g Sbst. in 4 ccm Aceton: $\Delta t = 0.068^{\circ}$.

C₁₃H₁₈O₈. Ber. C 68.56, H 8.65, Mol.-Gew. 210.2.
Gef. „ 68.76, „ 8.84, „ 213.0.

Ein in 50-proz. Essigsäure dargestelltes Bis-nitrophenyl-hydrazone zeigte als Rohprodukt folgende Werte:

C₂₄H₂₈O₈N₈. Ber. C 59.97, H 5.87, N 17.50. Gef. C 59.27, H 6.37, N 16.89.

2. Geronsäure. Die obige Soda-Lösung lieferte nach dem Ansäuern, Ausäthern, Trocknen und Verdampfen des Äthers 1.34 g äther-freies, rot-braunes Rohöl. Die Destillation ergab ohne Vorlauf eine Rein-ausbeute von 0.58 g, die bei 132°/2 mm (Ölbad 170°) konstant im Claisen-Kolben übergingen. Im Kolben hinterblieb 0.5 g Harz.

4.894 mg Sbst.: 11.173 mg CO₂, 4.141 mg H₂O. — 0.0161 g Sbst. in 4 ccm Aceton: $\Delta t = 0.052^{\circ}$.

C₉H₁₄O₃ (Geronsäure). Ber. C 62.75, H 9.37, Mol.-Gew. 172.1.
Gef. „ 62.26, „ 9.47, „ 166.1.

0.1436 g Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten 7.96 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Äquiv. 180.3.

Das durch Eindampfen isolierte Natriumsalz wog 0.1594 g, ber. 0.162 auf geronsaures Natrium. Dieses Natriumsalz wurde in das Semicarbazon der Geronsäure übergeführt und zu diesem Zweck in 2 ccm Wasser gelöst. Dazu kam eine Lösung von 0.1 g Semicarbazid-Chlorhydrat in so viel 20-proz. Soda-Lösung, daß die Reaktion alkalisch war. Die Mischung blieb 12 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen und wurde dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der teigige Niederschlag wurde abgesaugt; er zeigte nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmp. 161°, nach nochmaligem 164° (unkorr.)¹³⁾. Spindelförmige, derbe Krystalle, vollkommen farblos, in Methanol ziemlich leicht löslich, weshalb zur Abscheidung mit Kältemischung gekühlt wurde. Das Semicarbazon zeigte bei der Mischprobe mit solchem aus β -Jonon keine Depression.

3. Glyoxal. Die ausgeätherte, ausgedampfte Rückstands-Lösung wurde auf Methyl-glyoxal und Glyoxal geprüft. Von den 1100 ccm wurden 2-mal je 100-ccm-Parallelbestimmungen zunächst mit 100 ccm Eisessig versetzt und dann ein großer Überschuß von *p*-Nitrophenyl-hydrazin (je 1 g) zugegeben, das in 30–40 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst war. Die Ausbeuten an Nitrophenyl-osazon des Glyoxals waren 0.309 bzw. 0.304 g, was, auf die Gesamtmenge umgerechnet, 3.71 g rohen Osazons, entspr. 0.595 g Glyoxal, ergibt. Aus Aceton krystallisiert das Osazon in carmoisinroten Nadeln vom Schmp. 310°, die in alkohol. Kali mit blauer Farbe löslich sind. Die Analyse dieser Substanz wurde beim Versuch II und beim Sauerstoff-Versuch durchgeführt.

Versuch II: Spaltung des Carotin-ozonids durch katalytische Hydrierung. Dieser Versuch wurde vor dem Versuch I durchgeführt, steht aber hier an zweiter Stelle, weil die Aufarbeitung insofern weniger vorteilhaft war, als erst die einzelnen Fraktionen mit Soda behandelt wurden. 12.1 g Carotin (Schmp. 174°) wurden in 680 ccm reinsten Tetrachlorkohlenstoffs gelöst und bei 0° bis zur Brom-Beständigkeit mit 4-proz. Ozon ozonisiert, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Das Lösungsmittel wurde bei Zimmer-Temperatur

¹³⁾ Aus Essigester 162°. Ein in Essigester unlöslicher Anteil, der auf Isogeron-säure deutet hätte, war nicht vorhanden.

im Vakuum abgedampft, das Ozonid in Eisessig gelöst und nach Zugabe von 3 g Platin-Tierkohle so lange hydriert, bis mit Titan-schwefelsäure kein Peroxyd mehr nachzuweisen war (ca. 2 Tage). Der Eisessig wurde bei 30° im Vakuum abdestilliert, wobei ein dunkelbraunes, zähes Öl zurückblieb, das sich bei 70° und 2 mm Druck nicht destillieren ließ. Um keine Zersetzungen herbeizuführen, wurde nicht höher erhitzt, sondern das Öl einer Wasserdampf-Destillation (ca. 10 Stdn.) unterworfen. Hier sei noch bemerkt, daß wir in einem Falle, ähnlich wie Escher¹³⁾, eine Verpuffung des Carotin-ozonids beobachtet haben. Es empfiehlt sich daher, keine zu großen Mengen Ozonid einzudampfen und die Temperatur von 0° dabei nicht zu überschreiten, vielleicht auch Belichtung zu vermeiden. Das Carotin-ozonid scheidet sich in der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zum Teil sehr bald fest aus, hinterbleibt aber nach dem Absaugen des Lösungsmittels als halbfeste Masse.

A. Die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile: 1. Das Wasserdampf-Destillat wurde ausgeäthert und das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Bei 1.5 mm gingen bis 107° im ganzen 1.05 g eines dunkelbraunen Öles über, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde.

1. Fraktion: Bei 85°/3.5 mm (Ölbad 135°) gingen aus dem Claisen-Kolben 0.145 g gelbes Öl über, das Permanganat entfärbte, Fehlingsche Lösung reduzierte und saure Reaktion zeigte. Der Geruch erinnerte entfernt an Campher und Pfefferminz.

4.049 mg Subst.: 10.234 mg CO₂, 3.530 mg H₂O.

C₉H₁₆O₂ (Geronaldehyd). Ber. C 69.17, H 10.31. Gef. C 68.95, H 9.76.

2. Fraktion: Bei 95–110°/3.5 mm (Ölbad 140°) gingen 0.085 g eines gelben Öles über, das eine Zwischenfraktion darstellt.

3. Hauptfraktion: Bei 110°/3.5 mm (Ölbad 145°) gingen 0.64 g eines braunen Öles über, das leichter als Wasser und damit nicht mischbar war (C 69.75, H 9.29). Das Öl entfärbt Permanganat und Brom und reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme sehr langsam. Zur Befreiung vom sauren Bestandteil wurde es mit Soda-Lösung durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen und nochmals im Vakuum destilliert. Bei 116°/1.5 mm (Ölbad 150°) gingen 0.18 g eines gelben, neutralen, zähflüssigen, jonon-ähnlich riechenden Öles über. Es wurden 3 Mikroanalysen ausgeführt, die erste sofort, die zweite nach einigen Tagen und die dritte nach einigen Wochen. Trotz Aufbewahrung im Kohlensäure-Exsiccator war der Kohlenstoff-Gehalt merklich zurückgegangen.

4.091 mg Subst.: 10.578 mg CO₂, 3.460 mg H₂O. — 4.945 mg Subst.: 12.589 mg CO₂, 3.960 mg H₂O. — 5.439 mg Subst.: 13.636 mg CO₂, 4.390 mg H₂O.

Gef. C 70.55, 69.43, 68.40, H 9.46, 8.96, 9.03.

β-Jonon siedet bei 110°/5 mm und enthält 81.2% Kohlenstoff. Ein Triketon C₁₃H₂₀O₃ würde C 69.59 und H 8.99 verlangen.

2. Glyoxal. Aus dem ausgeätherten Wasserdampf-Destillat konnten mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin 0.614 g des *p*-Nitrophenyl-osazons des Glyoxals isoliert werden. Aus Aceton: carmoisinrote Nadeln vom Schmp. 310°; s. auch B 2).

¹³⁾ a. a. O.

B. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile: 1. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde mit Äther ausgeschüttelt und lieferte nach dem Abdampfen des getrockneten Äthers ein dunkelbraunes Öl, das bei 129⁰/2 mm (Ölbad 170⁰) übergang. Ausbeute 0.59 g. Da das Öl noch Spuren neutraler Stoffe enthielt, wurde es zur Reinigung in verd. Soda-Lösung gelöst, die filtrierte Lösung angesäuert, ausgeäthert und das hinterbleibende Öl nochmals destilliert. Bei 132⁰/3 mm (Ölbad 160⁰) gingen 0.19 g Geronsäure über. Das Öl reagiert stark sauer, entfärbt Brom und Permanganat und gibt die Jodoform-Reaktion. Der Siedepunkt ist der gleiche wie jener der Geronsäure aus β -Jonon. Geronsäures Calcium lieferte beim Erhitzen mit Calciumformiat ein leicht bewegliches, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl, dessen scharfer Geruch sehr an Geronaldehyd erinnerte, und das auch die gleiche Fällung mit Ferrocyanwasserstoffsäure gab.

3.506 mg Sbst.: 8.074 mg CO₂, 2.880 mg H₂O.

C₉H₁₄O₃ (Geronsäure). Ber. C 62.75, H 9.37. Gef. C 62.81, H 9.19.

2. Glyoxal: Der mit Äther durchgeschüttelte Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde in stark essigsaurer Lösung mit *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt. Die Roh-Ausbeute an *p*-Nitrophenyl-osazon des Glyoxals betrug 1.1 g, die im Soxhlet-Apparat zuerst mit Alkohol extrahiert und dann aus Aceton am Soxhlet-Apparat umkrystallisiert wurden. Rote Nadeln, Schmp. 310⁰, in alkohol. Kali mit blauer Farbe löslich.

6.068 mg Sbst.: 11.512 mg CO₂, 2.249 mg H₂O. — 4.164 mg Sbst.: 0.921 ccm N (20.5⁰, 739 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₆. Ber. C 51.22, H 3.66, N 25.61. Gef. C 51.73, H 4.15, N 25.02.

Versuch III: Carotin und Sauerstoff. 0.5 g Carotin vom Schmp. 172⁰ wurden in 50 ccm reinstem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, 7 Tage in der Schüttelbirne mit Sauerstoff geschüttelt und das halbste Oxydationsprodukt (0.6 g) durch Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert. Die farblose Substanz wurde in 3 ccm Eisessig gelöst, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, filtriert und eine 5-proz. Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in 50-proz. Essigsäure zugesetzt. Es bildete sich ein amorpher Niederschlag von der Farbe des Antimonsulfids (0.5 g), der mit alkohol. Natronlauge eine tiefviolette Färbung gab. Er wurde zunächst mit 50-proz. Essigsäure, dann mit Wasser ausgewaschen, schließlich im Soxhlet-Apparat solange mit Alkohol extrahiert, bis das Lösungsmittel gelb abließ. Dann wurde — immer noch im Soxhlet-Apparat — aus Aceton umgelöst. Es wurden nur 40 mg Osazon des Glyoxals vom Schmp. 310⁰ erhalten, da ein großer Teil mit den Beimengungen in den Alkohol ging. Der Alkohol enthält vorwiegend jene Nitrophenylhydrazone der höheren Spaltstücke des Carotins, die sich in alkohl. Kali mit roter Farbe lösen.

Mikroanalysen des Osazons vom Schmp. 310⁰. 5.268 mg Sbst.: 9.890 mg CO₂, 1.959 mg H₂O. — 4.686 mg Sbst.: 8.870 mg CO₂, 1.800 mg H₂O. — 4.078 mg Sbst.: 0.895 ccm N (20⁰, 745 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₆. Ber. C 51.22, H 3.66, N 25.61.
Gef. „ 51.22, 51.63, „ 4.16, 4.13, „ 25.61.

Die Ozonisierung von β -Jonon.

Versuch I: Spaltung des Ozonids durch warmes Wasser. 17.5 g β -Jonon wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0⁰ 32 Stdn.

mit 1.5-proz. Ozon behandelt, bis die Brom-Beständigkeit erreicht war. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Hochvakuum bei 0° hinterblieben 25.7 g Ozonid. Sie wurden in etwa 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß 2 Stdn. erwärmt, dann der Wasserdampf-Destillation (2 Stdn.) unterworfen. Destillat und Rückstand wurden mit frisch destilliertem Äther ausgeschüttelt und wie folgt weiter verarbeitet.

A. Die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile: Die Äther-Lösung des Destillats wurde mit 20-proz. Soda-Lösung ausgeschüttelt, um etwa vorhandene Säure zu entfernen, dann über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert, zum Schluß unter gelindem Anwärmen im Vakuum. Das Rohöl (3.02 g) wurde der Fraktionierung unter 1 mm Druck im Claisen-Kolben unterworfen.

Fraktion I: Bei 48—53° gingen 2.143 g Substanz über, die sofort nochmals destilliert wurden (1 mm). a) Bei 48° gingen 0.740 g der Fraktion a über, die äußerlich von der nächsten Fraktion kaum zu unterscheiden war, jedoch höhere Kohlenstoffwerte als diese lieferte.

5.231, 3.731 mg Sbst.: 13.870, 9.815 mg CO₂, 4.417, 3.555 mg H₂O. — Gef. C 72.32, 71.77, H 10.60; die andere Wasserstoff-Bestimmung verunglückte.

b) Bei 48—50° gingen 0.808 g eines ziemlich leicht beweglichen, farblosen Öles über, das bei der Mikro-analyse und Molekulargewichts-Bestimmung auf Geronaldehyd stimmende Zahlen ab.

5.211, 4.740 mg Sbst.: 13.322, 12.035 mg CO₂, 4.710, 4.310 mg H₂O. — Siedepunkts-Bestimmung im Riecheschen Mikro-apparat: 0.0266, 0.0237 g Sbst. in 4 ccm Aceton: $\Delta t = 0.101^\circ, 0.084^\circ$.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.17, H 10.31, Mol.-Gew. 156.1.
Gef. „ 69.72, 69.27, „ 10.12, 10.17, „ 141.3, 151.3.

Die Fraktion stellt ein farbloses Öl dar, das scharf riecht und sowohl an Campher, wie in der Verdünnung auch an Pfefferminz erinnert. Es reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen im Wasserbade kräftig. Auch ammoniakalische Silber-Lösung wird beim Kochen allmählich schwarz gefärbt. Permanganat und Brom werden entfärbt, letzteres sehr langsam. In Wasser ist das Öl schwerlöslich, aussalzbar, in den üblichen Solvenzien löst es sich leicht. Bisulfit-Lösung löst auch beim Kochen nicht auf. Fuchsin-schweflige Säure gibt zunächst keine Färbung, nach 1/2 Stde. tritt schwache Rotfärbung auf, die sich mit der Zeit noch etwas verstärkt. Mit Semicarbazid-Chlorhydrat, sowie mit Hydrazin-Hydrat war in der Kälte keine Umsetzung zu bemerken, auch verlief die Jodoform-Probe merkwürdigerweise negativ. In 50-proz. Essigsäure entsteht beim Erwärmen mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin ein rotbrauner, zunächst schmieriger Niederschlag, der allmählich fest wird und in alkohol. Kali rote Lösungsfarbe zeigt. Mit alkohol. Eisenchlorid gibt das Öl eine braunrote Färbung. Mit Goldchlorid-Chlorwasserstoffsäure gibt das Öl keine Fällung, wohl dagegen mit Ferrocyanwasserstoffsäure mikro-krystalline, farblose Nadeln. Die Verbindung zeigt schwach saure Reaktion, vielleicht durch Autoxydation zu der betreffenden Säure, worauf die schwache Gelbfärbung von angesäuerter Jodkalium-Lösung hindeutet. Über die Oxydation zu Geronsäure vergl. Carotin-Versuch I A, 1. Fraktion.

Fraktion II: Bei 85—90°/1 mm gingen 0.537 g eines Öles über, das wahrscheinlich eine Zwischenfraktion darstellt. Es riecht bereits jonon-

ähnlich, wie die entsprechende Hauptfraktion III bei Carotin-Versuch II, andererseits gibt die Fraktion noch die Ferrocyanwasserstoff-Reaktion der Fraktion I. Näher untersucht ist die Substanz noch nicht.

B. Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen Anteile: Nach Abgießen von 1.5 g Harz wird die ausgedampfte Lösung ausgeäthert und durch Durchschütteln mit Soda-Lösung in eine neutrale und eine saure Fraktion geteilt. Das Neutralöl (1 g) war außerordentlich zähflüssig und wurde noch nicht destilliert. Aus der Soda-Lösung wurde durch Ansäuern und Ausäthern rohe Geronsäure (3.5 g) gewonnen, die bei 2 mm fraktioniert wurde: 1. Vorlauf 128–130°: 0.715 g; 2. Hauptfraktion 132°: 1.5 g; 3. Nachlauf bis 140: 0.25 g.

Die Äquivalent-Bestimmung der Hauptfraktion fand durch Titration in alkohol. Lösung statt. 0.2510 g Subst. verbrauchten 14.34 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, was einem Äquiv.-Gew. von 175.0 (ber. 172.1) entspricht. Das durch Eindampfen isolierte Salz wog 0.280 g (ber. 0.283).

Das Semicarbazon schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 164° und zeigte keine Depression in Mischung mit dem Semicarbazon aus der Geronsäure des Carotin-Versuchs.

Die ausgeätherte wäßrige Flüssigkeit gab mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin 0.549 g *p*-Nitrophenyl-osazon des Glyoxals, was 0.097 g Glyoxal entspricht.

II. Versuch: Spaltung des Ozonids durch katalytische Hydrierung: 9 g β -Jonon (Sdp._s 110°) wurden in 40 ccm reinstem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bis zur Brom-Beständigkeit ozonisiert. Nach Zugabe von 1 g Platin-Tierkohle wurde im gleichen Lösungsmittel hydriert, dann nach Filtration vom Platin im Vakuum das Lösungsmittel verdunstet und das zurückbleibende Öl mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und das nach Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl destilliert.

Die Analyse entsprach nicht der Hauptfraktion III des Carotin-Versuchs, sondern lieferte viel niedrigere Kohlenstoffwerte. 3.234 mg Subst.: 7.512 mg CO₂, 2.538 mg H₂O. Gef. C 63.37, H 8.78. — Die Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Accton ergab um 190 liegende Werte.

1. Fraktion (75°/3 mm): 0.3 g; 2. Fraktion (110°/3 mm): 0.2 g; 3. Fraktion (118°/1 mm): 0.2 g. Fraktion 2 und 3 zeigten starken, jonon-ähnlichen Geruch, ähnlich wie die Hauptfraktion III beim zweiten Carotin-Versuch. Sie wurden nach Durchschütteln mit Soda nochmals destilliert. Es gingen 0.2 g bei 97–98°/1 mm über.

Das Öl reagierte neutral, entfärbte Brom und Permanganat und reduzierte in der Wärme langsam Fehlingsche Lösung.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation lieferte nach dem Ausäthern und Abdampfen 0.88 g rohe Geronsäure, die unter 2 mm Druck bei 133–135° destillierte.