

einbasischer Säuren die Wasser-Löslichkeit durch  $\text{NH}_3$  entweder erhöht oder nur schwach erniedrigt wird. Das Hydroxyl-Ion reiht sich also hier, seinem chemischen Verhalten nach, mit unter die zweiwertigen Anionen ein!

Damit steht im Einklang: 1) die Tatsache, daß das OH-Ion ebenso wie die Anionen der zweibasischen Säuren stark hydrophil ist, 2) die Erscheinung, daß die Alkalihydroxyde auf positiv geladene Kolloide auffallend stark flockend wirken, und 3) die relativ geringe Löslichkeit des Bariumhydroxyds, im Sinne der Regel<sup>6)</sup>, daß die Bariumsalze einbasischer Anionen im allgemeinen (in Wasser) leicht-, die der mehrbasischen hingegen schwer- oder unlöslich sind.

---

## 162. Rudolf Pummerer, Martin Dally und Siegmund Reissinger: Über die Kondensation von Chinon mit Kresolen und mit Veratrol.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Greifswald u. Erlangen.]  
(Eingegangen am 11. April 1933.)

### I. Chinon und Kresole (mit M. Dally).

Beim 2.5-Di-*p*-tolyl- und 2.5-Di-phenetyl-chinon<sup>1)</sup> wurden je eine gelbe und eine rote Form beobachtet, die sich beliebig ineinander überführen lassen. Der Wunsch, diese Erscheinungen auch an anderen Diaryl-chinonen näher studieren zu können, hat uns veranlaßt, weitere Kondensationsprodukte aus Chinon und Phenolen darzustellen. Wir haben aber leider keinen neuen Fall der oben genannten Art angetroffen. Mit Rücksicht auf den Aufbau von Diaryl-chinonen im Pflanzenreich, speziell in den Pilz-Farbstoffen — vergl. die Arbeiten von F. Kögl und Schülern — teilen wir aber doch unsere mit den Kresolen gewonnenen Ergebnisse mit. Da zahlreiche Phenole und auch Hydrochinon im Pflanzenreich nachgewiesen sind und die Kondensation von Chinon mit Phenolen manchmal schon mit verd. wäßriger Säure gelingt — vergl. Resorcin<sup>2)</sup> und auch die Purpurogallin-Bildung<sup>3)</sup> —, halten wir es für wahrscheinlich, daß unsere Reaktion auch im Pflanzenreich gelegentlich vor sich geht, womit andere Wege der Bildung für die Diaryl-chinone nicht ausgeschlossen sein sollen.

Die Reaktionsweise der Kresole gegenüber Chinon ist analog der des Phenols. Besonders leicht reagiert *o*-Kresol unter Bildung von 2.5-Di-*o*-kresyl-hydrochinon bzw. -chinon (I), welch letzteres mittels Eisenchlorids aus dem rohen Hydrochinon erhalten wurde. Hier wie bei den anderen Kresolen treten mit Aluminiumchlorid leicht unangenehme Schmierer auf, die die Aufarbeitung erschweren. Die Schwierigkeiten lassen sich vermindern

---

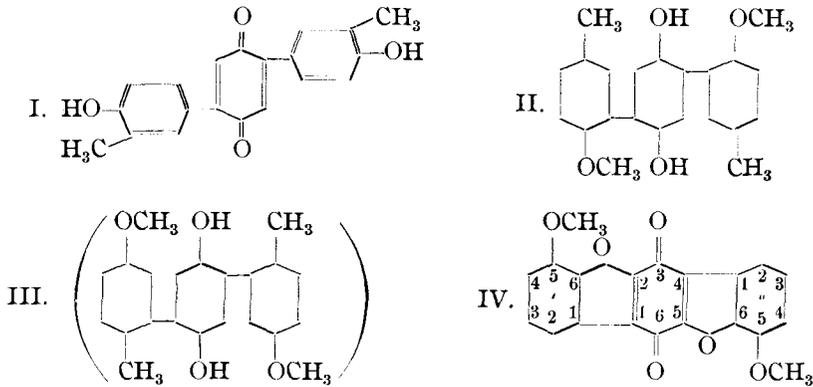
<sup>6)</sup> E. Weitz u. H. Stamm, B. **61**, 1148 [1928].

<sup>1)</sup> R. Pummerer u. E. Prell, B. **55**, 3105 [1922].

<sup>2)</sup> R. Pummerer u. H. Fiedler, B. **60**, 1439 [1927].

<sup>3)</sup> R. Willstätter u. H. Heiss, A. **433**, 17 [1923].

durch vorherige Auflösung des feingepulverten, wasser-freien Chlorids in überschüssigem Kresol, das man mit etwas Schwefelkohlenstoff verdünnt.



Bei guter Kühlung entsteht hier merkwürdigerweise ohne nennenswerte Chlorwasserstoff-Entwicklung eine homogene Lösung, wohl eine Nebenvalenz-Verbindung des Aluminiumchlorids mit dem Kresol, die sich dann mit Chinon umsetzen läßt.

Auffallend im Vergleich zum Phenol-Derivat ist die tiefschwarzbraune Körperfarbe des Di-*o*-kresyl-chinons. Der weinrote Diäthyläther wurde ebenfalls dargestellt, nachdem gerade das Diphenetyl-chinon die rote und gelbe Form besonders gut zeigte.

*m*-Kresol reagiert sehr viel schwerer als *o*-Kresol, ähnelt also dem Xylol, das hier auch in der Reaktionsfähigkeit auffallend stark hinter dem Toluol zurückbleibt. Offenbar hemmt die Methylgruppe die Kondensation in der Nachbarstellung, während dies bei der Hydroxylgruppe (vergl. Resorcin) durchaus nicht der Fall ist. Das Di-*m*-kresyl-chinon ist dem *o*-Derivat in den Eigenschaften sehr ähnlich.

Beim *p*-Kresol ist es noch nicht gelungen, ein einheitliches Kondensationsprodukt zu fassen, wohl dagegen bei seinem Methyläther. Für das Kondensationsprodukt, dessen genaue Untersuchung noch aussteht, kommt vor allem die obige Formel II (evtl. auch III) in Frage.

### Beschreibung der Versuche.

#### a) Di-*o*-kresyl-chinon (I) und seine Derivate.

27 g ( $\frac{1}{4}$  Mol.) *o*-Kresol werden mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt und allmählich unter Eis-Kühlung mit 40 g gepulvertem wasser-freien Aluminiumchlorid versetzt. Dabei löst sich das Aluminiumchlorid fast vollständig auf. Zu dieser Lösung werden im Laufe von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter lebhaftem Rühren, bei Feuchtigkeits-Abschluß 10.8 g Chinon ( $\frac{1}{10}$  Mol.), die in etwa 150 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert sind, in kleinen Portionen hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich allmählich über schmutzig braun und dunkelbraun tief schwarz. Nach  $5\frac{1}{2}$  Stdn. wird die dunkle Masse abgesaugt und auf eine Mischung von Eis und 20-proz. Salzsäure geschüttet. Ein weiteres Behandeln mit Wasserdampf läßt das schmutzig braune Rohprodukt in amorphem Zustande gewinnen (etwa 13 g).

Zur Oxydation wird die noch feuchte Masse in 150 ccm siedendem Eisessig suspendiert und überschüssiges Eisenchlorid in fester Form solange zugegeben, bis der Eisessig eine tiefbraune Farbe angenommen hat. Beim Erkalten scheiden sich dunkle Nadeln ab (etwa 4 g). Eine Reinigung wurde auf 2 Wegen erzielt: 1) Durch fraktioniertes Aufkochen mit etwa 150 ccm Eisessig, der schwer löst, gelangt man zu Eisessig-Lösungen, — etwa 4.—6. Fraktion —, die das Di-*o*-kresyl-chinon fast rein enthalten und mit heißer verd. Essigsäure gefällt werden. Aus Anisol Krystalle, die bei 262—263° sich zu zersetzen beginnen (Sbst. 1). 2) Das Rohprodukt wird zunächst aus Brom-benzol, das heiß mäßig, kalt sehr schwer löst, dann aus Anisol umkrystallisiert und einige Stunden bei Xylolbad-Temperatur im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

0.1093, 0.1056 g Sbst.: 0.3001, 0.2893 g CO<sub>2</sub>, 0.0515, 0.0478 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.98, H 5.04. Gef. C 74.91, 74.74, H 5.27, 5.07.

In den meisten Solvenzien schwer- bis unlöslich. In Benzol vollkommen unlöslich, in Alkohol in der Hitze mäßig löslich — in dicker Schicht mit roter, in dünner Schicht mit gelber Farbe —, in der Kälte schwer, in Essigester heiß ziemlich leicht, kalt mäßig löslich. Konz. Schwefelsäure nimmt mit blautichig grüner Farbe auf, verd. Natronlauge mit tiefblauer Farbe, die nach einigem Stehen über violett in olivgrün umschlägt<sup>4)</sup>.

Das Diacetat des Di-*o*-kresyl-chinons zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, Benzol und Toluol, die heiß mäßig, kalt schwer lösen, den Schmp. 238—239°; gelbe, lange, verfilzte Nadeln.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 71.27, H 5.12. Gef. C 71.41, H 5.12.

Diäthyläther: 10.8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Chinon werden mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 27.2 g ( $\frac{2}{10}$  Mol.) *o*-Kresol-äthyläther verrührt. Zu diesem Gemisch werden im Laufe von 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. etwa 40 g Aluminiumchlorid ( $\frac{3}{10}$  Mol.) unter kräftigem Rühren und Feuchtigkeits-Abschluß bei gewöhnlicher Temperatur hinzugegeben. Bei zu starker Erwärmung ist mit kaltem Wasser zu kühlen. Aufarbeitung und weitere Oxydation wie beim Stammkörper. Zur Reinigung wird der Diäthyläther aus Benzol, das heiß sehr leicht, kalt mäßig löst, dann aus Aceton, und schließlich aus Benzol umkrystallisiert. Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 200°. Eisessig löst heiß leicht mit gelbroter Farbe, kalt schwer, Ligroin heiß mäßig, kalt sehr schwer. Konz. Schwefelsäure löst blautichig grün.

0.1388 g Sbst.: 0.3762 g CO<sub>2</sub>, 0.774 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.56, H 6.43. Gef. C 76.70, H 6.47.

#### b) Di-*m*-kresyl-chinon und seine Derivate.

Hydrochinon: 27 g ( $\frac{1}{4}$  Mol.) *m*-Kresol werden nach Verdünnung mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff mit 40 g ( $\frac{3}{10}$  Mol.) Aluminiumchlorid unter Eiskühlung versetzt, wobei sich das Aluminiumchlorid fast vollständig löst. Zu dieser Lösung wird im Laufe von 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. ein Gemisch von 10.8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) feingepulvertem Chinon mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugegeben. Gute Kühlung und Feuchtigkeits-Abschluß sind erforderlich. Da

<sup>4)</sup> Die anfangs rein blaue Lösungsfarbe ist auch ein Beweis dafür, daß trotz der schwarzbraunen Farbe kein Chinhydrone vorliegt. Das Chinhydrone löst sich schmutzig grün.

sich leicht Schmierer bilden, ist für absolut trocknes Ausgangsmaterial und kräftiges Rühren Sorge zu tragen. Das zugegebene Chinon löst sich zunächst vollständig auf, ohne daß Farbvertiefung den Beginn der Reaktion erkennen ließe. Erst später treten braungefärbte, schmierige Schlieren auf, die sich vielfach auf dem Boden absetzen und das Rühren verhindern. Nach 5 Stdn. wird abgesaugt und in eishaltige 20-proz. Salzsäure geschüttet. Dann leitet man durch dieses Gemisch längere Zeit Wasserdampf, bis kein Kresol mehr übergeht. Nach dem Abkühlen hat sich eine wasser-lösliche, noch schmierige Masse abgesetzt (etwa 12 g).

Nach Ausschütteln mit Äther bleibt von der schmierigen Masse<sup>5)</sup> ein weißer Körper (Di-*m*-kresyl-hydrochinon) als äther-unlöslicher Rückstand übrig (1.5—2 g). Dieser wird zuerst aus Eisessig, dann aus Anisol, die beide heiß mäßig, kalt schwer lösen, umkrystallisiert. Infolge geringer Oxydation ist das so gewonnene Produkt immer etwas rötlich gefärbt, zeigt aber im Mikroskop durchsichtige Krystalle: rautenförmige, mitunter ovale Plättchen, Schmp. 310—313° (unter CO<sub>2</sub>).

0.1321 g Sbst.: 0.3614 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.51, H 5.63. Gef. C 74.63, H 5.99.

Wasser löst das Di-*m*-kresyl-hydrochinon sehr schwer. Brom-benzol nimmt in der Hitze sehr wenig auf, in der Kälte fast gar nichts. In Äther ist es schwer löslich, in Alkohol leicht. Eine Lösung dieses Körpers in verd. Natronlauge nimmt an der Luft vorübergehend schwach blaue Färbung an.

Merkwürdig ist die geringe Oxydierbarkeit dieses Hydrochinons, das dadurch etwas aus der Reihe fällt. Kocht man es in Eisessig-Lösung mit Eisenchlorid auf, so setzt es sich beim Erkalten größtenteils unverändert ab, wie durch Darstellung des Tetraacetylderivats bestätigt worden ist.

Das Tetraacetylderivat des Di-*m*-kresyl-hydrochinons krystallisiert aus Alkohol oder Toluol, die heiß sehr leicht lösen, und schmilzt bei 186—187°.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 68.55, H 5.34. Gef. C 68.58, H 5.52.

Di-*m*-kresyl-chinon: Das gesamte Rohprodukt des beim Hydrochinon angegebenen Versuchs wird in ungefähr 60 ccm Eisessig gelöst und 10—15 g festes Eisenchlorid bei Siedehitze hinzugegeben. Heiß wird von dem weißen, noch unveränderten Di-*m*-kresyl-hydrochinon abfiltriert. Meistens scheidet sich nach längerem Stehen ein Gemisch von Di-*m*-kresyl-hydrochinon und Di-*m*-kresyl-chinon ab, zu deren Trennung man die geringe Löslichkeit des Hydrochinons in Anisol benutzt. Manchmal fallen auch die glänzenden schwarzbraunen Nadeln fast rein in sehr bescheidener Menge aus. Das Produkt wird aus Anisol, das heiß sehr leicht mit orangeroter Farbe, kalt sehr schwer löst, mehrmals umkrystallisiert.

0.0959 g Sbst. (im Vakuum bei Xylolbad-Temperatur getrockn.): 0.2661 g CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O.

Di-*m*-kresyl-chinon + Anisol, C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 75.68, H 5.65.

Di-*m*-kresyl-chinon ohne Anisol, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.98, H 5.04. Gef. C 75.69, H 5.47.

Das Präparat zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem Di-*o*-kresyl-chinon. Der C-Wert liegt etwas hoch, und es fiel uns erst nach Abschluß der Arbeit

<sup>5)</sup> Beim Auskochen der Schmiere mit 75—100 ccm Eisessig gewinnt man stets eine beträchtliche Menge von diesem weißen Körper, der nach dem Erkalten auskrystallisiert.

auf, daß er sehr gut auf Chinon + 1 Anisol stimmt. Es soll noch nachgeprüft werden, ob der Körper Krystall-Anisol enthält. Konz. Schwefelsäure löst blaustichig grün, Natronlauge tiefblau, bald in violett und grün umschlagend. Zwischen 260—270° beginnt das Produkt unter gleichzeitiger Zersetzung zu sintern.

c) Di-*p*-kresylmethyläther-hydrochinon (II)

(bearbeitet von Dr. G. Huppmann).

Ein Gemisch von 10.8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol.) Chinon und 30 g ( $\frac{2\frac{1}{2}}$  Mol.) *p*-Kresolmethyläther, das mit 150 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt ist, wird allmählich unter Feuchtigkeits-Abschluß und Eiskühlung mit 40 g ( $\frac{3}{10}$  Mol.) feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nach 5-stdg. Rühren unter steter Kühlung wird das blaustichig schwarze Reaktionsprodukt abgesaugt und durch Einschütten in Eis und 20-proz. Salzsäure das Aluminiumchlorid in Lösung gebracht, hierauf längere Zeit Wasserdampf eingeleitet. Die Rohausbeute der dunklen Masse, die beim Erkalten fest wird, beträgt 13 g. Sie wird dann mit Eisessig und Zink reduziert, mit Wasser die farblose Leukoverbindung unter gleichzeitigem Einleiten von CO<sub>2</sub> ausgefällt. Das Präparat muß im Exsiccator unter Kohlensäure aufbewahrt werden, da es sich sonst braun färbt. Unter Einleiten von CO<sub>2</sub> wird es hierauf bei 15 mm destilliert, das Destillat aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 138°.

5.562 mg Sbst.: 15.295 mg CO<sub>2</sub>, 3.251 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 75.39, H 6.28. Gef. C 75.00, H 6.54.

II. Chinon und Veratrol (S. Reissinger).

Von Hrn. Dr. P. v. Miller sind zahlreiche Versuche zur Kondensation von Veratrol mit Chinon unternommen worden, wobei Lösungsmittel und Arbeits-Bedingungen ziemlich variiert wurden<sup>6)</sup>. Es ist aber nicht gelungen, das gesuchte Diveratryl-chinon zu erhalten, da die Produkte meist eine teilweise Entmethylierung erlitten hatten und zudem nicht völlig halogen-frei zu erhalten waren. Bei einem etwas veränderten Ansatz ist es uns aber gelungen, wenigstens einen kleinen Teil der entstehenden Kondensationsprodukte in krystallisierter Form zu fassen. Dieses rotbraune, alkali-unlösliche Produkt ist durch hälftige Entmethylierung entstanden, wie die Methoxyl-Bestimmung zeigt. Es leitet sich also eigentlich nicht vom Veratrol ab, sondern ist ein Di-guajacyl-chinon, das außerdem durch 2-malige intramolekulare Dehydrierung vier Wasserstoffatome verloren hat und wahrscheinlich ein doppeltes Benzofuran-System IV darstellt.

Allerdings besteht auch noch eine andere Bildungsmöglichkeit der Furanringe, die sich an die Bildung eines Benzofurans aus Dehydro-*p*-kresol anlehnen würde, aber geringere Wahrscheinlichkeit besitzt<sup>7)</sup>. Aus der Aluminiumchlorid-Komplexverbindung, die Chinon und Veratrol enthält, könnte unter Entmethylierung und Sauerstoffverkettung ein Di-*o*-guajacyl-chinon entstehen, das dann durch Aluminiumchlorid doppelte Kernkondensation zum Benzofuran erleidet. Die Verbindung ist nach der Nomenklatur der

<sup>6)</sup> s. dessen Dissertat., Erlangen 1929, Buchdruckerei Höfer und Limmert.

<sup>7)</sup> Pummerer, Puttfarcken, B. 58, 1811 [1925].

Phenylketten als 5',5''-Dimethoxy-terphenylen-2.6'; 5.6''-dioxyd-3.6-chinon zu bezeichnen. Durch Kochen mit Anilin in Eisessig geht die Verbindung in einen Küpenfarbstoff über, dessen Leukoverbindung zum Unterschied von denen der anderen Diaryl-chinone Baumwolle substantiv anfärbt.

16.1 g Chinon (0.15 Mol.) werden in 200 g Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 26.6 g feingepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt. Dazu läßt man unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit im Laufe einer Stunde eine Lösung von 13.8 g Veratrol (0.1 Mol.) in 50 ccm Schwefelkohlenstoff zutropfen, spült nochmals mit 50 ccm Schwefelkohlenstoff nach und rührt noch weitere 27 Stdn. bei derselben Raum-Temperatur von 15—19°. Dann werden 150 g Eis und 150 ccm Salzsäure (1:1) zugegeben, 2 weitere Stunden gerührt, abgenutscht und mit Wasser gewaschen (Fällung I, Filtrat I). Die Fällung wird im Reaktionskolben mit Wasserdampf behandelt, um Lösungsmittel, Veratrol und Chinon völlig zu vertreiben. Der rote Rückstand wird wie die schwarze Fällung, die das obige Filtrat I nach der gleichen Wasserdampf-Destillation beim Erkalten liefert, aber getrennt davon, zuerst mit kaltem, dann mit je 30 ccm siedendem Aceton ausgezogen, wobei die Hauptmasse der Kondensationsprodukte in Lösung geht, 0.7 bzw. 0.5 g ziegelrote Substanz hinterbleiben. Diese kocht man vereinigt mit 150 ccm Toluol unter Rückfluß aus und filtriert heiß. Es hinterbleiben 0.2 g brauner, mit geringer Menge roter Substanz durchsetzter Rückstand. Ähnlich sieht die Abscheidung aus der erkalten Toluol-Lösung aus, die abfiltriert wird. Vom Filtrat werden 40 ccm abdestilliert, dann läßt man langsam im Wasserbade erkalten und kühlt schließlich im Eisschrank. Die erste Krystallisation besteht aus dunkelroten, schön ausgebildeten Krystallbüscheln (0.3 g). Weniger gut ausgebildete, an der Wand haftende Krystalle werden nicht mitgenommen, sondern wieder in der Mutterlauge heiß gelöst und wieder 30 ccm Toluol abdestilliert, worauf nochmals 0.28 g roter Krystalle beim Erkalten herauskommen. Die erste Portion wurde nochmals aus 30 ccm Toluol umkrystallisiert, die Mutterlauge zum Umkrystallisieren der zweiten Portion verwendet, wodurch im ganzen 0.36 g rote, schräg zur Längsachse auslöschende Prismen, an den Enden teils parallel begrenzt, teils abgerundet, anfielen. Sie waren halogen-frei und zeigten den Schmp. 290° (unkorr.) beim Eintragen in ein auf 280° vorgeheiztes Bad. Die luft-trockne Substanz enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystall-Toluol, das bei 110° und 11—17 mm vertrieben wurde. Ab 245° färben sich die roten Krystalle braun.

0.2415 g Sbst. verloren 0.0263 g. — 5.861 mg Sbst. (ungetrocknet): 15.329 mg CO<sub>2</sub>, 2.255 mg H<sub>2</sub>O. — Mikro-Zeisel-Bestimmung. 5.268 mg Sbst. (ungetr.): 6.630 mg AgJ. — 0.0975 bzw. 0.0784 g Sbst. (getr.): 0.2454 bzw. 0.1986 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 bzw. 0.0211 g H<sub>2</sub>O. Bei den letzteren beiden Bestimmungen blieben 0.5 bzw. 0.4 mg Asche im Schiffchen, die von der angewandten Substanz oben abgezogen sind.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> +  $\frac{1}{2}$ C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 71.53, H 4.09, Gew.-Verlust: 11.6, OCH<sub>3</sub> 15.74  
Gef. „ 71.36, „ 4.30, „ 10.9, „ 16.61

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.95, H 3.47.  
Gef. „ 68.64, 69.08, H 3.73, 3.01.

Ligroin löst kalt nicht, heiß sehr schwer. Auch Aceton, Alkohol, Benzol lösen heiß nur sehr schwer, Eisessig und Toluol etwas leichter. 2 $\frac{1}{2}$ -proz. Natronlauge löst den Körper nicht.

Umsetzung mit Anilin: 0.095 g einer aus der letzten Mutterlauge gewonnenen Substanz wurden in 15 ccm Eisessig heiß gelöst und mit einer Lösung von 0.08 g Anilin in 10 ccm Eisessig versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die rote Lösung färbte sich nach Zusatz des Anilins dunkelbraun. Nach dem Erkalten ließ man mehrere Tage stehen, saugte vom Ausgeschiedenen ab und versetzte mit Wasser. Das Ausgeschiedene war eine schwarze, in allen Lösungsmitteln schwer bis sehr schwer lösliche Substanz und lieferte eine rote Küpe, aus der Baumwolle braungelb und verhältnismäßig waschlecht angefärbt wurde.

### 163. Rudolf Pummerer und Ludwig Rebmann: Über den Ozon-Abbau des Carotins und $\beta$ -Jonons. (IV. Mitteil. über Carotinoide)<sup>1)</sup>.

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

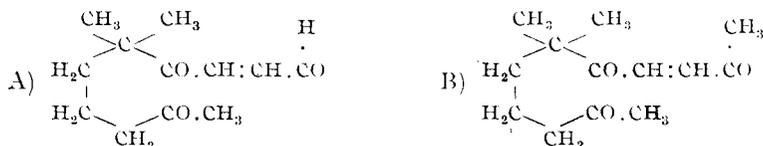
(Eingegangen am 11. April 1933.)

Das Auftreten weiterer Spaltstücke beim Ozon-Abbau des  $\beta$ -Jonons.

Wir haben sowohl aus Carotin wie aus  $\beta$ -Jonon Fraktionen erhalten, deren Analysen und Reaktionen auf Geronaldehyd,  $C_9H_{16}O_2$ , stimmten. Die Substanz ist farblos, reagiert in frisch destilliertem Zustand, wie wir uns bei Wiederholung der Darstellung überzeugten, neutral und nimmt beim Stehen an der Luft Sauerstoff auf, worauf peroxydischer Sauerstoff in der Substanz nachweisbar ist. Wir haben uns nochmals durch mehrtägiges Stehen einer wäßrig-alkohol. Lösung des Aldehyds mit Semicarbazid überzeugt, daß in der Kälte keine Reaktion mit diesem Reagens eintritt, da sich nachher die ölige Substanz wieder mit ihrem charakteristischen, an Campher und Pfefferminz erinnernden Geruch isolieren ließ.

Aus  $\beta$ -Jonon<sup>2)</sup> entsteht mit Ozon aber noch ein anderes Spaltstück von ganz ähnlichem Geruch wie Geronaldehyd, das kohlenstoff-reicher ist

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: R. Pummerer, L. Rebmann u. W. Reindel, B. **64**, 492 [1931]. — In dieser Abhandlung ist leider durch ein Mißverständnis auf S. 495 ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben. Die Formel II soll den Aldehyd  $C_{12}H_{18}O_3$  (A) und nicht das Methylketon  $C_{13}H_{20}O_3$  (B) ausdrücken.



Das Vorhandensein des Aldehyds in der betreffenden Fraktion ist noch nicht durch Darstellung eines Derivats sichergestellt. Die Fraktion fällt durch ihren jonon-ähnlichen Geruch auf, zeigt aber viel geringere Flüchtigkeit mit Wasserdampf und höheren Siedepunkt als Jonon. Die Angabe von Karrer und Helfenstein, *Helv. chim. Acta* **12**, 1142 [1929], daß durch Oxydation von Carotin Jonon entsteht, gründeten diese Autoren nur auf den Geruch. Ein exakter chemischer Beweis dafür steht noch aus. Daß auch das Methylketon sich unter den Abbauprodukten befindet, ist allerdings nicht ausgeschlossen (vergl. S. 499, 5. Zeile von unten). In Mitteil. III ist ferner zu berichtigen: S. 494, 175 mm von oben lies „ziemlich reine“ statt „ziemlich einer“ und S. 495, 125 mm von oben lies „13 oder 26 C-Atome“ statt „13 oder 16 C-Atome“.

<sup>2)</sup> Bei Carotin hat sich diese Fraktion wohl wegen der geringeren verarbeiteten Mengen nicht beobachten lassen.