

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.

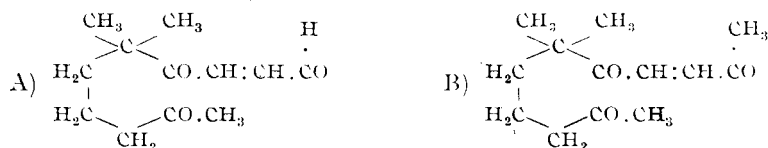
(Eingegangen am 11. April 1933.)

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

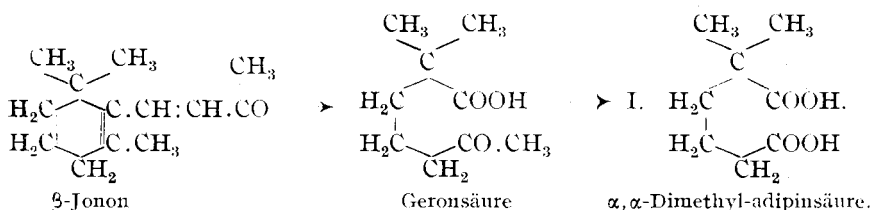
<sup>1)</sup> III. Mitteil.: R. Pummerer, L. Rebmann u. W. Reindel, B. 64, 492 [1931]. — In dieser Abhandlung ist leider durch ein Mißverständnis auf S. 495 ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben. Die Formel II soll den Aldehyd  $C_{12}H_{18}O_3$  (A) und nicht das Methylketon  $C_{13}H_{20}O_3$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

und unter obigen Bedingungen ein Semicarbazon gibt. Wir vermuten darin ein Trimethyl-cyclohexanon. Bei unserem Versuch I des Ozon-Abbaus von  $\beta$ -Jonon (S. 501 d. III. Mitteil.) ging vor dem Geronaldehyd bei 48° eine um 3% kohlenstoff-reichere Substanz über, die sonst ganz ähnliche Eigenschaften zeigte. Um sie aufzuklären und auch den Geronaldehyd näher kennen zu lernen, haben wir noch einen dritten Versuch des Ozon-Abbaus mit 32 g  $\beta$ -Jonon angesetzt und wie Versuch I aufgearbeitet (Spaltung mit warmem Wasser und Trennung der Produkte mit Wasserdampf). Dabei wurden 15.2% des Kohlenstoff-Skeletts in Form von Neutralölen und 23.8% in Form von nicht mit Wasserdampf flüchtigen Säuren erhalten. Neben Geronsäure (12.1% des C-Skeletts) trat als neues Spaltstück noch in beträchtlichen Mengen (7% des C-Skeletts) Dimethyl-adipinsäure (I) auf. Ihre Bildung durch oxydativen Abbau der Geronsäure an der Methylketo-gruppe ist ohne weiteres zu verstehen:



Schwieriger ist das Auftreten eines Trimethyl-cyclohexanons zu deuten. Es sind zwei Trimethyl-cyclohexanone in der Literatur beschrieben, von denen das 1,3-Trimethyl-cyclohexanon-(5) hier schon wegen der Stellung des Sauerstoffs ausscheidet<sup>3)</sup>. Dagegen besteht zweifellos eine gewisse Ähnlichkeit unserer Substanz mit dem von H. Masson<sup>4)</sup> sowie von R. Cornubert<sup>5)</sup> beschriebenen  $\alpha$ -Trimethyl-cyclohexanon (II). Da wir unser Keton selbst aber nicht rein, sondern nur im Gemisch mit Geronaldehyd in Händen hatten, läßt sich aus der ähnlichen Lage des Siedepunktes nichts schließen. Auffallend ist ein Unterschied beim Semicarbazon, das wir aus unserem Keton rein und vom konstanten Schmp. 206° nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol gewonnen haben. Masson gibt dagegen 220–221° an. Also könnten sein und unser Keton isomer sein, wenn nicht das Semicarbazon etwa in zwei Formen auftritt, was durchaus möglich wäre. Cornubert findet (a. a. O.) einen Schmp. von 216–217°.

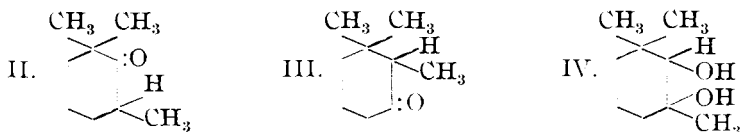
An sich könnte aus  $\beta$ -Jonon sehr wohl durch Wasser-Anlagerung im Kern und folgende Abspaltung der Seitenkette oder durch Verschiebung der Doppelbindungen das Keton (II) von Masson entstehen. Bei dem Unterschied der Semicarbazone kann man aber auch eine andere Formel III noch nicht ausschließen, die allerdings nur durch Pinakolin-Umlagerung eines etwa aus

<sup>3)</sup> I. Knoevenagel, A. **297**, 199 [1897]. Wir haben uns, da das dortige Semicarbazon bei 204° schmilzt, doch verpflichtet gefühlt, es darzustellen. Es ist von unserem bei 206° schmelzenden verschieden und zeigt eine Schmelzpunktsdepression.

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 517 (C. **1912**, I 1215). Der Sdp.<sub>10</sub> des  $\alpha$ -Trimethyl-cyclohexanons aus Labdanumöl liegt bei 66–67° (der unseres unreinen Ketons bei 64°), Konstitutions-Beweis durch Oxydation zu Geronsäure.

<sup>5)</sup> Bull. Soc. chim. France [4<sup>e</sup>] **41**, 894 [1927] (C. **1927**, II 1261).

dem Jonon-Ozonid intermediär gebildeten Glykols IV entstehen könnte. Die Konstitutionsfrage unseres Ketons ist somit noch nicht geklärt.



### Beschreibung der Versuche.

32 g reines  $\beta$ -Jonon (aus Semicarbazon) wurden wie bei Versuch I der III. Mittel., S. 501 aufgearbeitet.

#### I. Die neutralen Öle.

Sie bestanden zu  $\frac{2}{3}$  aus den beiden leicht flüchtigen Fraktionen a) und b) wie bei Versuch I. Durch wiederholte Fraktionierung bei 10 mm mit einem Drei-Kugel-Kölbchen erhielten wir schließlich eine Fraktion a) vom Sdp.<sub>10</sub> 64° (5.5% des C-Skeletts) und einem Kohlenstoffgehalt von 74.57% (H 10.79). Die Fraktion b) entsprach nach dem Sdp. 82° und der Zusammensetzung wieder dem Geronaldehyd und belief sich auf 4.34% des C-Skeletts.

Fraktion a) erreicht in ihrem C-Gehalt nicht den Wert eines Trimethyl-cyclohexanons von 77.07%, sondern bleibt 2.5% darunter. Er liegt 5.4% über dem C-Gehalt des Geronaldehyds. Die Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung in Aceton lieferte den Wert 136.4, statt 140.1 (ber. für Trimethyl-cyclohexanon). Schließlich ist es gelungen, aus der Fraktion a) in wäßrig-alkohol. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat ein Semicarbazon zu erhalten, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Prismen von scharfen und konstanten Schmp. 206° vorlag und auf das Semicarbazon eines Trimethyl-cyclohexanons stimmende Zahlen gab:

5.160, 5.233 mg Sbst.: 11.590, 11.708 mg CO<sub>2</sub>, 4.667, 4.687 mg H<sub>2</sub>O. — 6.180 mg Sbst.: 1.152 ccm N (15°, 736 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 60.87, H 9.71, N 21.30. Gef. C 61.26, 61.02, H 10.12, 10.02, N 21.39.

In der Fraktion a) lag also wohl vorwiegend Trimethyl-cyclohexanon vor, dem aber noch Geronaldehyd beigemengt war, welcher jedoch mit Semicarbazid unter den obigen Bedingungen nicht reagiert (s. o.). Daß der ähnliche Geruch der Fraktion a) nicht nur vom beigemengten Geronaldehyd stammte, ließ sich dadurch zeigen, daß auch das obige Semicarbazon beim Kochen mit verd. Mineralsäure denselben, an Campher und Pfefferminz erinnernden Geruch entwickelte wie die ursprüngliche Fraktion.

Fraktion b) war nach dem Siedepunkt wie Zusammensetzung auch diesmal wieder als Geronaldehyd anzusprechen.

4.905 mg Sbst.: 12.410 mg CO<sub>2</sub>, 4.340 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.17, H 10.31. Gef. C 69.00, H 9.90.

Die weitere Untersuchung des Geronaldehyds und seine Reinigung bis zu konstanter Molrefraktion steht noch aus. Denn ein 4. Versuch, den wir zur Beschaffung weiterer Materialmengen ansetzten, nahm leider einen völlig anderen Verlauf, da — offenbar wegen einer mehrtägigen Störung der Ozon-Apparatur — in der unfertigen Reaktionslösung beim Stehen Veränderungen eintraten. Wir konnten daraus nur sehr wenig der flüchtigen Substanzen gewinnen.

## II. Die sauren Spaltstücke.

die im Rückstand der Wasserdampf-Destillation verbleiben, wurden nach dem Ausäthern der soda-alkalischen Lösung mit Säure gefällt, in Äther getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Dabei trat in den eingangs angegebenen Mengen-Verhältnissen Geronsäure und als höher, bei  $171_2^0$  siedende saure Fraktion eine Säure auf, die wir als  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure ansprechen müssen.

5.392 mg Sbst.: 11.040 mg  $\text{CO}_2$ , 3.861 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Ber. C 55.14, H 8.10. Gef. C 55.84, H 8.01.

Der hohe C-Wert deutet darauf hin, daß noch Geronsäure (C 62.75) beigemischt war, die wir aber durch Fraktionieren nicht entfernen konnten. Daher kommt es wohl auch, daß die Krystallisation unserer Dimethyl-adipinsäure nach den Literatur-Angaben nicht gelang. Auch das zu hohe Äquivalentgewicht unserer Fraktion (100 statt 87) deutet auf die Beimengung von Geronsäure hin, während sich diese bei der Molekulargewichts-Bestimmung naturgemäß nicht bemerkbar machen konnte.

0.0282 g Sbst. in 4 ccm Aceton:  $\Delta = + 0.087^0$ .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Mol.-Gew. ber. 174.1, gef. 173.9. Für Geronsäure berechnet sich 172.1.

Anhang: Die Nitrophenyl-hydrazone der beiden Jonone.

Wir haben das  $\beta$ -Jonon für unsere Zwecke aus technischem  $\beta$ -Jonon, für dessen freundliche Überlassung wir der Fa. Haarmann & Reimer, Holzminden, auch hier bestens danken, auf dem bekannten Weg über das reine, umkrystallisierte Semicabazon mit nachfolgender Spaltung von  $\alpha$ -Jonon befreit. Wir haben bei dieser Gelegenheit auch die noch unbekanntenen Nitrophenyl-hydrazone der Jonone dargestellt, die aber für die Trennung keine Vorteile bieten. Wir teilen über ihre Darstellung und Eigenschaften kurz folgendes mit:  $\beta$ -Jonon wird in 50-proz. Essigsäure gelöst, mit einer ebensolchen Lösung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin versetzt und das ausfallende Hydrazon aus Alkohol umkrystallisiert. Orangegelbe, derbe, 6-kantige Prismen vom Schmp.  $173^0$  (unkorr.).

3.928 mg Sbst.: 10.092 mg  $\text{CO}_2$ , 2.792 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 69.68, H 7.70. Gef. C 70.09, H 7.95.

Das Nitrophenyl-hydrazon ist in der Kälte schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, leicht dagegen in Äther und Benzol. In der Wärme lösen Alkohol und Ligroin leicht, Wasser nicht. Methylalkoholisches Kali löst weinrot.

$\alpha$ -Jonon wird wie oben  $\beta$ -Jonon angesetzt, liefert aber zunächst ein öliges Nitrophenyl-hydrazon, das erst beim Anreiben mit Benzin (Sdp.  $90^0$ ) fest wird. Aus 50-proz. Alkohol, der in der Kälte schwer löst, umkrystallisiert, bildet es lange, gelbe Nadeln vom Schmp.  $113^0$  (unkorr.).

3.276 mg Sbst.: 8.319 mg  $\text{CO}_2$ , 2.382 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 69.68, H 7.70. Gef. C 69.28, H 7.96.

Äther, Benzol, Eisessig lösen schon in der Kälte spielend, Wasser auch in der Hitze nicht. Methylalkoholisches Kali löst weinrot.

Der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die Förderung unserer Arbeit.