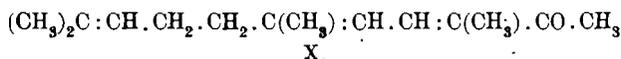
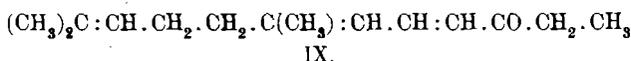
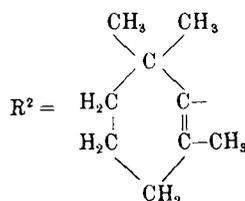
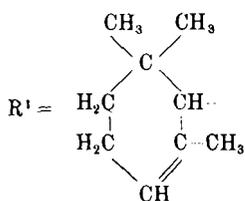
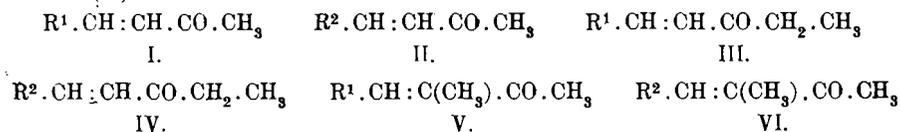


102. Hans Köster: Über die Doppelbindung des Jononringes, III. Mitteil. über Riechstoffe der Jonongruppe*)).**

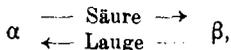
[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Haarmann & Reimer, Holzminden.]
(Eingegangen am 27. Juni 1944.)

Bei den nahen Beziehungen des Cyclocitrals und des Jonons zu Naturstoffen, wie Vitamin A, Safranal und Iron, erscheint es angebracht, einige Beobachtungen mitzuteilen, die bei der Auswahl der auf diesen Arbeitsgebieten anwendbaren Verfahren Beachtung verdienen.

Bekanntlich¹⁾ lagert konzentrierte Schwefelsäure α -Jonon (I) in β -Jonon (II) um.



Andererseits erhielt Tiemann¹⁾ beim Kochen von β -Jonon mit alkoholischer Lauge, wenn auch unter starker Verharzung und in geringer Ausbeute, α -Jonon. Die hieraus abgeleitete Auffassung²⁾, die Jonone verhielten sich im Sinne des Schemas



entspricht nicht den Tatsachen.

Behandelt man nämlich α -Jonon mit Na-Alkoholat oder alkoholischer Lauge bei gewöhnlicher Temperatur, so geht es überwiegend in β -Jonon über. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich an der Zunahme des n_D -Wertes verfolgen. β -Jonon wiederum wird bei gleicher Behandlung teilweise in α -Jonon übergeführt. Offenbar stellt sich ein Gleichgewicht ein; es lag unter den in der vorliegenden Arbeit gewählten Bedingungen bei etwa $\frac{2}{3}$ β -Jonon: $\frac{1}{3}$ α -Jonon und war mit Alkoholat bereits nach einem Tage annähernd erreicht. Alkoholische Kalilauge wirkte langsamer.

Der gleiche Vorgang vollzog sich am α -*n*-Methyljonon (III) und am β -*n*-Methyljonon (IV) bis zu dem Gleichgewicht etwa $\beta:\alpha = 2:1$.

*) I. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 143, 249 [1935].

***) II. Mitteil.: Dtsche. Parfüm. Ztg. 21, 259 [1935].

1) F. Tiemann, B. 31, 879 [1898].

2) Vergl. Gildemeister u. Hofmann, „Die Ätherischen Öle“, 1928, Bd. I, S. 589.

Nach der Patentliteratur sollen bei der Kondensation von Methyläthylketon mit α -Cyclocitral (VII) nur α -*n*-Methyljonon (III) und α -Isomethyljonon (V), mit β -Cyclocitral (VIII) nur β -*n*-Methyljonon (IV) und β -Isomethyljonon (VI) entstehen³⁾; diese Angabe wurde später von mir und anderen Bearbeitern übernommen*)⁴⁾. Cyclocitral verhält sich bei Kondensationen vergleichsweise träge⁵⁾; es wurde daher als Kondensationsmittel Na-Alkoholat verwendet. Dieses mußte nach obigem Befund neben der gewünschten Reaktion die Umlagerung der Doppelbindung in Richtung auf das α - β -Gleichgewicht hin bewirken. In der Tat erhielt ich so aus α -Cyclocitral überwiegend β -*n*-Methyljonon und aus β -Cyclocitral ein nahezu gleiches Präparat, dessen n_D -Wert niedriger war als der des reinen β -*n*-Methyljonons.

Während über Methylpseudojonon (IX und X) hergestelltes Methyljonon stets auch Isomethyljonon (V, VI) enthält, gelang es mir bei den aus Cyclocitral hergestellten Präparaten in keinem Falle, Isomethyljonone nachzuweisen. Dank der großen Krystallisationsneigung und Schwerlöslichkeit ihrer Semicarbazone bereitet der Nachweis auch kleiner Mengen von Isomethyljononen (durch Kochen mit sulfithaltiger Bisulfitlösung und Behandeln der nicht in Sulfonsäuren übergeführten Anteile mit Semicarbazid) keine Schwierigkeiten. Auch fielen die mit den in Bisulfit unlöslichen Anteilen ausgeführten Hypojoditproben*) hier negativ aus. Danach wird bei der Kondensation von Cyclocitral mit Methyläthylketon kein oder nur sehr wenig Isomethyljonon gebildet⁶⁾.

Die früheren Angaben sind also dahingehend zu berichtigen, daß durch Kondensation von Cyclocitral und Methyläthylketon mittels Na-Alkoholats nur die *n*-Methyljonone entstehen, und zwar Gemische von α - und β -*n*-Methyljonon (III, IV), auch wenn isomerenfreies α - oder β -Cyclocitral verwandt wurde. Ob die Kondensation dieser Aldehyde mit Aceton unter so gelinden Bedingungen durchzuführen ist, daß dabei reines α - bzw. β -Jonon entsteht, ist fraglich⁷⁾.

Zunächst muß sich bei diesen Reaktionen auch aus α -Cyclocitral sogar mehr β -Kondensationsprodukt bilden, als dem Gleichgewichtszustand entspricht, und dieser wird sich schließlich rückläufig, durch Verminderung des β -Gehaltes, einstellen; denn beim Cyclocitral verläuft die gleiche Umlagerung ungleich schneller als beim Jonon und *n*-Methyljonon, auch schneller als die Kondensation, und sie geht hier bis zu einem wesentlich höheren Gehalt an β -Form. Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Überlegung.

Auch das von L. Ruzicka und H. Schinz⁸⁾ mit Natriumamid aus Methylcyclocitral und Aceton gewonnene kernmethylierte Jonon dürfte hiernach stark überwiegend als β -Form vorgelegen haben; die hohe Bre-

3) Haarmann u. Reimer, Dtsch. Reichs-Pat. 150827 [1903]; Friedl. VII, 733.

4) G. W. Pope u. M. T. Bogert, Journ. of Organ. Chemistry 2, 276 [1937].

5) Vergl. a. R. Kuhn u. C. J. O. R. Morris, B. 70, 853 [1937].

6) Dieser Befund bestätigte eine Vorhersage H. Haeußlers, der mir mitteilte, daß nach Analogieschlüssen bei α - und β -Cyclocitral nur Kondensation mit der dem CO des Methyläthylketons benachbarten CH_2 -Gruppe, nicht auch mit der Methylen-Gruppe, zu erwarten sei. Vergl. hierzu H. Haeußler u. C. Brugger, B. 77, 152 [1944].

7) Haarmann u. Reimer, Dtsch. Reichs-Pat. 139959 [1901]; Friedl. VII, 732.

8) L. Ruzicka u. H. Schinz, Helv. chim. Acta 23, 959 [1940].

chung und die hohe Dichte des Präparates sowie die Neigung seiner Derivate zur Gelbfärbung stehen damit im Einklang. Für den Nachweis der strukturellen Verschiedenheit dieses Methyljonons vom Iron müßte es daher nicht mit α -, sondern mit β -Iron⁹⁾ verglichen werden. Der Geruch des β -Irons steht eigenartigerweise, ebenso wie der des ringmethylierten Jonons, dem Geruch der Jonone näher als dem des α -Irons.

Das geschilderte Verhalten des Cyclocitrals läßt sich präparativ nutzbar machen. Bei der üblichen Darstellung aus Citrylidenanilin¹⁰⁾ mit konz. Schwefelsäure wurde das Cyclocitral bisher zu etwa $\frac{2}{3}$ als α -Form gewonnen, für die wenig Verwendung bestand. Mit Hilfe der Umlagerung durch alkoholische Kalilauge, die sehr gute Ausbeuten ergibt, können das ursprüngliche Cyclocitralgemisch und, nach dem Herausfraktionieren reinen β -Cyclocitrals, die α -haltigen Vorläufe in nahezu 90-proz. β -Cyclocitral umgewandelt werden¹¹⁾.

Im Gegensatz zu den Cyclocitralen, Jononen und n -Methyljononen erwiesen sich die Isomethyljonone (V, VI) als sehr beständig gegen Alkali. α -Isomethyljonon blieb bei 35-tägigem, β -Isomethyljonon bei 11-tägigem Aufbewahren in alkoholischem Na-Alkoholat unverändert. Sie zeigten auch eine auffallende Widerstandsfähigkeit gegen Verharzung durch das Alkoholat: Während Jonone, n -Methyljonone und Irone⁹⁾ bei gleicher Behandlung weitgehend zerstört werden, hinterließen die Isomethyljonone bei der Destillation weniger als 9 (α) bzw. höchstens 20% (β) Rückstand.

Es ist also die überraschende Tatsache zu verzeichnen, daß die Methylgruppe am C³ der Seitenkette des Jonons die Ringdoppelbindung gegen den umlagernden Einfluß der Alkalien festigt, gleichviel, ob sie sich in der α -Stellung oder, der Doppelbindung der Seitenkette konjugiert, in der β -Stellung befindet.

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung von α -Jonon durch Na-Alkoholat: 40 g α -Jonon (frisch dest. Handelsprodukt „Jonon A 100%“, $n_D = 1.4965$, β -Jonongeh. etwa 3%) wurden mit 4 g Na in 90 g absol. Alkohol vermischt. Je $\frac{1}{4}$ des Ansatzes wurde in Zeitabständen auf eine Mischung von Eis, Wasser und 2.4 g Eisessig gegossen. Nach der üblichen Aufarbeitung mit Äther unter Entfernung der Essigsäure durch Sodaauflösung und Abtrennung geringer Vor- und Nachläufe wurden in den Hauptfraktionen die in Tafel 1 angegebenen n_D -Werte gefunden.

Tafel 1.

Dauer (Stdn.)	Temp.	n_D^{25}	β -Geh. etwa
0	—	1.4965	3.6%
2	0°	1.4973	7.2%
3	Zimmertemp.	1.5032	33.6%
22	Zimmertemp.	1.5095	61.9%
43	Zimmertemp.	1.5101	64.6%

⁹⁾ s. die nachfolgende Mitteilung.

¹⁰⁾ R. Kuhn u. G. Wendt, B. 69, 1555 [1936]. Haarmann u. Reimer, Dtsch. Reichs-Pat. 123 747 [1900]; Friedl. VI, 1238; Dtsch. Reichs-Pat. 139 957 [1901]; Friedl. VII, 730.

¹¹⁾ Haarmann u. Reimer, Dtsch. Reichs-Pat. angem.

Semicarbazid gab β -Jonon-Semicarbazon, Schmp. und Misch-Schmp. 150°. Der Berechnung wurden die von mir beobachteten Werte $n_D^{20} = 1.4957$ und $n_D^{20} = 1.5180$ für reines α - bzw. β -Jonon zugrunde gelegt, die mit den kürzlich von Y. R. Naves u. P. Bachmann¹²⁾ mitgeteilten fast übereinstimmen.

Umlagerung von α -Jonon durch alkohol. Kalilauge: 20 g α -Jonon (s. o.) wurden in 80 g einer Lösung von 8.5% KOH in 84-proz. Alkohol aufbewahrt und wie oben aufgearbeitet (Tafel 2).

Tafel 2.

Dauer (Tage)	Temp.	n_D^{20}	β -Geh. etwa
0	Zimmertemp.	1.4965	3.6%
2	Zimmertemp.	1.5069	50.2%
5	Zimmertemp.	1.5110	68.6%
11	Zimmertemp.	1.5098*)	63.2%

*) Vom letzten Drittel war mehr als die Hälfte verharzt; die Abnahme des n_D ist vermutlich auf Nebenreaktionen zurückzuführen.

Umlagerung von β -Jonon durch Na-Alkoholat: 20 g β -Jonon (frisch dest. Handelsprodukt „Jonon B chem. rein“, $n_D^{20} = 1.5180$, β -Jonon etwa 100%) wurde in der Lösung von 2 g Na in 46 g absol. Alkohol bei Zimmertemp. aufbewahrt. Je $\frac{1}{2}$ des Ansatzes wurde nach 22 bzw. 44 Stdn. wie oben aufgearbeitet. Gef. $n_D^{20} = 1.5121$ bzw. 1.5113, entspr. etwa 73.6% bzw. 69.9% β -Gehalt.

Umlagerung von α -*n*-Methyljonon durch Na-Alkoholat: 10 g α -*n*-Methyljonon (frisch dest. Handelsware, die etwas Jonon und β -*n*-Methyljonon enthielt, $n_D^{20} = 1.4964$, entspr. etwa 13% β -Form) wurden mit 1 g Na in 19 g absol. Alkohol 2 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt und wie oben aufgearbeitet. Gef. $n_D^{20} = 1.5068$; β -Geh. etwa 64%. Semicarbazon: Schmp. 137—138°¹³⁾. Misch-Schmp. mit β -*n*-Methyljonon-semicarbazon (Schmp. 145°) 137—138° und höher. Starke Schmp.-Erniedrigung mit den beiden α -*n*-Methyljonon-semicarbazonen (s. u.).

Umlagerung von β -*n*-Methyljonon durch Na-Alkoholat: 10 g β -*n*-Methyljonon (frisch dest. Handelsware, etwas Jonon und α -*n*-Methyljonon enthaltend, $n_D^{20} = 1.5095$, etwa 78% β -Geh.) wurden wie oben 21 Stdn. mit Alkoholat behandelt. Gef. $n_D^{20} = 1.5071$, β -Geh. etwa 66%. Semicarbazon: Schmp. 141°¹³⁾; Misch-Schmp. mit β -*n*-Methyljonon-semicarbazon (Schmp. 145°) 141° und höher. Starke Schmp.-Erniedrigungen mit α -*n*-Methyljonon- und β -Jonon-semicarbazon.

Darstellung reiner *n*-Methyljonone: Die Schwierigkeit bei der Darstellung reiner homologer Jonone liegt weniger in der Trennung der α - und β -Isomeren, für die brauchbare Verfahren vorliegen, als vielmehr darin, daß sie meist die nächst niedrigeren Homologen bzw. auch Kettenisomere als Beimengungen enthalten. So erhielt ich mehrfach aus Methyljononen, die aus „techn. reinem“, nochmals fraktioniertem Methyläthylketon (Sdp. 78—79°) hergestellt waren, β -Jonon-semicarbazon (Schmp. und Misch-Schmp. 150°); „techn. reines“ Diäthylketon bestand zum großen Teil aus Methylpropylketon (Semicarbazon Schmp. 111°) usw.

Zur Darstellung sicher acetonfreien Methyläthylketons wurden 10 kg techn. reiner Handelsware (Sdp. 77—79°) 1-mal mit 1.75 kg, dann 15-mal mit je 1.2 kg 4.8-proz. Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Der ungelöste Teil wurde mit CaCl_2 getrocknet und ergab beim Fraktionieren 3.5 kg Mittelfraktion vom Sdp. 79°.

¹²⁾ Y. R. Naves u. P. Bachmann, *Helv. chim. Acta* 26, 2151 [1943].

¹³⁾ Die Semicarbazone konnten bei Verwendung techn. Ausgangsmaterialien nicht in allen Fällen auf die Schmelzpunkte der reinen Verbindungen gebracht werden.

Aus diesem Methyläthylketon wurde in bekannter Weise mit reinem, über die „labile Sulfonsäure“ gereinigtem Citral und Natronlauge ein Gemisch von 1- und 3-Methyl-pseudojonon (IX, X) hergestellt (Sdp._{4,3} 127—150°). Dieses wurde durch Cyclisierung mit Phosphorsäure bzw. Schwefelsäure in Methyljonone übergeführt, die überwiegend aus den α - bzw. β -Isomeren bestanden. Umwandlung der n -Verbindungen in die wasserlöslichen Sulfonsäuresalze durch Kochen mit sulfithaltiger Bisulfittlösung, Entfernen der Isomethyljonone durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther und Trennung der α - und β - n -Isomeren nach den für die Reindarstellung der beiden Jonone üblichen Verfahren ergab die folgenden Präparate:

β - n -Methyljonon, Sdp._{3,7} 113—114°; $n_D^{20} = 1.5140$. Semicarbazon: Schmp. 145°.

$C_{15}H_{25}ON_3$. Ber. C 68.40, H 9.57, N 15.96. Gef. C 68.89, H 9.51, N 15.99.

α - n -Methyljonon, Sdp._{3,8} 115°; $n_D^{20} = 1.4938$. Semicarbazon a: Schmp. 146° bis 147°. Semicarbazon b: Schmp. 160—161°.

$C_{15}H_{25}ON_3$. Ber. C 68.40, H 9.57, N 15.96.

Semicarbazon a: Gef. C — H — N 15.99.

Semicarbazon b: Gef. C 68.10, H 9.55, N 15.92.

Die bisherigen Angaben für den Schmelzpunkt des α - n -Methyljonon-semicarbazons sind 144°³⁾, 146°^{*}, 146—147° (korr.)⁴⁾. Das hier dargestellte reine α - n -Methyljonon ergab zunächst das Semicarbazon a, dessen Schmelzpunkt sich bei 1- bis 5-maligem Umkrystallisieren aus Methanol kaum änderte, beim Übergang auf Essigester als Lösungsmittel bei 160—161° konstant wurde.

Kondensation von α -Cyclocitral mit Methyläthylketon: 20 g reines α -Cyclocitral ($n_D^{20} = 1.4691$) wurden in 120 g Methyläthylketon (mit $CaCl_2$ getr., Sdp. 78—79°) gelöst, mit der Lösung von 3 g Na in 40 g absol. Alkohol bei —5° vermischt, 24 Stdn. bei 0 — 1° verschlossen aufbewahrt und auf Eiswasser gegossen, das einen geringen Überschuß von Essigsäure enthielt. Die übliche Aufarbeitung mit Äther, Sodalösung und Wasser ergab 17.1 g Methyljonon vom Sdp._{3,6} 112—113°. Hiervon blieben beim Kochen mit sulfithaltiger Bisulfittlösung nur 7.5% ätherlöslich: Sdp._{4,4} 110—113°; Semicarbazon ölig; Isomethyljonon nicht nachweisbar. Aus der Sulfonsäurelösung wurden durch Lauge 83% n -Methyljonon abgespalten: Sdp._{3,7} 110—111°; $n_D^{20} = 1.5109$, entspr. 84.7% β - n -Methyljonon, d. h. etwa 20% mehr, als dem für Methyljonon in Na-Alkoholatlösung gegebenen Gleichgewicht entspricht. Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. 145°.

Kondensation von β -Cyclocitral mit Methyläthylketon: 20 g β -Cyclocitral ($n_D^{20} = 1.4895$, entspr. etwa 78% β -Gehalt) ergaben in 32 Stdn. bei +9° und sonst gleicher Behandlung wie beim vorangehenden Versuch 16.6 g Methyljonon vom Sdp._{4,5} 114—117°. Nach der Bisulfittkochen 4.8% Ätherauszug vom Sdp._{4,4} 109—117°; dieser ergab wenig eines gegen 128° schmelzenden Semicarbazons, dessen Misch-Schmp. mit α - und mit β -Isomethyljonon-semicarbazon noch niedriger lag. Aus den Sulfonsäuren wurden durch Lauge 78.4% n -Methyljonon abgespalten; $n_D^{20} = 1.5092$, entspr. etwa 76.2% β - n -Methyljonon. (Die rückläufige Einstellung des Gleichgewichts unter Verminderung des β -Gehaltes ist hier bei der längeren Dauer der Einwirkung des Alkohols und der höheren Temperatur weiter fortgeschritten als beim vorangehenden und folgenden Versuch.) Semicarbazon: Schmp. 142°¹³⁾; Misch-Schmp. mit β - n -Methyljonon-semicarbazon (Schmp. 145°) 144°.

Bei einem zweiten Versuch wurden alle über 100°/4 mm siedenden Anteile sorgfältig herausfraktioniert und auf Isomethyljonon untersucht. 30 g Cyclocitral ($n_D^{20} = 1.4891$, etwa 76% β -Gehalt) wurden in der Lösung von 4.5 g Na in 90 g absol. Alkohol 30 Min. bei 0° zur Einstellung des α - β -Gleichgewichtes aufbewahrt, dann mit 90 g acetonfreiem Methyläthylketon (s. o.) versetzt und weitere 22 Stdn. bei 0° gehalten. Ausb. nach mehrmaligem Fraktionieren mit Vigreux-Aufsatz 21.3 g Methyljonon, Sdp._{4,4} 98—116°. Hiervon blieben bei der Bisulfittkochen 9% ätherlöslich (Sdp.₄ bis 111°: 1%, 111—114°: 4.2%; Rückstand 3.8%. Semicarba-

zone Schmp. 145—155° bzw. 127°; Schmp.-Erniedrigungen mit β -Isomethyljonon-semicarbazon). Aus den Sulfonsäuren wurden durch Lauge 81% *n*-Methyljonon abgespalten, das größtenteils bei 118—122°/4.5 mm überging. ($n_D^{20} = 1.5128$; β -Gehalt etwa 94%). Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. 145°.

Die mit den in Bisulfit unlöslichen Anteilen der obigen Kondensationsprodukte angesetzten Hypojoditproben*) verliefen negativ; Spuren CHJ_3 waren am Geruch erkennbar, Krystalle wurden nicht erhalten.

Umlagerung von Cyclocitral durch Alkali: 18 g α -Cyclocitral ($n_D^{20} = 1.4754$, entspr. etwa 24% β -Geh.) wurden mit 75 g auf 0° vorgekühlter, 0.85-proz. Lösung von KOH in 81-proz. Alkohol vermischt. Die Temperatur stieg anfänglich rasch auf + 9° und wurde dann durch Kühlen in Eiswasser auf + 5° bis + 7° gehalten. Zur Aufarbeitung wurde je $\frac{1}{8}$ des Ansatzes in Eiswasser mit 2.5 g Eisessig gegossen und wie üblich mit Äther, Sodalösung, Kochsalzlösung und Magnesiumsulfat behandelt. Fraktionieren des Ätherrückstandes (je etwa 0.05 g Vorlauf) ergab die folgenden Cyclocitralgemische (Tafel 3):

Tafel 3.

Dauer (Min.)	n_D^{20}	β -Gehalt
7	1.4800	41.6%
15	1.4835	55.0%
31	1.4881	72.5%
60	1.4912	84.4%
180	1.4926	89.7%
435	1.4923	88.6%

Ein Tl. α -Cyclocitral ($n_D^{20} = 1.4707$, β -Geh. etwa 5%) gab mit 4 Gew.-Tln. 8.5-proz. alkohol. Kalilauge (80-proz. Alkohol) unter gleichen Bedingungen in 6 Stdn. Cyclocitral vom $n_D^{20} = 1.4908$ entspr. etwa 83% β -Cyclocitral (nach 26 Stdn. $n_D^{20} = 1.4909$). Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. 167°.

Ein Tl. α -Cyclocitral ($n_D^{20} = 1.4754$, etwa 24% β -Form) ergab mit 4 Tln. einer 34-proz. Lösung von KOH in Methanol nach 2 Stdn. bei 18—19° Cyclocitral vom $n_D^{20} = 1.4867$ entspr. etwa 67% β -Cyclocitral; nach 22 Stdn. bei 20° $n_D^{20} = 1.4863$. Höhere Gehalte an KOH ergaben also weniger β -Form als schwächere Lauge.

10 Tle. α -Cyclocitral (wie o.) wurden mit der auf 0° vorgekühlten Lösung von 1 Tl. Na in 19 Tln. absol. Alkohol vermischt und, nach vorübergehender Selbsterwärmung auf + 14°, bei 0° bis + 1° aufbewahrt. Gef. nach 30 Min.: $n_D^{20} = 1.4916$, etwa 86% β -Gehalt; nach 3½ Stdn. $n_D^{20} = 1.4911$, entspr. etwa 84% β -Gehalt.

1 Tl. β -Cyclocitral ($n_D^{20} = 1.4930$, etwa 91% β -Geh.) wurde mit 5 Tln. einer 8.5-proz. Lösung von KOH in 84-proz. Alkohol 16 Stdn. bei + 4° bis + 7° aufbewahrt. Gef. $n_D^{20} = 1.4925 =$ etwa 89% β -Gehalt.

Die Aufarbeitung mit überschüss. Essigsäure ist unbedenklich; eine Lösung von 3 Tln. 20-proz. Essigsäure in 20 Tln. gewöbnl. Alkohol bewirkte bei 20° weder beim α - noch beim β -Cyclocitral merkliche Änderungen der Brechung. Sie blieb bei β -reichem Cyclocitral nach 8-stdg. Kochen mit der gleichen Essigsäurelösung unverändert.

Die bei dieser Umlagerung erzielten Ausbeuten sind bei ausreichender Verdünnung der Ansätze mit Wasser und erschöpfendem Ausäthern nahezu quantitativ.

Zur Darstellung von Cyclocitral: Bei der üblichen Herstellung von Cyclocitral über Citrylidenanilin erhielt ich erheblich höhere Ausbeuten an Cyclocitralgemisch bei Verwendung von frisch dest. Citral, wogegen unter Luftzutritt aufbewahrtes Citral eine sehr geringe Ausbeute lieferte. Vielleicht erklärt diese Feststellung den Befund von R. Kuhn und G. Wendt¹⁰⁾ über die unterschiedliche

Eignung der von zwei Herstellerfirmen bezogenen Citralsorten, den ich nicht bestätigen konnte.

Bezüglich der Haltbarkeit der Cyclocitralsorte ist zu erwähnen, daß nach halbjährigem Aufbewahren in Glasflaschen die Brechung beim α -Isomeren durchweg in der 4. Dezimale höher, beim β -Isomeren niedriger gefunden wurde. Ferner wurde bei wiederholter, langsamer Fraktionierung von nahezu reinem β -Cyclocitral unter starker Dephlegmation mehrfach ein Sinken des n_D^{20} -Wertes statt der erwarteten Erhöhung beobachtet. Anscheinend wird hierbei die Umlagerung in geringem Maße durch dem Glase von der Reinigung her anhaftende Spuren von Alkali oder die Alkalität des Glases selbst bewirkt.

Die von mir ermittelten und für die Berechnung des Gehaltes an β -Form benutzten Werte $n_D^{20} = 1.4691$ für α - und $n_D^{20} = 1.4953$ für β -Cyclocitral sind nicht unerheblich niedriger bzw. höher als die bisher gefundenen¹⁰⁾, dürften jedoch bei völlig isomerenfreien Präparaten noch etwas weiter auseinanderliegen.

α -Isomethyljonon und Na-Alkoholat: Käufliches α -Isomethyljonon („Iraldein Gamma rein“) wurde unter Rückfluß 12 Stdn. mit sulfithaltiger Bisulfittlösung gekocht. Die ätherlöslichen Anteile (95%) wurden durch eine Kolonne fraktioniert. Sdp. $_{4,4}$ 105–110°, $n_D^{20} = 1.4994$. Nach 1-, 2- und 35-tägigem Aufbewahren in 1.5 Mol. alkohol. Na-Alkoholat bei 20° und der üblichen Aufarbeitung wurde unverändertes α -Isomethyljonon wiedererhalten. Gef. $n_D^{20} = 1.4996$. Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. 203°. Destillations-Rückstand max. 8.6%.

α -Isomethyljonon und alkohol. Kalilauge: Eine Probe des gleichen Präparates wurde 11 Tage bei 20° in 10-proz. alkohol. Kalilauge aufbewahrt. Gef. $n_D^{20} = 1.4995$; Destillations-Rückstand unter 8%.

β -Isomethyljonon und Na-Alkoholat: Ein in der oben beschriebenen Weise aus käuflichem β -Isomethyljonon („Iraldein Delta rein“) dargestelltes Präparat, Sdp. $_{4,5}$ 103–110°, $n_D^{20} = 1.5019$, zeigte nach 1- und 9-tägigem Aufbewahren $n_D^{20} = 1.5010$ bzw. 1.5008. Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. 183°. Destillations-Rückstand max. 20%.

103. Hans Köster: Über β -Iron, IV. Mitteil. über Riechstoffe der Jonongruppe*).

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Haarmann & Reimer, Holzminden.]
(Eingegangen am 27. Juni 1944.)

Die von L. Ruzicka und seinen Mitarbeitern bewiesene Formel I für α -Iron wurde nicht dem Iron schlechthin, sondern nur einem wesentlichen Bestandteil des Naturstoffes zugeschrieben, der offenbar ein Gemisch von Isomeren ist. L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich¹⁾ vermuteten die Anwesenheit eines β -Irons (II), das jedoch nicht gefaßt werden konnte.

Im folgenden werden zwei einfache Verfahren zur Darstellung des bisher unbekanntenen β -Irons beschrieben und, unter Einbeziehung der am β -Iron und einigen Jononen angestellten Beobachtungen, die Isomeriemöglichkeiten der Irone erörtert. Diese sind: 1) *cis-trans*-Isomerie, 2) Doppelbindungsisomerie (α - β -Isomerie), 3) optische Isomerie.

*) III. Mitteil. s. vorangehende Arbeit.

1) L. Ruzicka, C. F. Seidel u. G. Firmenich, Helv. chim. Acta 24, 1434 [1941].