

## Methodik der Gesamt-Cibazolbestimmung in Blut, Urin und Muttermilch.

Es werden Reagensgläser verwendet, die bei 7 cm<sup>3</sup> eine Marke tragen. Von den Blut- und Milchfiltraten werden 5 cm<sup>3</sup> mit n. Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt; vom Urin wird die verdünnte mit Salzsäure versetzte Lösung bis zur Marke gegeben. Nach 1-stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad und Abkühlen wird mit Wasser wieder bis zur Marke aufgefüllt und mit je 1 cm<sup>3</sup> der Reagenzien (Nitrit, Sulfaminsäure, Kupplungskomponente) versetzt. Zur Kolorimetrierung verwendet man dieselben Vergleichslösungen wie bei der Bestimmung des freien Cibazols, jedoch mit einem Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure.

Wissenschaftliche Laboratorien der  
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel,  
Pharmazeutische und Analytische Abteilung.

---

## 82. Veilchenriechstoffe.

(13. Mitteilung<sup>1</sup>).

### Über das ätherische Öl der Veilchenblüten<sup>2</sup>)

von L. Ruzicka und H. Schinz.

(15. V. 42.)

Das Veilchenblütenöl ist wohl eines der kostbarsten ätherischen Öle. Seine Gestehungskosten sind so hoch, dass dieses Öl aus dem Handel praktisch verschwunden ist und anscheinend nur selten Anwendung in der Parfümerie findet.

Wir kamen 1927 in den Besitz von 400 g eines Veilchenblütenextraktes dieses Jahrgangs einer Grasser Firma. Die damals noch im Utrechter Laboratorium durchgeführte zweimalige Destillation dieses Extraktes mit Wasserdampf lieferte uns 23 g ätherisches Öl mit folgenden physikalischen Konstanten:

$$\alpha_D = +8,7^\circ; d_4^{13} = 0,956$$

Man findet in der Literatur nur eine Beschreibung des ätherischen Veilchenblütenöls. *v. Soden*<sup>3</sup>) erhielt durch zweimalige Wasserdampf-

---

<sup>1</sup>) 12. Mitt. Helv. **25**, 188 (1942).

<sup>2</sup>) Der Inhalt dieser Abhandlung bildete Gegenstand eines Vortrages in der Société de Chimie Industrielle in Paris im Herbst 1937. Vgl. darüber die Oktober-Nummer von „Chimie et Industrie“ 1937.

<sup>3</sup>) J. pr. [2] **69**, 260 (1904).

destillation aus 1000 kg Veilchenblüten 31 g ätherisches Öl mit folgenden Daten:

$$\alpha_D = +104^\circ; d_4^{15} = 0,920$$

Über die weitere Untersuchung dieses Produktes hat *v. Soden* keine Angaben gemacht. Der grosse Unterschied in den Daten beider Öle war überraschend. Da für das Veilchenblätteröl  $\alpha_D$  = ungefähr  $+2^\circ$  bis  $-2^\circ$  gefunden wird, lag die Annahme nahe, dass unser Veilchenblütenöl sehr viel Blätteröl beigemischt enthalte. Ein Veilchenblätteröl des Jahrganges 1927, von der gleichen Grasser Firma bezogen, lieferte nach zweimaliger Destillation mit Wasserdampf in unserem Laboratorium ein Öl mit  $d_4^{21} = 0,904$ . Die genauere Untersuchung unseres Veilchenblütenöls zeigte uns bald die Ursache der abnorm hohen Dichte. Durch fraktionierte Destillation konnten 5 g einer Fraktion vom Sdp.  $117-118^\circ$  (0,3 mm),  $d_4^{18} = 1,08$  abgetrennt werden, die bei der Verseifung quantitativ reine Phtalsäure lieferte und aus einem nicht näher charakterisierten Phtalester<sup>1)</sup> bestand, dessen Analysenwerte auf  $C_{13}H_{18}O_4$  stimmten. Da die anderen Untersuchungsergebnisse dieses Öls mit jenen eines Produktes anderer Provenienz, das wir 1928 untersuchten, übereinstimmten, so möchten wir hier nur das letztere genauer besprechen, das sich auch frei von Phtalester erwies.

Im Frühjahr 1928 wurden auf Veranlassung der Firma *Firmenich & Co.* in Genf für unsere Zwecke von einer anderen Grasser Firma 700 g Veilchenblütenextrakt hergestellt. Durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf erhielten wir daraus 50 g ätherisches Öl mit folgenden Daten:

$$\alpha_D = +7,6^\circ; d_4^{20} = 0,896$$

Das geringere spez. Gewicht ist auf die Abwesenheit von Phtalester zurückzuführen. Die beiden von uns untersuchten Veilchenblütenöle stammten von Victoria-Veilchen; da *v. Soden* keine Angaben über die von ihm benützte Veilchensorte macht, können die Unterschiede zwischen unseren Beobachtungen vorläufig nicht vollständig erklärt werden. Ein Vergleich der physikalischen Konstanten und der Analysenwerte gleichsiedender Fraktionen des Veilchenblätter- und des Veilchenblütenöls schliesst übrigens die an sich naheliegende Annahme aus, dass die von uns beobachtete schwache Drehung des Veilchenblütenöls einer Beimengung grösserer Mengen Blätteröls zuzuschreiben sei. Wir machen hier nur Angaben für die drei Hauptfraktionen:

<sup>1)</sup> Wir haben allen Grund anzunehmen, dass dieser kaum mehr als 1% des bezogenen Extrakts ausmachende Phtalester durch einen Zufall hineingekommen ist.

Sdp.	Blätteröl				Blütenöl			
	$\alpha_D$	$d_4^{20}$	% C	% H	$\alpha_D$	$d_4^{20}$	% C	% H
60—80° (12 mm) . .	- 8°	0,908	73,0	11,2	- 3,9	0,877	75,3	11,4
80—100° (12 mm) . .	- 3°	—	73,2	10,0	+ 5,9	0,924	75,0	10,9
80—100° (0,3) . . .	- 0,1°	—	73,9	10,5	+ 60,7	0,910	78,0	11,4

Die analytische Untersuchung des Veilchenblütenöls stützte sich auf unsere Erfahrungen, die wir beim Veilchenblätteröl gemacht hatten und über die wir inzwischen schon ausführlich berichteten<sup>1)</sup>. Alle Fraktionen des Veilchenblütenöls wurden mit Semicarbazid umgesetzt, wobei nur jene vom Sdp. 80—100° (12 mm) eine kleine Menge kristallisiertes Semicarbazon lieferte, die als Nonadienal-semicarbazon identifiziert werden konnte. Es handelt sich also um ein Produkt, das in wesentlich grösserer Menge im Veilchenblätteröl vorhanden ist. Die Mutterlaugen des Semicarbazonansatzes wurden nach der üblichen Aufarbeitung durch Destillation mit Wasserdampf von flüchtigen Anteilen befreit. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, der noch reichlich Stickstoff enthielt, zeigte auch bei jahrelangem Aufbewahren und Anwendung verschiedener Lösungsmittel keine Neigung zur Krystallisation.

Die nicht mit Semicarbazid in Umsetzung getretenen Anteile des Blütenöls wurden nacheinander mit Phtalsäure-anhydrid und dann mit Äthylborat behandelt, um so die primären und sekundären Alkohole von den tertiären zu trennen. Die genauere Aufarbeitung der erhaltenen Produkte lieferte, soweit eine Charakterisierung überhaupt möglich war, nur solche Alkohole, die wir auch im Veilchenblätteröl nachweisen konnten. Das Mengenverhältnis dieser Alkohole war aber in beiden ätherischen Ölen ein verschiedenes. So enthält beispielsweise das Veilchenblätteröl relativ mehr Benzylalkohol, dagegen ungefähr den gleichen Prozentgehalt an Nonadienol.

Ein anderer wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Ölen besteht in dem ungefähr 10-fach grösseren Betrag an Nonadienal im Blätteröl. Durch den hohen Gehalt an diesem Aldehyd wird auch die charakteristische, wohl veilchenblütenähnliche, aber doch wieder typisch von den Veilchenblüten verschiedene, schärfere Geruchsnance des Blätteröls bedingt.

Neben diesen Verbindungen von bekannter Konstitution konnten aus dem Blütenöl einige andere Alkohole nur in Form von Gemischen abgetrennt werden. Die katalytische Hydrierung einer tiefsiedenden Fraktion lieferte uns ein Produkt, das eine geringe Menge n-Hexylalkohol enthielt; es ist aber ungewiss, ob der letztere Alkohol schon ursprünglich im Öl vorhanden war, oder erst bei der katalytischen Hy-

<sup>1)</sup> *Ruzicka und Schinz, Helv. 17, 1592 (1934) und Helv. 18, 381 (1935).*

drierung entstanden ist<sup>1)</sup>. Von den tertiären Alkoholen konnten Fraktionen erhalten werden, die nach den Analysenwerten einem Heptenol bzw. einem Octa-dienol entsprechen würden. Da es sich dabei aber offenbar um Gemische handelte, kann diesen Analysenwerten keine grosse Bedeutung beigemessen werden.

Es ist uns aber durch diese Untersuchung klar geworden, dass der Veilchengeruch nicht ausschliesslich den oben beschriebenen Verbindungen bzw. Fraktionen zu verdanken ist. Nach dem Bekanntwerden des für die Abtrennung von Ketonen aus Gemischen so ungemein wichtigen *Girard*-Reagens haben wir 1935 die Untersuchung der amorphen Semicarbazonanteile der beiden Veilchenblütenöle wieder aufgenommen. Die Semicarbazone wurden durch Erwärmen mit wässriger Oxalsäure gespalten und dann die Ketone durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Aus dem Destillat konnten mit dem *Girard*-Reagens T ungefähr 0,25 g vom Sdp. 110—120° (12 mm) gewonnen werden. Dieses Produkt stellt noch ein Gemisch vor und sein Geruch kommt, besonders in stark verdünnter Lösung, jenem der Veilchenblüten ausserordentlich nahe, jedenfalls näher als dies der Fall ist für die Jonone, die Methyljonone und das Iron. Aus dieser Fraktion konnten zwei krystallisierte Derivate gewonnen werden: ein Phenyl-semicarbazon vom Smp. 166–168° und ein p-Bromphenylhydrazon vom Smp. 132–133°. Die Analyse des p-Bromphenylhydrazons führt zur Bruttoformel C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O des Ketons, wonach es sich um ein Isomeres der Jonone handeln würde. Wir betonen aber ausdrücklich, dass in Anbetracht der wenigen ausgeführten Analysen, ebenso wie auch der nur geringen zur Verfügung gestandenen Materialmenge eine andere ähnliche Bruttoformel nicht mit völliger Sicherheit ausgeschlossen ist. Immerhin unterscheidet sich das aus den Veilchenblüten erhaltene p-Bromphenylhydrazon von allen bisher beschriebenen solchen Derivaten der bekannten Veilchenketone. Erwähnt sei, dass das p-Bromphenylhydrazon von  $\alpha$ -Jonon bei 142–143°, das von  $\beta$ -Jonon bei 116–118° und jenes des Irons bei ungefähr 165° schmilzt. Abgesehen vom Geruch schliesst die sehr hohe spezifische Drehung des p-Bromphenylhydrazons aus den Veilchenblüten  $\alpha_D = +480^\circ$  (in ungefähr 1/2-proz. alkoholischen Lösung) eine Verwechslung des Veilchenblütenketons mit den Jononen und dem Iron<sup>2)</sup> aus. Da es sich dabei also um ein neues Keton handelt, schlagen wir dafür die Bezeichnung Parmon vor<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Die ursprüngliche, noch nicht hydrierte Fraktion lieferte zwar bei der Oxydation Capronsäure, was auf die Anwesenheit von n-Hexanol hinweisen würde. Es ist aber ungewiss, ob dieses Oxydationsprodukt nicht aus einem höheren Alkohol entstanden war.

<sup>2)</sup> In *Helv.* **16**, 1149 (1933) wird für das p-Bromphenylhydrazon des Irons nur eine ganz geringfügige optische Drehung angegeben.

<sup>3)</sup> Obwohl dieses Keton bisher nur aus den Viktoria-Veilchen isoliert worden ist, wählen wir diese Bezeichnung, die auf die Parma-Veilchen als jene mit dem besten Geruch Bezug nimmt. Es wäre denkbar, dass *v. Soden* seinerzeit Parma-Veilchen als Ausgangsmaterial benutzte.

Wir erwähnen schliesslich noch, dass es bisher nicht gelungen ist, das Parmon in den Veilchenblättern nachzuweisen. Möglicherweise könnte es auch dort in geringen Mengen vorhanden sein. Der gleichfalls veilchenähnliche Geruch der Blätter beruht aber zum grossen Teil auf der Anwesenheit der andern darin enthaltenen Bestandteile.

Nachdem schon vor ungefähr 50 Jahren durch die Untersuchung des in der Iriswurzel enthaltenen Irons von *Tiemann* und *Krüger*<sup>1)</sup> der Weg zur Herstellung der künstlichen Veilchenketone, des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Jonons, sowie Homologer derselben, aufgefunden worden war und neuerdings gezeigt werden konnte<sup>2)</sup>, dass sich das Iron von den Jononen weit mehr unterscheidet als seinerzeit *Tiemann* und *Krüger* annahmen, war die Isolierung einer ketonischen Komponente des Veilchenblütengeruches von besonderem Interesse, da dieses wenigstens der Bruttoformel nach den Jononen und dem Iron nahesteht. Erst die genauere Untersuchung der Konstitution des Parmons wird zeigen, ob dieses Keton in den Einzelheiten der Konstitution mit den Jononen oder dem Iron näher verwandt ist.

Wir danken der Firma *Firmenich & Co.* in Genf für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

#### A. Veilchenblütenöl A (Ernte 1928).

##### *Verarbeitung des Handelsprodukts.*

Als Ausgangsmaterial dienten uns 700 g eines Veilchenblütenextrakts, der im Frühjahr 1928 von der Firma *Camilli, Albert & Lalou* in Grasse, im Auftrage der Firma *Firmenich & Co.*, vormals *Chuit, Naef & Co.* in Genf, für unsere Untersuchungen hergestellt worden war.

Zur Gewinnung des ätherischen Öls wurde der Extrakt mit Wasserdampf destilliert. Die ersten 12 Liter Wasserdampfdestillat wurden gesondert aufgefangen, und dann weitere 15 Liter überdestilliert. Der letztere Anteil wurde einer nochmaligen Destillation unterzogen, die man nach dem Übergehen von 5 Liter Destillat abbrach. Das gesamte Destillat (12 + 5 Liter) wurde mit Äther ausgezogen, dann sättigte man das Wasser mit Kochsalz und extrahierte erschöpfend mit Äther im Extraktionsapparat. Aus der ätherischen Lösung wurden durch Schütteln mit Sodalösung nur minime Spuren von sauren Substanzen erhalten, die man nicht untersuchte, da sie keinen bemerkenswerten Geruch aufwiesen.

Das so gewonnene, neutrale, ätherlösliche Wasserdampfdestillat (50 g) wurde bei 30° im Vakuum von Äther befreit und zeigte dann die Daten:

$$d_4^{20} = 0,896; n_D^{20} = 1,469; \alpha_D = +7,6^\circ$$

<sup>1)</sup> B. **26**, 2675 (1893).

<sup>2)</sup> *Ruzicka, Seidel* und *Schinz*, *Helv.* **16**, 1143 (1933), sowie spätere Mitteilungen, darunter insbesondere (gemeinsam mit *M. Pfeiffer*) *Helv.* **25**, 188 (1942).

<sup>3)</sup> Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Vakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

Bei 12 mm: 1) 40—50° 8,0 g 2) 50—60° 4,4 g 3) 60—80° 8,0 g  
4) 80—100° 12,5 g 5) 100—120° 3,6 g

Weiter bei 0,3 mm: 6) 80—100° 5,5 g 7) 100—120° 1,4 g 8) 120—150° 3,2 g

Der Destillationsrückstand betrug etwa 2,5 g.

Von diesen Fraktionen wurden die physikalischen Daten ermittelt, ferner Elementaranalysen und Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs<sup>1)</sup> (nach der Mikro-Zerewitinoff-Methode) ausgeführt.

	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$	C %	H %	OH %
1.	0,830	1,451	- 0,6	81,5	12,5	2,5
2.	0,849	1,450	- 2,9	77,0	11,8	12,9
3.	0,877	1,456	- 3,9	75,3	11,4	9,3
4.	0,924	1,475	+ 5,9	75,0	10,9	7,0
5.	0,917	1,474	+ 29,8	76,5	11,1	7,0
6.	0,910	1,474	+ 60,7	78,0	11,4	4,0
7.	0,945	1,483	+ 35,7	75,3	10,8	0
8.	0,934	1,480	+ 6,5	74,9	11,4	0

Bei einstündigem Kochen mit 0,1-n. alkoholischer Lauge verbrauchten diese Fraktionen gar kein oder nur eine unbedeutende Menge Alkali.

Jede Fraktion wurde unter Zusatz von wenig Petroläther 24 Stunden mit wässriger Semicarbazid-acetat-Lösung geschüttelt. Aus der Fraktion 4 erhielt man 0,6 g, aus der Fraktion 3 0,2 g und aus der Fraktion 5 nur wenige Milligramme eines bei 148—150° schmelzenden Semicarbazons. Die Fraktionen 1 und 2 blieben nach dieser Behandlung in Petroläther löslich, während die Fraktionen 6—8 in Petroläther und Äther unlösliche Anteile lieferten, die in Methylalkohol löslich waren.

Die Umsetzungsprodukte mit Semicarbazid wurden nach dem Waschen mit Sodalösung mit Wasserdampf destilliert, wobei man die aus den genannten 8 Fraktionen erhaltenen Produkte auf 4 Operationen verteilte. Es wurden folgende Rückstände der Destillation mit Wasserdampf erhalten: aus Fraktion 1 = 0,3 g, aus Fraktionen 2—4 = 3,4 g, aus Fraktion 5 = 1 g und aus Fraktionen 6—8 = 5,5 g. Um jeden Verlust an dem als Destillat erhaltenen kostbaren Öl zu vermeiden, wurde bei jeder Operation das Wasserdampfdestillat erschöpfend mit Äther ausgezogen.

Die so nach dem Behandeln mit Semicarbazid erhaltenen mit Wasserdampf flüchtigen Anteile wurden zusammengenommen und durch Destillation im Vakuum (bei 12 mm) in folgende drei Fraktionen zerlegt:

a) 55—80°, 9,2 g;    b) 80—100° 7,4 g;    c) 100—150° 3,1 g

<sup>1)</sup> In der Tabelle als % OH angegeben.

Jede dieser Fraktionen wurde mit der doppelten Menge Phtalsäure-anhydrid am kochenden Wasserbade 5 Stunden erhitzt und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die nach dem Schütteln der ätherischen Lösung der Reaktionsgemische mit wässriger Lauge und nachher mit Wasser im Äther verbleibenden neutralen Produkte wurden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durch Erwärmen mit wässriger Lauge am Wasserbade von überschüssigem Phtalsäure-anhydrid befreit und dann im Vakuum destilliert. Es wurden so von der Fraktion a 5,2 g, von der Fraktion b 4,2 g und von der Fraktion c 1,7 g Öl zurückgewonnen, die man nochmals mit Phtalsäure-anhydrid in der gleichen Weise behandelte. Die aus den alkalischen und wässrigen Auszügen durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther gewonnenen Phtalestersäuren wurden mit der doppelten theoretischen Menge 20-proz. methylalkoholischer Kalilauge 2 Stunden am Wasserbade gekocht. Man erhielt so bei der ersten Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid aus Fraktion a 3 g und aus den beiden Fraktionen b und c zusammen 2,0 g eines Gemisches primärer Alkohole. Bei der zweiten Behandlung wurden aus allen Fraktionen zusammen nur 0,4 g primäre Alkohole gewonnen. Zusammen war die Menge der primären Alkohole fast 5,5 g. Das Gemisch der mit Phtalsäure-anhydrid nicht reagierenden neutralen Substanzen betrug von der Fraktion a 5,2 g, von der Fraktion b 3 g und von der Fraktion c 1,5 g.

Die mit Phtalsäure-anhydrid nicht reagierenden Anteile von a, b und c wurden getrennt mit Triäthylborat umgesetzt, wozu man das Öl in einem mit Siedeaufsatz versehenen Destillierkolben mit  $\frac{4}{5}$  Gewichtsteilen Triäthylborat 1 Stunde auf 150—160° erhitzte. Man destillierte dann im Vakuum die nicht in Reaktion getretenen flüchtigen Anteile des Öls und das überschüssige Triäthylborat ab, wobei man jeweils die Destillation so lange fortsetzte, bis der Siedepunkt der zuletzt übergegangenen Anteile mit dem Siedepunkt der höchst-siedenden Anteile der einzelnen Fraktionen a bis c übereinstimmte. Das Destillat wurde mit Sodalösung am kochenden Wasserbade erwärmt, wonach man die neutralen Anteile erhielt, die von alkoholischen Bestandteilen frei waren. Die alkalische Verseifung der jeweiligen Destillationsrückstände lieferte die mit dem Borat umgesetzten, möglicherweise sekundären und tertiären Alkohole. Das Mengenverhältnis dieser beiden aus den einzelnen Fraktionen erhaltenen Anteile war:

	a	b	c
aus dem Borat regenerierte Alkohole. . .	1,2 g	1,2 g	0,1 g
mit Borat nicht umgesetzte Anteile . .	3,4 g	1,2 g	1,0 g

*Die primären Alkohole* (regeneriert aus der Phtalestersäure).

Fraktion vom Sdp. 63—68° (12 mm).

Das 3 g betragende Gemisch der primären Alkohole aus der Fraktion a lieferte beim Destillieren (12 mm) folgende Anteile: 1. 63—68° 1,3 g, 2. 68—70° 0,3 g, 3. 70—95° 0,2 g, Rückstand 0,3 g. Der Anteil 3 (70—95°) wurde zusammen mit dem bei 65—94° (12 mm) siedenden Anteile von Fraktion b nochmals bei 12 mm destilliert, wobei man 0,4 g vom Sdp. 65—70° und 0,15 g vom Sdp. 70—94° erhielt. Der Anteil 1 vom Sdp. 63—68° (12 mm) zeigte folgende Daten und Analysenwerte:

$$d_4^{22} = 0,838; n_D^{22} = 1,435; \alpha_D = +8,2^{\circ}$$

$C_6H_{12}O$	Ber. C	72,0	H	12,0%
$C_7H_{14}O$	Ber. „	73,7	„	12,3%
	Gef. „	72,5	„	12,6%

Mit Naphthyl-isocyanat konnte nur ein schmieriges Urethan erhalten werden.

Nach der Oxydation von 0,1 g Substanz mit Chromsäure konnte kein kristallisiertes Semicarbazon erhalten werden.

**Ozonisation.** 0,3 g wurden in Kohlenstofftetrachlorid mit Ozon behandelt. Die flüchtigen wasserlöslichen Produkte wurden mit Dimedon umgesetzt. Das dabei erhaltene Kondensationsprodukt erhitzte man mit Eisessig und trennte es dann mit Sodalösung in saures und neutrales Produkt. Letzteres lag in geringer Menge vor und war schmierig. Vom sauren Produkt wurde eine beträchtliche Menge gewonnen (mindestens viermal soviel wie bei analoger Verarbeitung der primären Alkohole der Fraktion b), die nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol nach Schmelzpunkt und Mischprobe 184—186° als Dimedonverbindung von Formaldehyd identifiziert werden konnte. Ein in Wasser nicht gelöster flüchtiger Aldehyd von der Ozonidspaltung lieferte nur ein schmieriges p-Nitrophenylhydrazon.

**Oxydation mit Permanganat.** 0,3 g Substanz wurden in 10 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und mit soviel einer 1-proz. Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton versetzt, als 5 Atomen Sauerstoff entspricht, wonach die Violettfärbung der Lösung längere Zeit bestehen blieb. Nach dem Entfärben durch Zusatz von Methylalkohol destillierte man die flüchtigen Produkte am Wasserbad ab, kochte den Rückstand mit Wasser aus, filtrierte und extrahierte die mit Salzsäure angesäuerte Lösung erschöpfend mit Äther. Beim Digerieren des Extraktes mit wenig Wasser ging ein Teil in Lösung. Etwas suspendiertes Öl wurde in Äther aufgenommen. Aus dem Wasser konnte durch Verdampfen zur Trockne etwas Oxalsäure gewonnen werden (Smp. und Mischprobe). Das mit Äther ausgezogene Öl roch nach Capronsäure. Es konnte daraus über das Chlorid das Anilid bereitet werden, das sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe 92° als n-Capronsäure-anilid erwies.

Katalytische Hydrierung. 0,7 g Substanz wurden in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinoxyd hydriert, wobei weniger als 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Der Siedepunkt lag danach unverändert bei 63—68° (12 mm) und die Substanz gab mit Tetranitromethan keine Färbung mehr.

$$d_4^{20} = 0,8265; n_D^{20} = 1,4230; \alpha_D = +4,0^\circ$$

$C_7H_{16}O$	Ber. C 72,4	H 13,8%
$C_8H_{18}O$	Ber. „ 73,8	„ 13,8%
	Gef. „ 72,8	„ 13,8%

0,1 g der hydrierten Substanz veresterte man mit Brenztraubensäure und bereitete daraus das Semicarbazon, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei etwa 140—141° schmolz.

$C_{10}H_{19}O_3N_3$ (entspr. $C_6H_{14}O$ )	Ber. C 52,4	H 8,4	N 18,3%
	Gef. „ 52,5	„ 8,6	„ 17,9%

Mit dem Semicarbazon des synthetischen Brenztraubensäure-hexylesters vom Smp. 143° wird ein Mischschmelzpunkt von ca. 141° beobachtet.

Aus der Mutterlauge wurde ein fast konstant bei 98—100° schmelzendes Präparat gewonnen. Die Mischprobe mit einem bei 97—99° schmelzenden Präparat, das aus Blätteröl<sup>1)</sup> gewonnen war und dessen Analyse einem Heptanol entsprach, gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

$C_{11}H_{21}O_3N_3$ (entspr. $C_7H_{16}O$ )	Ber. C 54,38	H 8,6%
	Gef. „ 54,95	„ 8,6%

Nach der Analyse zu schliessen, enthielt das Präparat noch eine gewisse Menge eines Octanols.

Ein Teil der hydrierten Substanz wurde mit Chromsäure (entspr. 1 Atom Sauerstoff) oxydiert. Aus dem Reaktionsprodukt erhielt man geringe Mengen krystallisiertes Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 104—107° schmolz und nach der Mischprobe verschieden war von den Semicarbazonen des n-Hexylaldehyds, (Smp. 114°) und n-Heptylaldehyds (109°). Auch n-Octylaldehyd kommt nicht in Frage, da dessen Semicarbazon bei 98° schmilzt.

#### Fraktion vom Sdp. 94—99° (12 mm).

Die Fraktion der primären Alkohole wurde bei 12 mm destilliert:

1) 65—94° 0,4 g    2) 94—99° 0,8 g    3) 99—105° 0,4 g

Der Anteil 1 wurde oben zusammen mit einem entsprechenden Produkt der Fraktion a verarbeitet.

Der Anteil b zeigt folgende Daten und Analysenwerte:

$$d_4^{20} = 0,935; n_D^{22} = 1,486; \alpha_D = -2^\circ$$

$C_7H_{12}O$	Ber. C 75,0	H 10,7%
	Gef. „ 75,0	„ 10,5%

Oxydation mit Chromsäure. Gearbeitet wurde wie früher bei der analogen Fraktion des Veilchenblätteröls beschrieben ist<sup>2)</sup>. Aus dem Oxydationsprodukt bereitete man das Semicarbazon, das

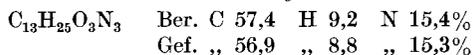
<sup>1)</sup> Ruzicka und Schinz, Helv. **18**, 396 (1935).

<sup>2)</sup> Ruzicka und Schinz, Helv. **17**, 1608 (1934); **18**, 397 (1935).

in reichlicher Menge erhalten wurde. Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol, sowie aus wässrigem Methylalkohol führte zu einem bei langsamem Erhitzen bei etwa 204—206° schmelzenden Produkt. Mit dem bei 206—208° schmelzenden Benzaldehyd-semicarbazon trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.

Ozonisation. 0,3 g Substanz wurden in Kohlenstofftetrachlorid mit Ozon gesättigt. Nach der Spaltung des Ozonids durch Erhitzen mit Wasser setzte man die flüchtigen Anteile mit Dimedon um. Das dabei erhaltene Gemisch wurde 1½ Stunden mit Eisessig am Wasserbade erwärmt und dann durch Behandeln mit Natronlauge in den sauren und den neutralen Anteil getrennt. Der erstere erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol nach Schmelzpunkt und Mischprobe 187—188° als Formaldehyd-Dimedon-Kondensationsprodukt. Das neutrale Produkt lag in kleinerer Menge vor und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol bei etwa 132°. Die Mischprobe mit dem bei 136° schmelzenden Propionaldehyd-Dimedon-Kondensationsprodukt zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Die nicht flüchtigen Spaltprodukte des Ozonids oxydierte man in der Kälte mit Kaliumpermanganat. Als saurer Anteil konnte darnach Bernsteinsäure nachgewiesen werden (Schmelzpunkt und Mischprobe).

Katalytische Hydrierung. In Gegenwart von Platinoxid in Essigester nahm die Substanz etwa 2 Mol Wasserstoff auf. Das Umsetzungsprodukt mit Brenztraubensäure wurde ins Semicarbazon verwandelt. Aus dem stark schmierigen Produkt konnten nur geringe Mengen eines bei etwa 133° schmelzenden Semicarbazons erhalten werden (Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther und wässrigem Alkohol), die nach der Analyse aus noch nicht ganz reinem Semicarbazon des Brenztraubensäure-nonyl-esters bestand<sup>1)</sup>.



Fraktion vom Sdp. 99—105° (12 mm). Die Daten derselben waren:

$$d_4^{23} = 0,908; n_D^{23} = 1,478$$

Das Oxydationsprodukt dieser Fraktion mit Chromsäure wurde mit Semicarbazid umgesetzt. Es wurde dabei nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther unreines Nonadienal-semicarbazon vom Smp. etwa 146—148° erhalten. Die Mischprobe mit dem bei 156° schmelzenden Vergleichspräparat zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

*Die tertiären Alkohole* (regeneriert aus dem Borat):

Fraktion Sdp. 70—75° (12 mm). Die Daten der 0,5 g betragenden Fraktion waren:

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei 142—143°, Helv. **18**, 398 (1935).

$$d_4^{21} = 0,851; n_D^{21} = 1,446; \alpha_D = -7,6^\circ$$

$C_7H_{14}O$	Ber. C 73,7	H 12,3%
	Gef. „ 74,0	„ 12,2%

Fraktion Sdp. 90—92° (12 mm), 0,7 g, mit folgenden Daten:

$$d_4^{23} = 0,880; n_D^{21} = 1,463; \alpha_D = -0,6^\circ$$

$C_8H_{16}O$ $\overline{I}$	Ber. C 75,0	H 12,5%
$C_8H_{14}O$ $\overline{2}$	Ber. „ 76,2	„ 11,1%
	Gef. „ 75,8	„ 11,8%

Bei der Ozonisierung dieser Fraktion konnten keine charakteristischen Spaltprodukte erhalten werden.

*Hydroxyl- und carbonylfreie neutrale Anteile.*

Fraktion Sdp. 52—55° (12 mm), 0,6 g.

$$d_4^{22} = 0,832; n_D^{22} = 1,460; \alpha_D = 0^\circ$$

Gef. C 83,4	H 11,9%
-------------	---------

Fraktion Sdp. 85—90° (12 mm) 0,8 g

$$d_4^{20} = 0,930; n_D^{21} = 1,485; \alpha_D = +5,5^\circ$$

Gef. C 75,2	H 10,4	$OCH_3$ 3,3%
-------------	--------	--------------

Fraktion 115—120° (12 mm) 0,5 g

$$d_4^{21} = 0,861; n_D^{20} = 1,464; \alpha_D = +9^\circ$$

Gef. C 81,3	H 12,9%
-------------	---------

*Verarbeitung der amorphen Semicarbazon-anteile.*

Die nach der Behandlung mit Semicarbazid nicht krystallisierenden Gemische aus den Mutterlaugen wurden von den nicht in Reaktion getretenen Anteilen durch Destillation mit Wasserdampf befreit. Die darnach im Destillationsrückstand verbleibenden Produkte der ursprünglichen Fraktionen 1, 2—4, 5 und 6—8 bestehen aus amorphen Semicarbazonen und wurden folgender Reinigung unterzogen.

Aus den Fraktionen 1 und 2—4 konnte durch Aufnehmen in Äther eine geringe Menge unreines Nonadienal-semicarbazon vom Smp. 130—150° abgetrennt werden, die beim langen Stehen auskrystallisiert war. Nach dem Abfiltrieren des krystallisierten Semicarbazons gab das Produkt aus Fraktion 1 nach der Spaltung im Wasserdampfstrom mit 15-proz. Schwefelsäure 0,15 g flüchtige Substanzen von Aldehydgeruch vom Sdp. 80—110° (12 mm). Aus den amorphen Semicarbazonanteilen der Fraktionen 2—4 erhielt man bei der Spaltung mit Oxalsäure im Dampfstrom ein Spaltprodukt folgender Zusammensetzung: Sdp. 80—100° (12 mm), 0,3 g und 100—120° (12 mm), 0,25 g.

Fraktion 5 ergab bei der gleichen Behandlung 0,2 g Öl vom Sdp. 100—120° (12 mm). Von dem in Äther schwer löslichen Semicarbazon-Anteil der Fraktionen 6—8 wurde die Hälfte mit Schwefelsäure gespalten, wobei man 0,15 g Öl vom Sdp. 100—120° (12 mm) erhielt. Daraus wurde in schlechter Ausbeute ein ziemlich schmieriges Pikrat der Aminoguanidinverbindung gewonnen, das aus wässrigem

Methylalkohol schlecht krystallisierte. Der Schmelzpunkt lag nach dreimaligem Umlösen bei 175—180°. Es liegt wohl das unreine Derivat des Nonadienals vor (Smp. des reinen Produktes 189—190°). Die andere Hälfte, mit Oxalsäure gespalten, ergab ein Gemisch vom Sdp. 110° bis 130° (12 mm), 0,2 g, und 130—150° (12 mm), 0,1 g. Die letztere Fraktion wurde mit 0,1 g frisch umkrystallisiertem p-Bromphenylhydrazin in 2 cm<sup>3</sup> Methylalkohol 1 Stunde am Rückfluss gekocht (Lichtausschluss). Aufgearbeitet wurde durch Abdestillieren des Methylalkohols, Versetzen des Rückstandes mit Wasser, Ausziehen mit Äther und gründliches Waschen der ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure und Wasser. Die vom Lösungsmittel befreite Substanz erstarrte teilweise und wurde aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man konstant bei 131—133° schmelzende glänzende Nadeln erhielt.

C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Br (entspr. C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O)	Ber. C 63,99	H 7,25	Br 21,31%
C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> Br (entspr. C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O)	Ber. „ 63,14	„ 6,98	„ 22,13%
	Gef. „ 63,63	„ 7,23	„ 21,62%

Die von 100—130° (12 mm) siedenden, vereinigten Anteile von der Spaltung der amorphen Semicarbazone mit Oxalsäure, zusammen 0,65 g, wurden mit 0,6 g *Girard*-Reagens T in 6 cm<sup>3</sup> 10-proz. methylalkoholischer Essigsäure 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Das aus dem Umsetzungsprodukt regenerierte Keton sott bei 110—120° (12 mm), 0,25 g, und zeigte in verdünntem Zustand einen sehr feinen Veilchengeruch.

Die bei 80—100° (12 mm) siedenden Spaltprodukte der amorphen Semicarbazone wurden ebenfalls mit dem Reagens T behandelt, wobei jedoch kaum eine Spur Umsetzungsprodukt erhalten wurde.

Die nicht mit dem *Girard*-Reagens reagierenden Anteile von beiden Versuchen zusammen ergaben bei der Destillation 0,2 g vom Sdp. ca. 110—130° (12 mm) und 0,1 g Destillationsrückstand.

#### Derivate des über die *Girard*-Verbindung gereinigten Veilchenketons.

Phenylsemicarbazone. Das Rohprodukt ist leicht löslich in Äther und sogar in Petroläther. Beim Verdunsten der Petrolätherlösung in einem offenen *Erlenmeyer* wurde etwa die Hälfte der Gesamtsubstanz in krystalliner Form erhalten. Der Schmelzpunkt lag nach Digerieren mit Pentan bei 166—168°. Die Menge war aber für eine weitere Untersuchung zu gering.

Das p-Nitrophenylhydrazon war schmierig.

p-Bromphenylhydrazon. Das Rohprodukt krystallisierte grösstenteils und wurde mit Pentan gewaschen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und wenig Wasser lag der Smp. bei 132—133°.

C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> Br (entspr. C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O)	Ber. C 63,99	H 7,25	N 7,46	Br 21,31%
C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> Br (entspr. C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O)	Ber. „ 63,14	„ 6,98	„ 7,75	„ 22,13%
	Gef. „ 63,20	„ 7,15	„ 7,32	„ 21,56%
	Gef. „ 63,13	„ 7,03	„	„ 21,78%

Hydrierungsprodukt. Die noch verbleibenden Reste der über die *Girard*-Verbindung gereinigten Ketonfraktion vom Sdp. 110—120° (12 mm) wurden nach weiterer

zweimaliger Destillation in Gegenwart eines Palladium-Katalysators katalytisch hydriert. 70 mg Substanz nahmen während 2 Stunden 7 cm<sup>3</sup> Wasserstoff auf (für 2 Mol berechnet 16,5 cm<sup>3</sup>). Eine weitergehende Hydrierung war nach Zufügen von frischem Palladium bzw. von Platinoxid nicht zu erreichen. Das p-Bromphenylhydrazon dieses Gemisches von gesättigtem und ungesättigtem Keton war schmierig.

### B. Veilchenblütenöl (Ernte 1927).

#### Verarbeitung des Handelsproduktes.

400 g eines Veilchenblütenextraktes, der im Frühjahr 1927 von der Firma *Sozio* in Grasse gewonnen worden war, wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei man etwa 15 Liter Wasser kondensierte. Einzelheiten über die weitere Arbeitsweise werden hier nur angeführt, sofern sie sich von den unter A beschriebenen wesentlich unterscheiden. Man erhielt beim Extrahieren des Wasserdampfdestillats 23 g Öl, das nach dem Entfernen des Äthers durch längeres Aufbewahren im Vakuum bei Zimmertemperatur folgende Daten zeigte:

$$n_D^{16} = 1,477; d_4^{13} = 0,956; \alpha_D = +8,7^\circ$$

Nach der Abtrennung geringer Mengen Säuren durch Schütteln mit Sodalösung wurde das Gemisch der Neutralprodukte durch Vakuumdestillation in folgende Anteile getrennt:

- bei 12 mm: 1) 60—80°, 1,7 g 2) 80—100°, 4,3 g 3) 100—120°, 2,7 g  
 bei 0,3 mm: 4) 80—100°, 2,4 g 5) 100—120°, 6,7 g 7) 120—140°, 1,1 g  
 8) 140—170°, 1,0 g

Über die Fraktion 5 vgl. weiter unten. Die anderen Fraktionen betragen zusammen 13,2 g.

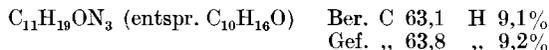
Hier folgen die Analysenwerte und Daten der Fraktionen 1—4:

1—4: Frakt.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$	% C	% H	% OH <sup>1)</sup>	Äqu.- Gew. <sup>2)</sup>
1.	0,871	1,445	0	72,9	11,4	12,7	556
2.	0,913	1,467	+ 5,2 <sup>0</sup>	75,1	11,2	—	—
3.	0,909	1,475	+ 31,1 <sup>0</sup>	76,4	11,1	8,1	443
4.	0,998	1,487	+ 30,0 <sup>0</sup>	73,2	9,4	3,5	192

#### Umsetzungsprodukte mit Semicarbazid.

Aus der Fraktion 1) erhielt man 0,1 g Semicarbazon und aus der Fraktion 2) 0,7 g. Umkrystallisieren dieser Produkte aus Benzol führte zum reinen, bei 156° schmelzenden Semicarbazon des Nonadienals, das mit dem, ausgehend von den Veilchenblättern bereitetem, Präparat nach der Mischprobe identisch war.

Aus der Fraktion 3 erhielt man 0,35 g eines etwas schmierigen Semicarbazons, das dreimal aus Benzol und dann noch zweimal aus Methylalkohol und wenig Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhielt so ein bei 184—188° schmelzendes, in Blättchen krystallisierendes Präparat.



<sup>1)</sup> Nach der *Zerewitinoff*-Methode.

<sup>2)</sup> Durch Kochen mit 0,1-n. alkohol. Kalilauge.

Die Semicarbazone aus den Fraktionen 1—3 waren durch Schütteln mit wässriger Semicarbazidacetatlösung bereitet worden. Die höher siedenden Fraktionen (4—7) wurden mit alkoholischer Semicarbazidlösung umgesetzt, wobei es nicht gelang, ein krystallisiertes Produkt zu fassen.

Die in Petroläther unlöslichen Anteile der rohen Semicarbazone aus den Fraktionen 1—3 wurden nach dem Waschen mit Sodalösung mit Wasserdampf behandelt. Man erhielt so 0,3 g flüchtiges Öl ohne charakteristischen Geruch. Der Rückstand betrug fast 2 g und krystallisierte nur spurenweise nach langem Stehen.

*Mit Phtalsäure-anhydrid reagierende Bestandteile.*

Die in Petroläther löslichen Anteile, die aus den Fraktionen 1—3 nach der Behandlung mit Semicarbazid erhalten wurden, destillierte man bei 12 mm und erhielt so aus Fraktion 1) 0,7 g, aus Fraktion 2) 2,2 g und aus Fraktion 3) 0,9 g Destillat.

Jeder dieser Anteile wurde zweimal nacheinander mit Phtalsäure-anhydrid bei 95—100° behandelt, dann ein drittes Mal bei 120°; bei dieser letzteren Behandlung reagierten nur noch Spuren Substanz. Man regenerierte aus den entstandenen Phtalestersäuren aus Fraktion 1) 0,1 g, aus Fraktion 2) 0,6 g und aus Fraktion 3) 0,15 g umgesetzten Alkohol.

Das Produkt aus Fraktion 1) siedete bei 60—70° (12 mm). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung konnte die Entstehung von Capronsäure durch den Geruch wahrscheinlich gemacht werden.

Da Fraktion 3) den gleichen Siedepunkt besass wie Fraktion 2), beschreiben wir hier das Ergebnis zusammen. Die Hauptmenge siedete bei 95—104° (12 mm). Bei der Oxydation dieses Öls mit Chromsäure und Behandeln des Reaktionsgemisches mit Semicarbazid erhielt man ein nur allmählich teilweise krystallisierendes Produkt. Durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol-Petroläther konnte man nur eine geringe Menge nicht ganz reines Benzaldehyd-semicarbazon vom Schmelzpunkt gegen 205° isolieren (Mischprobe).

*Mit Phtalsäure-anhydrid und Semicarbazid nicht reagierende Anteile.*

Aus den Fraktionen 1—3 wurden Produkte mit folgenden Analysenwerten erhalten:

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| 1) Sdp. 95—100° (12 mm), 0,4 g   |   |
|                                  | $C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,9 H 11,7 OH 11,0% |
|                                  | Gef. „ 78,4 „ 11,8 „ 6,5%                   |
| 2) Sdp. 110—120° (12 mm), 0,35 g | VZ O OH 1,5%                                |
| 3) Sdp. 120—130° (12 mm), 0,25 g | VZ O „ 0,5%                                 |

*Höhsiedende, mit Semicarbazid nicht reagierende Anteile.*

Die Ansätze mit Semicarbazid von den über 120° (12 mm) siedenden Anteilen wurden nach dem Verdunsten des Alkohols mit

Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destillierte man die Rückstände mit Wasserdampf. Das übergegangene Öl wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Die erhaltenen Fraktionen waren:

- bei 12 mm: 1) 120—150°, 1,1 g; 2) 150—160°, 0,5 g  
 bei 0,3 mm: 3) 115—120°, 4,5 g; 4) 120—155°, 0,7 g;  
 5) 155—180°, 0,9 g.

Von der Fraktion 3 wurde ein mittlerer Anteil (Sdp. etwa 117° bis 118° 0,3 mm) genauer untersucht:

$$d_4^{18} = 1,083; n_D^{18} = 1,495; \alpha_D = +0,7^\circ$$

$C_{12}H_{14}O_4$	Ber. C 64,8	H 6,3	$C_2H_5O$ 40,5%	Äqu.-Gew. 111
	Gef. „ 66,3	„ 7,3	„ 34,4%	„ 129

Alle Fraktionen (1—5) wurden in der Kälte mit 25-proz. alkoholischer Kalilauge stehen gelassen. Die nach der Aufarbeitung erhaltenen Säuren krystallisierten vollständig und erwiesen sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als reine o-Phtalsäure. Die analysierte Fraktion war also wohl unreiner Phtalsäure-diäthylester. Die neutralen Anteile von der Verseifung wurden zusammengegeben (von Fraktion 3 waren es etwa 0,5 g) und destilliert.

- 1) 120—150° (12 mm), 0,7 g    2) 130—170° (0,3 mm), 0,4 g

Diese beiden Fraktionen färbten sich beim Stehen bald braun.

Verarbeitung der schmierigen Semicarbazonteile.

Nachdem Spuren von Krystallen, die sich beim langen Stehen noch abgeschieden hatten, abgetrennt worden waren, wurde mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom zerlegt und 0,35 g Öl vom Sdp. 90—120° (13 mm) und fettigem Geruch erhalten. Behandlung mit *Girard*-Reagens T lieferte eine Ketonfraktion, deren Menge nach der Destillation 60 mg betrug.

$$\alpha_D^{20} = + \text{ca. } 120^\circ$$

(0,0528 g Subst. mit 0,1172 g Methylalkohol verdünnt, zeigen im 5 cm-Rohr  $\alpha = +18,93^\circ$ )

Diese Ketonfraktion lieferte in schlechter Ausbeute ein krystallisiertes p-Bromphenylhydrazon, das nach zweimaligem Umlösen aus wässrigem Methylalkohol 9 mg Krystalle von noch nicht konstantem Smp. 126—128° lieferte.

$\alpha_D^{20} = +484^\circ$  in 0,6-proz. äthylalkoholischer Lösung (9 mg Subst. zu 1,507 cm<sup>3</sup> in absolutem Äthylalkohol gelöst zeigen im 5 cm-Rohr +1,45°).

Die Analysen wurden von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Ryksuniversiteit Utrecht  
 und der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.