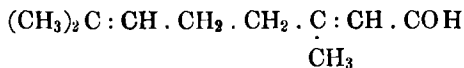


395. Ferd. Tiemann: Ueber Jonon aus Lemongrasöl.

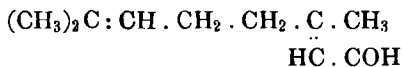
(Eingegangen am 13. August.)

Citral ist der einzige ungesättigte, aliphatische Aldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welcher bis jetzt in ätherischen Oelen aufgefunden worden ist. Seine chemische Constitution ist sowohl auf analytischem als auch auf synthetischem Wege festgestellt und wird durch die Formel:

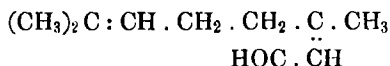


zum Ausdruck gebracht.

Diese Constitution lässt voraussehen, dass Citral entsprechend den Formelbildern:



und



aus zwei raumisomeren, wahrscheinlich leicht in einander übergehenden Modificationen bestehen wird. Bislang liegen keine Beobachtungen vor, aus denen die Möglichkeit, die eine oder andere raumisomere Form zu isoliren, gefolgert werden darf.

Citral ist in grösserer Menge bislang nur im Citronenöl (zu 7—8 Procenten) und im Lemongrasöl (zu 80—85 Procenten) aufgefunden worden. Lemongrasöl bildet daher das alleinige Ausgangsmaterial für die fabricatorische Darstellung des Citrals; die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles stellen das technische Citral dar.

Im Lemongrasöl sind ausser Citral noch optisch active Terpene enthalten; ferner sind darin auch Geraniol, Ester des Geraniols und Methylheptenon, der gewöhnliche Begleiter der natürlich vorkommenden Verbindungen aus der Citralgruppe, aufgefunden worden. Citral ist der einzige wesentliche, aldehydische Bestandtheil des Lemongrasöls. Dieser Sachverhalt ergibt sich aus den nachstehend beschriebenen Versuchen:

Isolirung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls mittels Natriumbisulfit.

Es wurde ein bräunlich-gelb gefärbtes Lemongrasöl verarbeitet, welches unter 15 mm Druck von ungefähr 70—150° unter geringer Verharzung siedete und im 1 dcm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichtstrahls um 3° 45' nach links ablenkte.

200 g dieses Oeles wurden in üblicher Weise mit der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Natriumbisulfitlösung und etwas Aether

geschüttelt und alsdann unter guter Kühlung zum Auskrystallisiren der Doppelverbindung mehrere Stunden bei Seite gestellt. Die gebildeten Krystalle wurden mit reichlichen Mengen von Aether gewaschen. Das beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel wurde in gleicher Weise noch zweimal mit frischem Natriumbisulfit behandelt, wobei weitere Mengen der Doppelverbindung krystallisirten.

Die gesammelten, mit Aether sorgfältig gewaschenen Bisulfitverbindungen wurden alsdann in üblicher Weise mit Natriumcarbonat zersetzt. Abgesehen von einem geringen, an Methylheptenon reichen Vorlauf betrug die Ausbeute an reinem Citral 120 g = 60 pCt. Das so dargestellte Citral siedete unter 12 mm Druck bei 110—112°, war optisch völlig inactiv und lieferte, mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung erhitzt, sofort die bei 197° schmelzende α -Citryl- β -naphthocinchoninsäure. Behufs Gewinnung der von der Bisulfitlösung nicht gebundenen Bestandtheile des verarbeiteten Lemongrasöls wurde der Aether aus den beim Waschen der Doppelverbindung erhaltenen ätherischen Lösungen abdestillirt. Es hinterblieb ein 65 g wiegender öliges Rückstand, welcher noch immer reichliche Mengen von Citral enthielt, wie durch die soeben erst erwähnte Doebner'sche Citralprobe mit aller Bestimmtheit nachgewiesen wurde. Die aus dem öligen Rückstande dargestellte α -Citryl- β -naphthocinchoninsäure schmolz scharf bei 197°; ausser Citral konnte mithin ein anderer Aldehyd in diesem Rückstande nicht in irgend wie in's Gewicht fallenden Mengen enthalten sein. Es gelang nicht, dem citralhaltigen Oele das Citral durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung völlig zu entziehen, obschon dabei immer wieder kleine Mengen der Citraldoppelverbindung auskrystallisirten. Citral wird durch kurzes Aufkochen mit alkoholischer Kalilauge leicht und vollständig in ein mit Wasserdämpfen nicht mehr flüchtiges Harz verwandelt. Dieser Weg wurde eingeschlagen, um die nicht von Natriumbisulfit gebundenen Bestandtheile des untersuchten Lemongrasöls von noch vorhandenem Citral zu befreien. Aus 200 g Lemongrasöl wurden nach häufig wiederholtem Schütteln mit Natriumbisulfit und nach dem Erhitzen der dadurch nicht gebundenen Bestandtheile des Lemongrasöles mit alkoholischer Kalilauge 30 g = 15 pCt. eines von Citral und anderen Aldehyden völlig freien Oeles gewonnen, welches unter 17 mm Druck zwischen 75 und 135° siedete und im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 21° 55' zeigte. Wenn man die obigen 30 g optisch activen Oeles mit einem optisch indifferenten Oele auf 200 g verdünnt, so kann das Gemisch im 1 dcm-Rohr nur $\frac{3}{20}$ der obigen Linksdrehung von 21° 55', d. h. nur eine Linksdrehung von 3° 17' zeigen. Das zum Versuch angewandte Lemongrasöl lenkte die Ebene des polarisirten Lichtstrahls im 1 dcm-Rohr um 3° 45' ab. Aus einem Vergleich der

zuletzt angeführten beiden Zahlen erhellt, dass die optische Activität des Lemongrasöles ausschliesslich durch die nicht aldehydischen Bestandtheile desselben bedingt wird und dass diese in dem untersuchten Specimen etwa 15 pCt. betragen. Der Citralgehalt der untersuchten Probe darf auf 80—85 pCt. geschätzt werden; denn aus den verarbeiteten 200 g Lemongrasöl sind durch Behandlung mit Natriumbisulfit u. s. f. alsbald 120 g = 60 pCt. reines Citral und 65 g = 32.5 pCt. eines noch citralreichen Oeles gewonnen worden, welches nach den damit angestellten Versuchen zu 30 g = 15 pCt. aus nicht aldehydischen Bestandtheilen des Lemongrasöles und zu 35 g = 17.5 pCt. aus Citral besteht.

Aus den verarbeiteten 200 g Lemongrasöl sind 120 g reines Citral und 65 g citralreiches Oel, zusammen 185 g zurückgewonnen. Der Substanzverlust bei dem angestellten Versuche hat $200 - 185 = 15$ g = 7.5 pCt. betragen. Dieser Verlust ist fast ausschliesslich durch die theilweise Umwandlung des in dem untersuchten Lemongrasöl vorhandenen Citrals in ein wasserlösliches sulfonsaures Salz bedingt, welche Umwandlung sich selbst bei vorsichtigster Behandlung des Citrals mit Natriumbisulfit nicht ganz vermeiden lässt. Der Citralgehalt des geprüften Lemongrasöls ergibt sich danach zu $60 + 17.5 + 7.5 = 85$ pCt.

Abtrennung der nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls vom Citral mittels Semicarbazid.

Reines Citral liefert unter der Einwirkung einer verdünnt alkoholischen Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat ein Gemenge isomerer Semicarbazone, aus denen nur schwierig ein einheitliches Semicarbazon von constantem Schmelzpunkt und bestimmtem Krystallhabitus zu isoliren ist, wie ich bereits in einer früheren Abhandlung ¹⁾ ausführlich erläutert habe. Die Bildung mehrerer isomerer Semicarbazone aus ein und demselben Aldehyd oder Keton ist namentlich in der Terpengruppe eine keineswegs ungewöhnliche Erscheinung. In den bezüglichen isomeren Semicarbazonen liegen voraussichtlich zum Theil sogenannte stickstoffisomere Verbindungen vor. Ihre Isomerie kann aber auch darauf beruhen, dass die unter Wasseraustritt sich vollziehende Verkuppelung zwischen einem Aldehyd, bezw. einem Keton und Semicarbazid in verschiedener Weise unter Bildung structurisomerer Körper erfolgt, worauf O. Wallach besonders hingewiesen hat. Bei dem Citral hat man endlich auch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass fumaröide und maleïnoïde Formen dieses Aldehyds, welche im Citral wahrscheinlich

¹⁾ Diese Berichte 31, 821.

neben einander vorkommen, verschiedene Semicarbazone liefern. Bemerkenswerth und kennzeichnend für die Semicarbazone des Citrals ist, dass die bei dem Umkrystallisiren dieser Körper aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Krystallfractionen zwischen 130 und 171° schwankende Schmelzpunkte zeigen.

Die Umsetzung zwischen Citral und Semicarbazid erfolgt rascher und vollständiger, als die Umsetzung zwischen Citral und Natriumbisulfit. Man kann daher die erste Reaction zur annähernden quantitativen Bestimmung des Citrals in citralhaltigen Oelen und zur Scheidung des Citrals von den nicht aldehydischen Bestandtheilen der betreffenden Oele verwenden. Diese Methode ist zu dem gedachten Zweck auch bei dem Lemongrasöl in Anwendung gebracht worden:

50 g Lemongrasöl (Polarisation im 1 dcm-Rohr — 3° 45') mit 50 g Semicarbazidchlorhydrat und 80 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol angesetzt, lieferten nach zwei-tägigem Stehen ca. 55 g krystallisirte Semicarbazone, deren einzelne Krystallfractionen in der für Citral eigenthümlichen Weise zwischen 130 und 171° schmolzen. 55 g Citralsemicarbazon entsprechen ca. 42 g Citral. Durch die Semicarbazidprobe wird mithin in dem geprüften Lemongrasöl die Anwesenheit von ca. 84 pCt. Citral angezeigt. Die nicht aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles wurden von den gebildeten Semicarbazonen im starken Dampfstrom abgetrieben. Das dabei übergehende Oel wurde kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, um daraus die letzten Reste noch vorhandenen freien Citrals zu entfernen. Nach dieser Behandlung wurden aus 50 g Lemongrasöl ca. 7 g eines aus Geraniol und optisch activen Terpenen bestehenden neutralen Oeles abgeschieden. Dasselbe siedete unter 15 m Druck zwischen 70 und 130° und zeigte im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 21° 35'. Die in den obigen 7 g des neutralen Oeles enthaltenen optisch activen Substanzen sind in dem verarbeiteten Lemongrasöl auf 50 g Oel vertheilt. Die Linksdrehung des Lemongrasöles sollte demnach $\frac{7}{50} = 0.14$ der soeben angeführten Linksdrehung von 21° 35', d. h. ca. 3° betragen, während das geprüfte Lemongrasöl im 1 dcm-Rohr eine Linksdrehung von 3° 45' zeigte. Wenn man erwägt, dass bei der beschriebenen Isolirung der nichtaldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls geringe Verluste unvermeidlich sind, so ist es einleuchtend, dass auch durch diesen Befund die Abwesenheit irgend wie namhafter Mengen optisch activer Aldehyde in dem Lemongrasöl dargethan wird. Der Versuch bestätigt ferner von Neuem den aus den Eigenschaften der aus Lemongrasöl abgeschiedenen Semicarbazone sich ergebenden Schluss: die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöles bestehen im Wesentlichen nur aus optisch inactivem Citral.

Untersuchung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls mittels der Doebner'schen Probe.

Diese Untersuchung ist neuerdings von O. Doebner selbst ausgeführt worden¹⁾. Der genannte Forscher hat die aus gleichen Gewichtsmengen von Citral und Lemongrasöl abgeschiedenen Proben von α -Citryl- β -naphhtocinchoninsäure qualitativ und quantitativ miteinander verglichen. Er folgert aus seinen Versuchen, dass Lemongrasöl als einzigen wesentlichen, aldehydischen Bestandtheil optisch inactives Citral enthält und dass sich davon in der von ihm untersuchten Probe Lemongrasöl ca. 82 pCt. vorfinden.

Die Doebner'schen Versuche bestätigen mithin die Resultate, welche bei der vorstehend beschriebenen Prüfung und Abscheidung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls mittels Natriumbisulfit und Semicarbazid erhalten worden sind.

O. Doebner²⁾ hat dargethan, dass Citral, ebenso wie Lemongrasöl, bei der Wechselwirkung mit β -Naphtylamin und Brenztraubensäure neben α -Citryl- β -naphhtocinchoninsäure kleine Mengen von α -Citronellyl- β -naphhtocinchoninsäure and möglicher Weise Spuren einer mit α -Citryl- β -naphhtocinchoninsäure isomeren Säure liefert.

Der sich daraus ergebende Schluss, dass im Lemongrasöl ebenso wie in dem daraus dargestellten Citral kleine Mengen von Citronellal, dem bekannten Dihydroderivat des Citrals, vorkommen und dass im Lemongrasöl wie im Handelscitral sich möglicher Weise auch noch Spuren eines anderen Aldehyds vorfinden, ändert nichts an der auf verschiedenen Wegen nachgewiesenen Thatsache, dass die aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls im Wesentlichen aus dem bekannten optisch inactiven Citral bestehen.

Technische Darstellung des Citrals aus Lemongrasöl.

Dieselbe geschieht entweder durch Aussieden des Citrals oder durch Abscheiden dieses Aldehyds aus seiner aus Lemongrasöl bereiteten krystallisirten Doppelverbindung mit Natriumbisulfit. Die Bildung von Doppelverbindungen mit Natriumbisulfit ist eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde. Der Umstand, dass die aus Lemongrasöl dargestellte Doppelverbindung, in üblicher Weise zersetzt, ein nahezu reines Citral liefert, welchem nur noch Spuren von Citronellal u. s. f. anhaften, beweist bereits, dass andere Aldehyde als Citral in irgendwie namhafter Menge im Lemongrasöl nicht vorkommen. Das käufliche, mittels des Natriumbisulfit-Verfahrens gereinigte Citral zeigt die zuletzt erörterte Beschaffenheit. Dieser Sachverhalt wird von den Chemikern der Firma Schimmel & Co. bestätigt. Die-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1888.

²⁾ loc. cit.

selben theilen mir mit, dass sie bei der Verarbeitung von Lemongrasöl einem anderen Aldehyd als dem bekannten Citral nicht begegnet sind.

Umwandlung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls in Pseudojonon.

Die Natur der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls lässt sich mit Sicherheit auch dadurch ermitteln, dass man Derivate dieser Aldehyde darstellt, welche sich unschwer von den übrigen Bestandtheilen des Lemongrasöls trennen lassen. Zu diesem Zwecke eignen sich besonders die alkalischen Condensationsproducte der Aldehyde mit Aceton, deren Semicarbazone sich durch Destillation im Dampfstrom von allen flüchtigen Beimengungen unschwer trennen lassen und bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die Condensationsproducte der betreffenden Aldehyde mit Aceton im reinen Zustande liefern. Aus Lemongrasöl wurde auf diesem, von mir erst jüngst¹⁾ ausführlich erläuterten Wege, immer reines Pseudojonon, das Product der alkalischen Condensation zwischen Citral und Aceton, gewonnen; woraus wiederum folgt, dass im Lemongrasöl ausser Citral kein anderer Aldehyd in namhafter Menge zugegen sein kann.

Wie man sieht, zeigen alle bis jetzt angestellten zuverlässigen Proben in voller Uebereinstimmung mit einander an, dass die unter dem Namen Citral bekannte Substanz der einzig wesentliche, aldehydische Bestandtheil des Lemongrasöls ist.

Es ist bekannt, dass Citral und Aceton durch alkalische Agentien zu Pseudojonon condensirt werden, und dass Säuren bezw. saure Agentien Pseudojonon in Jonon umwandeln. Die Bildungsbedingungen, die Constitution und die Methoden zum chemischen Nachweis beider Verbindungen habe ich in mehreren Abhandlungen ausführlich erörtert²⁾.

Condensation von Citral und Aceton mittels des alkalischen Agens, Chlorkalklösung, zu Pseudojonon.

In zwei vor Kurzem veröffentlichten Mittheilungen³⁾ beklagt sich J. Ziegler darüber, dass meine Arbeiten über die Veilchenketone noch nicht ausreichendes Licht über eine von ihm gemachte Erfindung verbreitet haben, welche durch Patente der Firma Franz Fritzsche & Co. in Hamburg seit dem Jahre 1896 bekannt geworden sei. J. Ziegler hat die im Lemongrasöl vorhandenen Aldehyde mittels des alkalischen

¹⁾ Diese Berichte 31, 822.

²⁾ F. Tiemann und Paul Krüger, diese Berichte 26, 2675. Ibidem 28, 1754. F. Tiemann, diese Berichte 31, 808 u. 867.

³⁾ Journ. prakt. Chem. (1898) 57, 493 und Bull. Soc. chim. 19, 20, 621.

Agens, wässrige Chlorkalklösung, in Anwesenheit von Alkohol und unter Zusatz von etwas Cobaltnitrat direct mit Aceton zu einem nach der Formel $C_{13}H_{20}O$ zusammengesetzten Keton, dem sogenannten Pseudoveilchenöl, condensirt und dieses durch längeres Kochen mit einer wässrigen Lösung von Natriumbisulfat, d. h. also einer Auflösung von Natriumsulfat und Schwefelsäure in Wasser in ein isomeres Product, das sogenannte »Veilchenöl künstlich«, umgewandelt.

Seit dem Jahre 1893 ist es bekannt¹⁾, dass durch alkalische Condensation von Citral mit Aceton Pseudojonon, $C_{13}H_{20}O$, entsteht und dass dieses unter der Einwirkung von Säuren in das isomere Jonon übergeht.

J. Ziegler benutzt die nämlichen Processe, zuerst die alkalische Condensation mit Aceton und sodann die Behandlung des Productes mit Säuren, um aus dem citralreichen Lemongrasöl das sogenannte Pseudoveilchenöl und das sogenannte »Veilchenöl künstlich« zu gewinnen. Er stellt gleichwohl die Behauptung auf, dass »Pseudoveilchenöl« und »Veilchenöl künstlich« einerseits vom Pseudojonon und Jonon andererseits verschieden seien. Er stützt sich dabei auf die Hypothese, dass Pseudoveilchenöl einem höher als Citral siedenden, davon verschiedenen, aldehydischen Bestandtheil des Lemongrasöls entstamme.

Diese Hypothese ist falsch, denn im Lemongrasöl finden sich ausser Citral andere Aldehyde in einer bei der alkalischen Condensation mit Aceton in Betracht kommenden Menge überhaupt nicht vor, wie seit der technischen Herstellung von Citral aus Lemongrasöl bekannt und im ersten Theil dieser Mittheilung nochmals auf verschiedenen Wegen ausführlich nachgewiesen ist.

Auch die Behauptung von J. Ziegler, dass Pseudoveilchenöl vom Pseudojonon verschieden sei und dass das sogenannte »Veilchenöl künstlich« kein Jonon enthalte, kann von vornherein als unrichtig zurückgewiesen werden; denn die in der Literatur vorliegenden Arbeiten über die Veilchenketone lassen auch nicht den geringsten Zweifel darüber zu, dass bei der Einwirkung alkalischer Agentien auf ein Gemenge von Aceton und citralhaltigem Lemongrasöl Pseudojonon entsteht und dass Jonon sich bildet, wenn man das Product dieser Condensation in geeigneter Weise mit Säuren bzw. sauren Agentien wie Natriumhydrosulfat, Ferrichlorid, arseniger Säure u. s. f. behandelt.

O. Doebner²⁾ hat gleichwohl in Verfolg der von ihm zur Charakterisirung der aldehydischen Bestandtheile des Lemongrasöls

¹⁾ Siehe z. B. D. R.-P. 73089.

²⁾ Diese Berichte 31, 1892.

unternommenen Untersuchung die obige Behauptung von J. Ziegler, welche sich auch in dem englischen Patent No. 26350, dem französischen Patent No. 260319 und dem amerikanischen Patent No. 601193 der Firma Fr. Fritzsche & Co. vorfindet, einer experimentellen Prüfung unterworfen und dabei festgestellt, dass das im Lemongrasöl enthaltene Citral, in der in den obigen Patenten vorgeschriebenen, verdünnt alkoholischen Lösung durch das alkalische Agens, Chlorkalklösung, mit Aceton in durchaus normaler Weise zu Pseudojonon condensirt wird und dass das gebildete Pseudojonon bei dem Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium wiederum in bekannter und normaler Weise Jonon liefert. O. Doebner hat ferner die Aufmerksamkeit auf den für den Sachverständigen ohne Weiteres offenbaren Sachverhalt gelenkt, dass die alkalische Chlorkalklösung nicht als solche die Condensation von Citral und Aceton zu Pseudojonon bewirkt, sondern, bevor diese Reaction eintritt, in bekannter Weise und im Verlauf weniger Augenblicke von Aceton und dem gleichzeitig anwesenden Alkohol unter Bildung von Chloroform, Calciumchlorid und Calciumhydrat, welch' letzteres sich zum grösseren Theil in fester Form ausscheidet, zerlegt wird. Als condensirende Agentien für die Darstellung von Pseudojonon aus Citral und Aceton sind in dem D. R.-P. 73089 in erster Linie Erdalkalimetallhydrate empfohlen worden. O. Doebner weist zum Schluss darauf hin, dass bei der Chlorkalkcondensation die Vereinigung von Citral und Aceton zu Pseudojonon thatsächlich ebenfalls durch ein Erdalkalimetallhydrat, nämlich Calciumhydrat, bewirkt wird. Auch ich habe einige Versuche über die Wirkung von Chlorkalklösung als Mittel zur alkalischen Condensation von Aceton mit Citral, bezw. mit dem in Lemongrasöl sich vorfindenden Citral zu Pseudojonon angestellt und kann die Doebner'schen Beobachtungen im vollen Umfange bestätigen.

Unterchlorigsaures Calcium wird in der wässrigen Chlorkalklösung durch Alkohol oder Aceton oder eine Mischung beider fast augenblicklich unter Bildung von Chloroform und Calciumhydrat zerstört, während diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht bemerkbar auf Citral oder Lemongrasöl einwirkt. Nach den auf meine Veranlassung angestellten titrimetrischen Versuchen enthielt eine gesättigte, wässrige, durch Alkohol oder Aceton oder eine Mischung beider zersetzte Chlorkalklösung von mineralischen Bestandtheilen ausser Chlorcalcium pro Liter 17.5—18.5 g Calciumhydrat im aufgeschwemmten und gelösten Zustande. Der von J. Ziegler¹⁾ empfohlene Zusatz von Cobaltnitrat hat entsprechend der dadurch verursachten Zersetzung des Calciumhypochlorits eine geringe Verminderung des bei der Einwirkung von

¹⁾ loc. cit.

Alkohol und Aceton auf Chlorkalklösung erzeugten Calciumhydrats zur Folge. Bei dem von J. Ziegler empfohlenen Zusatz von 0.5 g Cobaltnitrat pro 1 Liter Chlorkalklösung fiel z. B. der Gehalt der durch Alkohol und Aceton zersetzten Chlorkalklösung an gelöstem und aufgeschwemmtem Calciumhydrat von 18.83 auf 17.76 g. Wendet man soviel Cobaltnitrat an, dass freies Calciumhydrat bei der durch Alkohol und Aceton bewirkten Zersetzung der Chlorkalklösung nicht mehr entsteht, oder zerstört man das gebildete Calciumhydrat, indem man es z. B. durch Einleiten von Kohlensäure vollständig in Calciumcarbonat umwandelt, so tritt in dem Reaktionsgemisch eine Condensation zwischen Aceton und Citral, bzw. dem in dem angewandten Lemongrasöl befindlichen Citral nicht mehr ein.

Wenn man behufs Darstellung des sogen. Pseudoveilchenöls ein Gemenge aus Chlorkalklösung, Cobaltnitrat, Alkohol, Aceton und Lemongrasöl in den durch die oben citirten Patente der Firma Fr. Fritzsche & Co. vorgeschriebenen Verhältnissen längere Zeit erhitzt, so wird durch das bei der Zersetzung der Chlorkalklösung mittels Alkohol und Aceton erzeugte Calciumhydrat das gleichzeitig gebildete Chloroform grossentheils zu Ameisensaurem Calcium und Chlorkalk umgesetzt, und ausserdem werden dadurch die im angewandten Lemongrasöl vorhandenen Ester des Geraniols verseift. In Folge dessen vermindert sich der Gehalt des Reaktionsgemisches an freiem Calciumhydrat. Bei einem bezüglichen Versuch wurde z. B. nach sechsständigem Kochen ein Zurückgehen des Gehaltes der Mischung an freiem Calciumhydrat von 18.86 auf 3.31 g pro L angewandter Chlorkalklösung constatirt. In Lösung befanden sich reichliche Mengen von Ameisensaurem Calcium wie auch Calciumsalze anderer organischer Säuren. Wenn man in dem vorstehend erwähnten Reaktionsgemisch die Chlorkalklösung durch die äquivalente Menge sorgfältig bereiteter Kalkmilch ersetzt, so erfolgt die Condensation zwischen Citral und Aceton genau in gleicher Weise. In diesem Falle ist aber in der wässrigen Lösung, welche zurückbleibt, wenn man aus der Masse Alkohol, überschüssiges Aceton und die nicht in Reaction getretenen Bestandtheile des Lemongrasöls im Dampftrom abdestillirt, Ameisensäure nicht nachzuweisen, woraus hervorgeht, dass die bei Anwendung von Chlorkalklösung gefundene Ameisensäure der erörterten Umsetzung zwischen Calciumhydrat und Chloroform entstammt.

Ich stelle hierunter den von J. Ziegler¹⁾ angegebenen Eigenschaften des Pseudoveilchenöls und des »Veilchenöls künstlich« die bekannten Eigenschaften des Pseudojonons und Jonons gegenüber.

¹⁾ loc. cit.

I.

	Pseudoveilchenöl	Pseudojonon
Siedepunkt unter 12 mm Druck	155—170°	143—145°
Volumgewicht bei 20°	0.898	0.9044
Brechungsindex n_D	1.537	1.5275
Schmelzpunkt der am leichtesten isolirbaren Modification des Semicarbazons	143°	142°.

II.

	Veilchenöl künstlich	Jonon
	unter 12 mm Druck	unter 10 mm Druck
	145—150°	126—128°
Siedepunkt	unter Atmosphären- druck 760 mm	unter Atmosphären- druck 755 mm
	271—273°	254—258°
	bei 15°	bei 20°
Volumgewicht	0.952	0.9351
Brechungsindex n_D	1.512	1.507
		von α -Jonon leicht isolirbare Modification
Schmelzpunkt des Semicarbazons 142°		138° 145°
		von α -Jonon zuerst ausfallend
Schmelzpunkt des <i>p</i> -Bromphenylhydrazons 146°		142—143° 115—116°

In den citirten Patenten der Firma Franz Fritzsche & Co. ist als charakteristische Eigenschaft des »Pseudoveilchenöls« und des »Veilchenöls künstlich« die optische Activität dieser Präparate angegeben. Von diesen Eigenschaften ist in den bezüglichen Veröffentlichungen von J. Ziegler nicht mehr die Rede. Der genannte Autor dürfte sich inzwischen davon überzeugt haben, dass die optische Activität der obigen Präparate nicht länger als ein Grund ihrer Verschiedenheit von Pseudojonon und Jonon angeführt werden darf. Pseudojonon und Jonon sind chemische Substanzen, welche sowohl durch methodisches Aussieden als auch durch Abscheiden aus ihren Doppelverbindungen mit Natriumbisulfit und Regeneriren aus ihren Semicarbazonen, sowie, soweit Jonon in Betracht kommt, auch aus anderen Condensationsproducten dieses Ketons mit substituirten Ammoniaken isolirt worden sind. Ein Blick auf die in der vorstehenden Tabelle angeführten Siedepunkte des Pseudoveilchenöls und des »Veilchenöls künstlich« zeigt, dass beide Präparate directe Reactionsproducte und nicht methodisch ausgesiedete, chemische Substanzen darstellen.

Wenn man diesem Umstande Rechnung trägt und sich in's Gedächtniss zurückruft, dass die ungesättigten Ketone, Pseudojonon und Jonon, ebenso wie andere Körper, die doppelte Kohlenstoffbindungen

aufweisen, leicht in Polymere übergehen, bezw. verharzen und immer einen zu hohen Siedepunkt zeigen, so lange ihnen solche Verunreinigungen noch anhaften, wenn man die bei der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von auf verschiedenen Wegen gereinigtem Pseudojonon (diese Berichte 31, 844) und von auf verschiedenen Wegen gereinigtem Jonon (diese Berichte 31, 851) ermittelten Zahlen in Betracht zieht, welche unter sich ebenfalls geringe Abweichungen zeigen, wenn man fernerhin bedenkt, dass Jonon je nach der Art seiner Darstellung aus wechselnden Mengen der beiden Spielarten α - und β -Jonon von etwas verschiedenen physikalischen Eigenschaften besteht, und wenn man schliesslich erwägt, dass die Schmelzpunktbestimmung des für Jonon sehr charakteristischen, aber auch äusserst zersetzlichen α -Jonon-*p*-bromphenylhydrazons gewisse Schwierigkeiten bietet (siehe den für diese Verbindung, diese Berichte 28, 1756, angegebenen Schmelzpunkt von 140–145°), so ergibt sich mit Sicherheit, dass die von J. Ziegler ermittelten, in der obigen Tabelle angeführten Zahlenwerthe nicht die geringsten Anhaltspunkte für die von diesem Autor gemachte Annahme einer wesentlichen Verschiedenheit zwischen Pseudoveilchenöl und Pseudojonon, sowie zwischen »Veilchenöl künstlich« und Jonon bieten, sondern vielmehr als wesentlichen Bestandtheil des Pseudoveilchenöls Pseudojonon und als wesentlichen Bestandtheil des »Veilchenöls künstlich« Jonon anzeigen.

Um jeden Zweifel über diesen Sachverhalt zu beseitigen, habe ich genau nach den Angaben der citirten Patente von Fr. Fritzsche & Co. durch directe alkalische Condensation von Aceton mit dem im Lemongrasöl sich vorfindenden Citral unter Anwendung von Chlorkalklösung als alkalisches Condensationsmittel und unter Zusatz von Cobaltnitrat grössere Mengen des sogen. Pseudoveilchenöls darstellen und dieses, wie vorgeschrieben, durch Kochen mit einer wässrigen Lösung von saurem schwefelsaurem Natrium in das sogen. »Veilchenöl künstlich« umwandeln lassen. In den erwähnten Patenten von Fr. Fritzsche & Co. ist als ein Ersatzmittel der Chlorkalklösung das alkalische Agens, Baryumsuperoxydhydrat, angeführt und sind als Ersatzmittel für saures schwefelsaures Natrium zur sauren Invertirung des Pseudoveilchenöls arsenige Säure und das bei dem Erwärmen mit organischen Substanzen unter Bildung von Salzsäure zerfallende Ferrichlorid, Fe_2Cl_3 , angegeben. Auch die Wirkung dieser Agentien ist experimentell von mir geprüft worden.

Dabei hat sich herausgestellt, dass den Angaben in den Jononpatenten genau entsprechend¹⁾ ein Gemenge aus Citral und Aceton durch alkalische Condensation immer in Pseudojonon umgewandelt wird und dass letzteres bei saurer Invertirung stets Jonon liefert.

¹⁾ S. z. B. das D. R.-P. 73089.

Ich erörtere hierunter insbesondere die chemische Untersuchung der nach der Hauptvorschrift der Patente von Fr. Fritzsche & Co. (Alkalische Condensation mittels Chlorkalklösung unter Zusatz von Cobaltnitrat und saure Invertirung mittels Natriumhydrosulfat) dargestellten Präparate: »Pseudoveilchenöl« und »Veilchenöl künstlich.«

a) Pseudoveilchenöl.

Das direct gewonnene, durch methodisches Aussieden nicht weiter gereinigte Präparat stellt ein gelbliches Oel dar, welches unter 15 mm Druck bei 135 — 165° siedete und bei 20° ein Volumgewicht von 0.899 zeigte. Die optische Activität des Veilchenöls wird, wie hierunter dargethan ist, ausschliesslich von Fremdkörpern bedingt und zeigt, je nachdem man diese mehr oder weniger durch Destillation im Dampfströme abgetrennt hat, entsprechende Schwankungen.

Das aus dem Pseudoveilchenöl in bekannter Weise dargestellte Semicarbazon zeigt die bekannten Eigenschaften des aus dem Pseudojonon erhältlichen Gemenges von Semicarbazonmodificationen. Durch Umkrystallisiren zuerst aus Benzol und Ligroin und sodann aus Alkohol wurde daraus die bekannte bei 142° schmelzende Modification des Pseudojononsemicarbazons gewonnen, welche bei weiterem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.

Gef. » 67.55, » 9.62, » 17.18.

Durch Zersetzen der krystallisirten Semicarbazone mit alkoholischer Schwefelsäure wurde optisch inactives Pseudojonon erhalten, welches unter 13 mm Druck bei 145 — 147° siedete und bei 20° ein Volumgewicht von 0.8984 und einen Refraktionsindex n_D von 1.5335 zeigte.

Reines, optisch inactives Pseudojonon lässt sich aus dem Veilchenöl leicht auch gewinnen, indem man dasselbe mittels der Natriumbisulfiddoppelverbindung (siehe diese Berichte 31, 842) reinigt. Das gewonnene Pseudojonon siedete unter 15 mm bei 149 — 152°, hatte bei 20° ein Volumgewicht von 0.8975 und einen Brechungsindex n_D von 1.537.

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.

Gef. » 80.77, » 10.43.

Das aus der Bisulfiddoppelverbindung abgeschiedene Pseudojonon lieferte das nämliche Gemenge von Semicarbazonen wie das Pseudoveilchenöl. Daraus ergibt sich, dass Pseudojonon fertig gebildet im Pseudoveilchenöl sich vorfindet.

Um den wesentlichen Bestandtheil des Pseudoveilchenöls noch weiter als Pseudojonon zu kennzeichnen, wurde Pseudoveilchenöl auf die (diese Berichte 31, 848) beschriebene Weise 1. direct in β -Jonon und 2. in Jonen und Jonirigenticarbonsäure übergeführt.

Das aus dem Pseudoveilchenöl mittels concentrirter Schwefelsäure dargestellte β -Jonon (Ausbeute ca. 50 pCt.) wurde durch Umwandlung in das bei 148° constant schmelzende Semicarbazon als solches charakterisirt. Das betreffende Semicarbazon lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.

Gef. » 67.36, » 9.60, » 17.02.

Das aus dem Pseudoveilchenöl durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor gewonnene rohe Jonen (Ausbeute ca. 50 pCt.) wurde durch Oxydation zuerst mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäure und Schwefelsäure in Jonirigenticarbonsäure übergeführt, welche nach Umwandlung in ihr Anhydroderivat bei 214° schmolz.

$C_{12}H_{12}O_6$. Ber. C 57.14, H 4.76.

Gef. » 57.08, » 5.10.

Durch die vorstehenden Versuche wird von Neuem der experimentelle Beweis erbracht, dass Pseudoveilchenöl im Wesentlichen aus Pseudojonon besteht.

b) »Veilchenöl künstlich.«

Das nach der Vorschrift der Patente von Fr. Fritzsche & Co. bereitete »Veilchenöl künstlich« siedete im rohen Zustande unter 15 mm Druck zwischen 130 — 150° unter Hinterlassung von 10 pCt. eines verharzten Rückstandes und hatte bei 20° ein Volumgewicht von 0.9301.

Bei methodischem Uebersieden liess sich dasselbe sofort in folgende Fractionen zerlegen:

	Druck	Siedepunkt	Volumgewicht bei 20°	Procente
Fraction 1	15 mm	131—135°	0.9319	30
» 2	»	135—140°	0.9245	42
» 3	•	140—150°	0.9159	18
Verharzter Rückstand	—	—	—	10

Ich stelle diesen Zahlen diejenigen gegenüber, welche ich bei dem ersten Fractioniren einer im Handel vor dem gerichtlicherseits erfolgten, vorläufigen Verkaufsverbot bezogenen Probe des in der Fabrik von Fr. Fritzsche & Co. hergestellten Veilchenöls ermittelt habe:

	Druck	Siedepunkt	Volumgewicht bei 20°	Procente
Fraction 1	15 mm	132—135°	0.9324	34
• 2	»	135—140°	0.9321	45
» 3	»	140—148°	0.9248	12
Verharzter Rückstand	—	—	—	8

Man ersieht alsbald, dass die bei einmaligem methodischem Sieden aus dem selbst hergestellten und dem im Handel bezogenen

Veilchenöl erhaltenen Fractionen sich im Allgemeinen entsprechen und dass weder das eine noch das andere Präparat ein chemisches Individuum darstellt. Das Sinken der Volumgewichte bei steigendem Siedepunkt in den obigen Tabellen zeigt an, dass den untersuchten Präparaten von Veilchenöl noch namhafte Mengen von unverändertem Pseudojonon anhaften. Dieses lässt sich durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge beseitigen, welche Pseudojonon schneller als Jonon verharzt. Eine so behandelte und danach im Dampfstrom übergesiedete Probe von »Veilchenöl künstlich« siedete unter 15 mm Druck bei 130—139° und hatte bei 17° ein Volumgewicht von 0.939, während eine gleich behandelte Probe von käuflichem Jonon unter 15 mm Druck bei 130—135° übergang und bei 20° ein Volumgewicht von 0.9346 zeigte.

Bereits aus diesen Versuchsergebnissen folgt, dass der wesentliche Bestandtheil des Veilchenöls Jonon ist.

Dem durch blosses Fractioniren oder auf dem soeben besprochenen Wege aus dem »Veilchenöl künstlich« abgeschiedenen Jonon haften hartnäckig optisch active Beimengungen an, welche eine geringe Linksdrehung des Jonons bewirken.

Um Aufschluss über die Natur der drehenden Beimengungen des Veilchenöls zu erlangen, wurden die darin enthaltenen Ketone in Eisessiglösung mittels *p*-Bromphenylhydrazin in die entsprechenden *p*-Bromphenylhydrazone übergeführt. Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, der bei dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand der Destillation im Dampfstrom unterworfen und dadurch eine Trennung der nicht flüchtigen *p*-Bromphenylhydrazone von den flüchtigen, von *p*-Bromphenylhydrazin nicht gebundenen Bestandtheilen des Veilchenöls bewerkstelligt. Aus 50 g Veilchenöl, welches im 1 dm-Rohr ca. 2° nach links drehte, wurden auf diesem Wege ca. 6 g = 12 pCt. eines Oeles gewonnen, welches sich bei der Prüfung mit *p*-Bromphenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat als völlig frei von Ketonen erwies und auch den charakteristischen Veilchengeruch nicht mehr besass. Das Oel siedete unter 18 mm Druck zwischen 130—145°, hatte bei 22° ein Volumgewicht von 0.949 und zeigte im 1 dm-Rohr eine Linksdrehung von 13° 45'.

Bei der Elementaranalyse des Oeles wurden die folgenden Zahlen erhalten, welchen ich die für ein Keton von der Formel $C_{13}H_{20}O$ und einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{16}$ berechneten Werthe gegenüberstelle:

$C_{13}H_{20}O$.	Ber. C 81.25, H 10.42.
$C_{10}H_{16}$.	Ber. » 88.24, » 11.76.
	Gef. » 87.98, » 10.78.

Diese Zahlen zeigen an, dass das obige Oel fast ausschliesslich aus optisch activen Terpenen besteht.

Der ermittelten Linksdrehung von 6 g dieses aus 50 g Veilchenöl isolirten Oeles entspricht eine Linksdrehung des Veilchenöls von $1^{\circ} 39'$, während das geprüfte Veilchenöl thatsächlich eine Linksdrehung von ca. 2° zeigte. Wenn man die unvermeidlichen Verluste bei der Isolirung der optisch activen Terpene berücksichtigt, so ist es klar, dass diese allein die optische Activität des Veilchenöls veranlassen.

Jonon lässt sich aus seinen *p*-Bromphenylhydrazonen nicht so leicht und vollständig wie aus seinen Semicarbazonen regeneriren, welch' letztere sich andererseits nicht so gut zur Isolirung der neben Jonon im Veilchenöl vorhandenen Substanzen eignen, da geringe Antheile derselben durch strömenden Wasserdampf unter Rückbildung von Jonon zerlegt werden.

Um aus dem Veilchenöl die vorhandenen Ketone abzuscheiden und zu kennzeichnen, habe ich mich daher der Semicarbazone bedient. Zu dem Ende wurden 50 g »Veilchenöl künstlich« mit 40 g Semicarbazidchlorhydrat und 60 g Natriumacetat in verdünntem Alkohol gelöst. Nach 24 Stunden wurde das mit viel Wasser versetzte Reactionsgemisch ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen. Bei der Behandlung des beim Abdestilliren des Aethers erhaltenen Rückstandes mit strömendem Wasserdampf gingen 11 g = 22 pCt. eines von Jonon nicht völlig freien Oeles über, welches unter 18 mm Druck bei $130-145^{\circ}$ siedete, bei 22° ein Volumgewicht von 0.942 zeigte, im 1 dm-Rohr die Ebene des polarisirten Lichtstrahls um $10^{\circ} 40'$ nach links ablenkte und, wie schon diese Zahlen zeigen, die Gesamtmenge der im Veilchenöl noch vorhandenen, optisch activen Terpene enthielt.

Die im Destillirkolben zurückgebliebenen öligen Semicarbazone wurden mit alkoholischer Schwefelsäure gespalten, wobei ein optisch völlig inactives Gemisch aus Jonon und Pseudojonon erhalten wurde (Ausbeute 60 pCt. vom Gewicht des angewandten Veilchenöls). Nach der Zerstörung des darin befindlichen Pseudojonons mittels alkoholischer Kalilauge und dem Ueberdestilliren des unzersetzt gebliebenen Ketons in einem starken Dampfstrom resultirte nahezu reines Jonon, welches unter 15 mm Druck bei $130-138^{\circ}$ siedete, bei 20° ein Volumgewicht von 0.938 und einen Brechungsindex n_D von 1.5075 zeigte.

Die Abscheidung des optisch inactiven Gemisches von Jonon und Pseudojonon aus dem Veilchenöl kann mit gleichem Erfolg auch mit Hilfe von Natriumbisulfit (siehe diese Berichte 31, 851) geschehen.

Um Jonon als wesentlichen Bestandtheil des Veilchenöls noch weiter zu kennzeichnen, habe ich direct im Veilchenöl α -Jonon und

β -Jonon nachgewiesen und schliesslich den aus Veilchenöl in bekannter Weise hergestellten Kohlenwasserstoff Jonen zu Jonirigetricarbonsäure aboxydirt.

α -Jonon lässt sich am schnellsten aus dem Veilchenöl in Form seines bei $142-143^{\circ}$ schmelzenden *p*-Bromphenylhydrazons abscheiden. Zu dem Ende wurde Veilchenöl in der sechsfachen Menge Eisessig gelöst und mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem *p*-Bromphenylhydrazin in Eisessig versetzt. Die im Verlauf von einer halben Stunde abgeschiedenen Krystalle wurden mit wenig Eisessig gewaschen und durch Aufstreichen auf eine Thonplatte schnell bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die zweimal aus Ligroin und sodann aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei $142-143^{\circ}$ und zeigte die charakteristischen Formen des α -Jonon-*p*-bromphenylhydrazons. Ihre Identität mit dieser Verbindung wurde durch krystallographische Messungen und die optische Krystalluntersuchung bestätigt.

$C_{19}H_{25}N_2Br$. Ber. C 63.16, H 6.92, Br 22.16.
Gef. » 62.72, » 6.86, » 22.12.

Die Anwesenheit von β -Jonon im Veilchenöl lässt sich am schnellsten und einfachsten durch Abscheidung des bei 148° schmelzenden, eigenartigen β -Jononsemicarbazons aus dem Veilchenöl darthun. Veilchenöl enthält ausser optisch activen Terpenen neben α - und β -Jonon auch noch Pseudojonon, welches das Auskrystallisiren der Semicarbazone von α - und β -Jonon ungemein beeinträchtigt. Es empfiehlt sich daher, das Pseudojonon durch kurzes Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zu zersetzen und die übrigen Bestandtheile des Veilchenöls von dem verharzten Pseudojonon durch Destillation in einem starken Dampfstrom zu trennen, bevor man die Semicarbazidprobe auf β -Jonon anstellt.

Das so behandelte Veilchenöl lieferte ein Gemenge von Semicarbazonen, welches nach dem Auskrystallisiren aus stark abgekühltem Ligroin um 115° schmolz und aus welchem durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das constant bei 148° schmelzende β -Jononsemicarbazon isolirt werden konnte.

$C_{14}H_{23}N_3O$. Ber. C 67.47, H 9.24, N 16.86.
Gef. » 67.35, » 9.59, » 17.23.

Jonenprobe. 50 g Veilchenöl lieferte nach fünfzehnstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor ca. 20 g rohes Jonen, welches mit Kaliumpermanganat und sodann mit Chromsäuregemisch oxydirt wurde. Dabei entstand in reichlichen Mengen Jonirigetricarbonsäure, welche nach Umwandlung in ihr Anhydroderivat bei 214° schmolz.

Durch die beschriebenen Versuche ist Jonon nochmals als wesentlichster Bestandtheil des »Veilchenöls künstlich« nachgewiesen worden.

Aus den in dieser Mittheilung constatirten Thatsachen erhellt, dass die von J. Ziegler bemängelten Veröffentlichungen über die Veilchenketone ausreichende Unterlagen und Handhaben zur Beurtheilung und zum sicheren Erkennen der Bildungsweisen und der chemischen Natur des sogenannten Pseudoveilchenöls und des »Veilchenöls künstlich« bieten und in diesem Sinne volles Licht über die von J. Ziegler gemachten Beobachtungen verbreiten. Es geht daraus von Neuem hervor, dass J. Ziegler aus denselben Ausgangsmaterialien, Citral und Aceton, mittels der gleichen chemischen Prozesse, zuerst alkalische Condensation und sodann saure Inventirung, die nämlichen Producte, Pseudojonon und Jonon, erzeugt, wie es in dem durch das D. R.-P. 73089 und die bezügliche Abhandlung über das Veilchenaroma¹⁾ zuerst bekannt gewordenen Verfahren geschieht.

Ich bin Hrn. Dr. R. Schmidt, welcher mich bei Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

¹⁾ F. Tiemann und Paul Krüger, loc. cit.

Berichtigungen.

Jahrg. 31, Heft 11, S. 1678, in der Fussnote lies: »organischen« statt »anorganischen«.

Jahrg. 31, Heft 11, S. 1680, Z. 10 v. o. lies: »C₁₈H₁₃N₃O₇« statt »C₁₈H₁₃NO₇«.

Jahrg. 31, Heft 12, S. 1891, Z. 21 v. o. lies: »240—260°« statt »140—160°«.

Jahrg. 31, Heft 12, S. 1892, Z. 11 v. o. lies: »Es unterschied sich davon auch nicht mehr wie das rohe Keton durch optische Activität, vielmehr erwies es sich als optisch inactiv« statt »Es unterschied sich davon nur durch seine optische Activität«.