

Benzol-Gemisches noch etwas vermehren ließ. Die Krystallmasse wurde darauf mit $\frac{1}{2}$ l Nitrobenzol auf 150° erwärmt und nach dem Erkalten vom größtenteils ungelöst gebliebenen Indigo abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde nun i. Vak. im Luftbad bis auf 50 ccm abdestilliert. Der ausgefallene Farbstoff (4.5 g entsprechend 22% d. Th.) wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und erwies sich als Vinylindigo.

Kontrolle der beim gleichen Ansatz entstehenden Gase: Das Einschlußrohr wird zu einer Olive, erst dann zu einer Capillare ausgezogen, diese nach dem Erhitzen vorsichtig angeritzt und ein stramm sitzender Druckschlauch über die Olive gestülpt. Dieser führt zu einer 2 l fassenden zunächst mit Wasser gefüllten Gasflasche, die durch Senken eines tiefer stehenden Niveaugefäßes Unterdruck erhält und auf die Capillare eine Saugwirkung ausübt. Beim vorsichtigen Abbrechen der Capillare strömt das Gas in die 2-l-Flasche; zur Austreibung allen Gases erwärmt man noch das Einschlußrohr auf 40° im Wasserbad. Dann wird die Gesamtmenge des vorhandenen Gases bei Niveaugleichheit gemessen und 100 ccm davon im Orsat-Apparat untersucht. Gef. 6.6 ccm CO₂, 1.4 ccm ungesättigte Kohlenwasserstoffe, 2.4 ccm O₂, 64.2 ccm CO, Rest unverbrennbar.

Vergleichende Gaskontrolle der Reaktion zwischen 10 g Dehydroindigo und Acrylsäureester, die nach Pummerer und Stieglitz²⁾ 15 Stdn. gekocht waren: Die vorhandene Gasmenge betrug 52 ccm, wovon 50 ccm im Orsat-Apparat untersucht wurden: 2 ccm CO₂, 1 ccm O₂, 13.5 ccm CO, keine ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Rest unverbrennbar.

Bei beiden Versuchen ist etwas Sauerstoff aus der überstehenden Luft verbraucht worden. Die Kohlenoxyd-Abspaltung ist im Falle des Propiolsäureesters mehr als doppelt so groß wie im Falle des Acrylsäureesters (64.2 : 27).

42. Hans Köster: Über die Kondensation des Citrals mit Ketonen. V. Mitteil. über Riechstoffe der Jonongruppe*).

[Aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Haarmann & Reimer, Holzminden.]
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. November 1944.)

Citral läßt sich im alkalischen Medium mit den α -Methylen-Gruppen von Äthyl- und Propylketonen kondensieren; mit Diäthylketon ergibt es 1.3-Dimethyl-pseudojonon, mit Methylpropylketon 3-Äthyl- neben 1-Äthyl-pseudojonon. Wie hiernach zu erwarten, enthalten die technischen Methyljonone die 3-Methyl- neben den 1-Methyl-Isomeren. Die diesen Feststellungen widersprechenden Befunde anderer Bearbeiter erklären sich dadurch, daß von ihnen die in Bisulfidlösung schwer bis unlöslichen Anteile der Kondensationsprodukte, welche die Pseudoverbindungen mit verzweigter Kette enthalten, übersehen wurden.

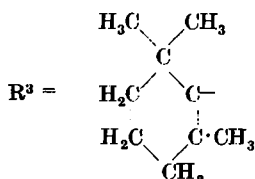
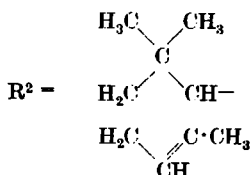
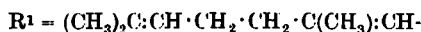
Es werden die α - und β -Formen des 1.3-Dimethyl-, des 1-Äthyl- und des 3-Äthyl-jonons dargestellt. An Hand einer durch die Eigenschaften dieser Jonone ergänzten Zusammenstellung von Verbindungen der Jonon-Iron-Gruppe werden einige *cis-trans*-Isomerieerscheinungen besprochen.

Eine Nachprüfung des Dtsch. Reichs-Pat. 150827 widerlegte, wie bereits mitgeteilt¹⁾, dessen Angaben über die Kondensation der Cyclocitrals (VIII, IX) mit Methyl-äthylketon, bestätigte dagegen die auf die Kondensation von Citral (I) mit Methyl-äthylketon bezüglichen. Bei dieser entstehen zwei strukturisomere Methylpseudojonone (III, IV), die sich in ihrem Verhalten gegen Bisulfidlösung unterscheiden. Jede der beiden

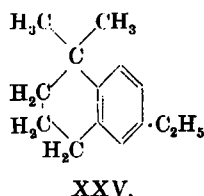
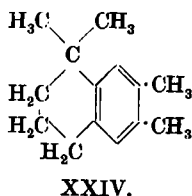
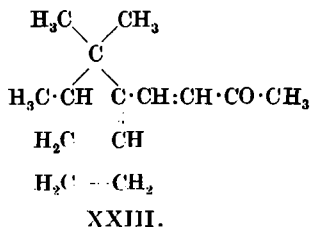
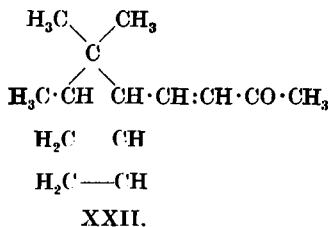
*) IV. Mitteil.: B. 77, 559 [1944]. ¹⁾ H. Köster, B. 77, 553 [1944].

Pseudoverbindungen ergibt bei der Cyclisierung mittels Säuren ein α - und ein β -Methyljonon. Zwei der so erhaltenen vier Methyljonone, die 1-Methyl-jonone (= *n*-Methyljonone) XII u. XIII, lassen sich durch Kochen mit sulfithaltiger Bisulfidlösung auf ähnliche Weise, wenn auch schwieriger als das ihnen entsprechende 1-Methyl-pseudojonon (III), in wasserlösliche Sulfonsäuresalze überführen. Die beiden 3-Methyl-jonone (Isomethyljonone) XIV u. XV, am positiven Ausfall der Hypojoditprobe²⁾ als Methylketone kenntlich, überstehen die Bisulfitkochen unverändert und lassen sich durch Extrahieren der Sulfonsäurelösung mit Äther von den *n*-Verbindungen trennen.

- | | |
|---|--|
| I. $R^1 \cdot (CHO)$ | II. $R^1 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ |
| III. $R^1 \cdot (H:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)$ | IV. $R^1 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ |
| V. $R^1 \cdot (H:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)$ | VI. $R^1 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ |
| VII. $R^1 \cdot (H:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3)$ | VIII. $R^2 \cdot CHO$ |
| | IX. $R^3 \cdot CHO$ |



- | | |
|--|---|
| X. $R^2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ | XI. $R^3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ |
| XII. $R^2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ | XIII. $R^3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ |
| XIV. $R^2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ | XV. $R^3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ |
| XVI. $R^2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ | XVII. $R^3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ |
| XVIII. $R^2 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ | XIX. $R^3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ |
| XX. $R^2 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ | XXI. $R^3 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ |



Zu wesentlich anderen Ergebnissen kamen später G. W. Pope und M. T. Bogert³⁾. Sie führten einige Handelsmethyljonone sowie ein von ihnen selbst hergestelltes Methyljonon durch Destillation mit Jod in Kohlenwasserstoffe über, in denen sie 1.1-Dimethyl-

²⁾ H. Köster, Journ. prakt. Chem. [2] 143, 249 [1935].

³⁾ Journ. org. Chemistry 2, 276 [1937].

6-äthyl-tetralin (XXV) fanden, das offenbar aus *n*-Methyljonon (XII, XIII) entstanden war. Der Nachweis von 1.1.6.7-Tetramethyl-tetralin (XXIV), das sich aus Isomethyljonon (XIV, XV) bilden sollte, gelang ihnen nicht. Daraufhin erschien ihnen die Anwesenheit der Isomethyljonone zweifelhaft. Als Stütze ihrer Auffassung führten sie eine Arbeit von H. Hibbert u. L. T. Cannon⁴⁾ an, die es für erwiesen hielten, daß Citral sich mit anderen als Methylketonen nur sehr schwer oder überhaupt nicht kondensieren läßt. Da die erstgenannten Autoren ausdrücklich auf das Abweichen dieser und ihrer eigenen Befunde von den von mir erhaltenen hinwiesen, habe ich einige der Versuche wiederholt. Dabei stellte ich folgendes fest:

1. Bei Ausführung der Kondensation von Citral (I) mit Methyl-äthyl-keton nach den Angaben von Pope und Bogert entsteht ein Gemisch von 1-Methyl-mit schätzungsweise 15—20% 3-Methyl-pseudojonon (III, IV).

Sämtliche von mir untersuchten Handels-Methyljonone enthielten Isomethyljonon, mit Ausnahme einiger weniger Spezialprodukte, die offensichtlich einer Isomerentrennung unterworfen worden waren.

Daß Pope und Bogert die 3-Methyl-Verbindungen übersahen, dürfte hauptsächlich daran liegen, daß sie durch allzu sorgfältiges Fraktionieren des Gemisches der Methylpseudojonone bei zu knapp gewähltem Siedeintervall einen großen Teil des 3-Methyl-pseudojonons von vornherein ausschalteten: andernfalls hätte dieses Isomere mindestens als ein nach der Bisulfitkochung der Pseudojonone ätherlöslich gebliebener Anteil erscheinen müssen.

2. Bei mehrmaliger Destillation, zuerst mit Jod, dann über Natrium nach der Vorschrift von M. T. Bogert u. V. G. Fourman⁵⁾ entstehen aus Methyljonon Kohlenwasserstoffgemische, aus denen sich einheitliche Verbindungen nicht leicht isolieren lassen. Es beweist daher keineswegs die Abwesenheit von Isomethyljonon, wenn Pope und Bogert das daraus erwartete Tetramethyl-tetralin (XXIV) nicht fassen konnten. Der Nachweis dieses Kohlenwasserstoffes gelingt jedoch, wie Y. R. Naves u. P. Bachmann⁶⁾ kürzlich mitteilten, bei Verwendung von reinem α -Isomethyljonon (XIV) als Ausgangsmaterial; er entsteht in erheblich geringerer Ausbeute als das Dimethyl-äthyl-tetralin (XXV) aus den *n*-Verbindungen.

3. Auch die Befunde von Hibbert u. Cannon⁴⁾ konnten von mir z. Tl. nicht bestätigt werden. Citral (I) läßt sich mit Diäthylketon auf die übliche Weise zu 1.3-Dimethyl-pseudojonon (V) kondensieren. Offenbar wurde dieses Reaktionsprodukt übersehen, weil Hibbert u. Cannon voraussetzten, es müsse in Bisulfit löslich sein; es bleibt jedoch bei der Bisulfitkochung unverändert und fällt mit den ätherlöslichen Bestandteilen an.

Durch Darstellung und Charakterisierung der beiden Dimethyljonone (XVI, XVII), die bei der Cyclisierung dieses homologen Pseudojonons entstehen, ließ sich eindeutig zeigen, daß Citral im alkalischen Medium zur Kondensation mit der Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ - befähigt ist.

Darüber hinaus läßt sich Citral sogar noch mit der Propyl-keton-Gruppe kondensieren. Zwar gelang es mir bisher nicht, vom Dipropyl-keton ausgehend

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 119 [1924].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4670 [1933].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **26**, 2151 [1943].

zu krystallisierten Derivaten des Diäthyljonons zu gelangen. Jedoch fand ich — wiederum im Gegensatz zu Hibbert u. Cannon —, daß bei der Kondensation von Citral mit Methyl-propyl-keton neben 1-Äthyl-pseudojonon (VI)⁴⁾ auch die 3-Äthyl-Verbindung (VII) entsteht. Die daraus gewonnenen 3-Äthyl-jonone (XX, XXI) ließen sich über ihre krystallisierten Semicarbazone reinigen und durch den positiven Ausfall der Hypojoditproben²⁾ als Methylketone kennzeichnen. Die Semicarbazone sind denen der Isomethyljonone (XIV, XV) außerordentlich ähnlich und stimmen in den Schmelzpunkten fast mit ihnen überein (s. die Tafel); Gemische von 3-Methyl- und 3-Äthyl- α -jonon-semicarbazon zeigten keine merkbare Schmelzpunktserniedrigung.

Methyl-propyl-keton kondensiert sich bei alkalischer Reaktion mit Citral in 1- und 3-Stellung, mit Acetaldehyd in 3-Stellung⁷⁾, mit Benzaldehyd in 1-Stellung⁸⁾; es folgt hierin den Regeln, die kürzlich von H. Haebler u. C. Brugger⁹⁾ für den Verlauf der Kondensationen von Aldehyden mit Butanon aufgestellt wurden.

In ihren physikalischen Eigenschaften (vergl. die Tafel) sind die Jonone mit verzweigter Kette („*iso*-Reihe“) grundsätzlich von denen mit gerader Seitenkette („*n*-Reihe“) verschieden. Bei letzteren besitzt die β -Form stark erhöhte Brechung, Dichte und Molrefraktion; dies ist auch beim β -Cyclocitral (IX) und dem kürzlich beschriebenen β -Iron⁶⁾ (XXIII) der Fall. Bei den Jononen der *iso*-Reihe dagegen liegen die entsprechenden Konstanten durchweg nur wenig höher als die der α -Formen. Nun ist wohl anzunehmen, daß die Verlagerung der Ringdoppelbindung in die zur Doppelbindung der Seitenkette konjugierte Stellung an sich in beiden Reihen ähnliche Erhöhungen dieser Konstanten bewirkt. Es ist daher wahrscheinlich, daß mindestens bei einer der beiden Reihen zugleich mit der Bildung der β -Form auch eine *cis-trans*-Umwandlung an der Doppelbindung der Seitenkette erfolgt, derart, daß die mit dieser zweiten Reaktion verbundenen Änderungen von Brechung und Dichte entweder die mit der α - β -Umlagerung verbundenen Erhöhungen bei der *iso*-Reihe kompensieren oder sie bei der *n*-Reihe weiterhin erhöhen.

Die Semicarbazone der *iso*-Reihe schmelzen erheblich höher und sind schwerer löslich als die entsprechenden *n*-Verbindungen.

Die Semicarbazone der α -Jonone der *n*-Reihe (einschl. α -Iron¹⁰⁾) zeigen, wie bereits mitgeteilt^{*)}, sämtlich das Verhalten uneinheitlicher Verbindungen. Beim 1-Äthyl- α -jonon-semicarbazon tritt diese Erscheinung so stark hervor, daß es nur schwer und nur teilweise zum Krystallisieren gebracht werden konnte, während sich Semicarbazon und Phenylsemicarbazon der β -Form normal verhielten. L. Ruzicka u. H. Schinz¹¹⁾ erwähnten, daß die C=N-Doppelbindung des Phenylsemicarbazons ihres im Ring methylierten Jonons möglicherweise die Ursache für das Auftreten weiterer *cis-trans*-Isomerer ist. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß aus dem konstant schmelzenden Semicarbazon auf schonende Weise regeneriertes 1-Äthyl- α -jonon (XVIII) bei nochmaliger Behandlung mit Semicarbazid wieder ein uneinheitliches, z. Tl. öliges Semicarbazon ergibt, das erst durch häufiges Umkrystallisieren auf den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials gebracht werden kann.

Über die Riechstoffeigenschaften der hier beschriebenen Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

⁷⁾ J. Colonge, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 325 [1927].

⁸⁾ C. Harries u. P. Bromberger, B. 85, 3088 [1902].

⁹⁾ B. 77, 152 [1944].

¹⁰⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel u. G. Firmenich, Helv. chim. Acta 24, 1434 [1941].

¹¹⁾ Helv. chim. Acta 23, 959 [1940].

Tafel.
Eigenschaften von Jonon-Derivaten und Vergleichspräparaten.

Verbindung	Sdp./Torr	n_D^{25}	$(n_D \alpha - n_D \beta) \times 10^4$	d_4^{25}	$(d_4 - d_5) \times 10^4$	R _D	ER _D	Schmp. d. Semicarbazons	Reindarstellung
α -Cyclocitral (VIII)	82°/16	1.4688	265	0.9211/25°	332	46.01	+0.3	206°	Durch Fraktionieren
β -Cyclocitral (IX)	96°/14	1.4953	"	0.9543/25°	"	46.54	+0.8	167°	Durch Fraktionieren
α -Jonon (X)	80—82°/1	1.4959	224	0.9279/25°	128	60.53	+1.4	143° (?)	Über d. kryst. Sulfonsäuresalz u. dch. Fraktionieren
β -Jonon (XI)	110°/5.4	1.5183	"	0.9407/25°	"	61.98	+2.9	150°	Fraktionieren v. käufli. β -Jonon chem. rein
1-Methyl- α -jonon (XII) ...	97°/2.6	1.4938	202	0.9210/25°	128	65.19	+1.5	146°; 161°	Über umkryst. Sulfonsäuresalz u. dch. Fraktionieren
1-Methyl- β -jonon (XIII) ...	102°/2.6	1.5140	"	0.9338/25°	"	66.52	+2.8	145°	Über d. Semicarbazon
1-Äthyl- α -jonon (XVIII) ...	110°/2.6	1.4915	175	0.9139/22°	143	70.07	+1.7	152—153°	Fraktionieren bis z. n _D -Konstanz
1-Äthyl- β -jonon (XIX)	122°/3.3	1.5090	"	0.9274/23°	"	71.06	+2.7	123—124°	Über d. Semicarbazon
α -Iron (XXII)	89°/0.5	1.4982	178	0.9353/21°	95	64.79	+1.06	190—193°	Über d. 4-Phenyl-semicarbazon
β -Iron (XXIII)	97—98°/2	1.5160	"	0.9472/18°	"	66.18	+2.5	166°	Über d. Semicarbazon
3-Methyl- α -jonon (XIV) ...	93°/3.1	1.4990	23	0.9304/22°	19	65.28	+1.6	203°	"
3-Methyl- β -jonon (XV) ...	94°/3.1	1.5013	"	0.9299/25°	"	65.40	+1.7	183°	"
1,3-Dimethyl- α -jonon (XVI)	103°/2	1.4970	43	0.9247/22°	53	69.91	+1.6	185°	"
1,3-Dimethyl- β -jonon (XVII)	109°/2.8	1.5013	"	0.9300/22°	"	70.02	+1.7	164—165°	"
3-Äthyl- α -jonon (XX)	103°/3	1.4979	27	0.9267/22°	51	69.86	+1.5	202°	"
3-Äthyl- β -jonon (XXI)	103°/2.6	1.5006	"	0.9318/22°	"	69.80	+1.5	182°	"

Die Schmelzpunkte der Cyclocitralsemicarbazone sowie die Daten des α -Jonons und des α -Irons sind nach den Literaturangaben zitiert bzw. aus diesen errechnet; vergl. Fußn. ⁶⁾ u. ¹⁰⁾. ER_D = Exaltation der Molekularrefraction (R_D).

Beschreibung der Versuche.

Bisulfitkochen von Methylpseudojonon (III, IV): Über die labile Sulfonsäure gereinigtes Citral wurde in der üblichen Weise mittels Natronlauge mit Methyläthylketon kondensiert. Die erhaltenen Methylpseudojonone (Sdp._{6,5} 139—156°) wurden mit überschüss. sulfithaltiger Bisulfitlösung unter Rückfluß gekocht. Hierbei entstand zwar bereits nach 3 Stdn. eine klare Lösung, jedoch enthielt diese noch nach 4-stdg. Kochen entgegen dem Befund von Pope und Bogert³⁾ ätherlösliche Bestandteile in einer Menge von 14.3% des Ausgangsmaterials. Aus der wäßr. Lösung der Sulfonsäuren wurden durch überschüss. Natronlauge 75.2% Methylpseudojonon abgespalten. Der Verlust von 10.5% dürfte auf die Bildung von mit Lauge nicht mehr zerlegbaren Natriumhydrogensulfit-Additionsprodukten zurückzuführen sein. Die so dargestellten Methylpseudojonone wurden rektifiziert und durch verd. Schwefelsäure in Methyljonone übergeführt.

Die ätherlöslich gebliebenen Anteile der Pseudoverbindungen ergaben dabei ein fast ausschließlich aus Isomethyljonon (vorwiegend XIV) bestehendes Präparat, von dem bei der Sulfit-Bisulfitkochen 95% unverändert blieben. Sdp._{6,9} 113—127°. Semicarbazon: Schmp. u. Misch.-Schmp. mit 3-Methyl- α -jonon-semicarbazon 203°.

Das aus den Sulfonsäuren regenerierte Methylpseudojonon ergab bei gleicher Cyclisierung ein Gemisch von *n*-Methyljonon (vorwiegend XII) mit wenig Isomethyljonon (vorwiegend XIV). Bei der Sulfit-Bisulfitkochen wurden erhalten: An ätherlöslichen Anteilen 10% (Semicarbazon: Schmp. u. Misch.-Schmp. 203°); aus Sulfonsäuren 81.6% (Semicarbazon: Schmp. u. Misch.-Schmp. mit 1-Methyl- α -jonon-semicarbazon 146°¹⁾); Verlust 8.4%.

Auch 3-Methylpseudojonon ist also in kochender Bisulfitlauge löslich, wenn auch schwerer als das 1-Methyl-Isomere. Die Mengen beider verhielten sich, nach der Gesamtausbeute an Isomethyljonon zu schließen, ungefähr wie 1 : 4 bis 1 : 5.

Kondensation durch Natriumalkoholat: Wie oben angegeben gereinigtes Citral wurde nach der von Pope und Bogert³⁾ angewandten Vorschrift von W. Stiehl¹²⁾ mittels Natriumalkoholats in Methylpseudojonon (Sdp._{4,6} 131—141°) übergeführt. Dieses wurde, unter Verzicht auf die hier unzweckmäßige Bisulfitbehandlung, mit verd. Schwefelsäure umgelagert. Von dem erhaltenen Methyljonon (Sdp._{4,6} 105—123°) blieben bei der Sulfit-Bisulfitkochen 18% ungelöst (Sdp._{4,6} 106—116°; Semicarbazon: Schmp. u. Misch.-Schmp. 203°). Der Gehalt an Isomethyljonon betrug demnach auch in diesem Falle etwa 15—20%.

Untersuchung von Handels-Methyljononen: 22 verschiedene, von deutschen, französischen und schweizer Herstellern bezogene Methyljonon-Proben wurden durch Sulfit-Bisulfitkochen in *n*- und *iso*-Methyljonone zerlegt. Soweit sie ätherlöslich bleibende Anteile enthielten, ließ sich aus diesen stets das α -Isomethyljonon-semicarbazon vom Schmp. u. Misch.-Schmp. 203° herstellen, mit Ausnahme von nur 2 Fällen, in denen das β -Isomethyljonon-semicarbazon vom Schmp. u. Misch.-Schmp. 183° erhalten wurde. Restlos bisulfitlöslich waren nur 3 der untersuchten Produkte; sie waren als Spezialerzeugnisse gekennzeichnet und fraglos von den Isomethyljononen und sonstigen Begleitstoffen befreit worden. Die Menge der nicht in Sulfonsäuren überführbaren Anteile betrug meist etwa 18—25%, bei einigen Sondersorten etwa 50, 80 bzw. 95—98%. Bei der Spaltung der Semicarbazone mit Phthalsäureanhydrid wurden die Isomethyljonone als farblose Öle erhalten, die die in der Tafel angegebenen Eigenschaften besaßen.

$C_{15}H_{25}ON_3$ (263.4) Ber. C 68.40 H 9.57 N 15.96

Gef. C 68.60 H 9.19 N 15.93 (α -*iso*-Verbindung)

Gef. C 68.88 H 9.44 N 15.77 (β -*iso*-Verbindung).

1.3-Dimethylpseudojonon (V): Wie oben angegeben gereinigtes Citral und Diäthylketon (Sdp. 99.5—101.5°; dargest. über das Bariumpropionat aus Propionsäure vom Sdp. 139.5—141°) wurden mittels alkohol. Natronlauge kondensiert. Nach Neutralisation, Entfernung flüchtiger Anteile im Dampfstrom und Fraktionieren des nicht

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 58, 79 [1898].

flüchtigen Öles wurden 33% der auf Citral ber. Menge an 1,3-Dimethyl-pseudojonon vom Sdp._{4,4} 135—144° erhalten.

Die Sulfite-Bisulfitekochung lieferte im ätherlöslichen Anteil 94% Dimethylpseudojonon vom Sdp.₄ 131—136°. Der aus der wäbr. Lösung nach Zusatz von Lauge abgespaltene Bestandteil betrug 1%; Verlust 5%.

Das Semicarbazon bildete ein Gemisch von derben Prismen und dünnen Nadeln. Schmp. sehr unscharf; nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol und aus Essigester 152° (nicht konstant). Offenbar besteht das Dimethylpseudojonon aus einem Gemisch von *cis-trans*-Isomeren.

1,3-Dimethyl- α -jonon (XVI): Die Lösung von 2 Gew.-Tln. Dimethylpseudojonon in 5 Gew.-Tln. Benzol wurde unter Köhlen auf +3° und lebhaftem Rühren mit 5 Gew.-Tln. Phosphorsäure (d 1.75) versetzt, dann 1 Stde. bei +3° und anschließend 2 Stdn. bei 40° digeriert. Die Aufarbeitung mit Eiswasser, Benzol und Natriumcarbonat ergab 88% Dimethyljonon vom Sdp.₄ 112—114°; n_D^{25} 1.4969.

Semicarbazon: Nadeln vom Schmp. 185°; schwer löslich in Essigester.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.81 N 15.15

Gef. C 69.35 H 9.71 N 15.33.

Die Spaltung des Semicarbazons mit Phthalsäureanhydrid im Dampfstrom ergab 1,3-Dimethyl- α -jonon als farbloses Öl. Physikalische Eigenschaften s. in der Tafel.

1,3-Dimethyl- β -jonon (XVII): Dimethylpseudojonon wurde unter starkem Rühren und Köhlen in die Suspension von 3 Gew.-Tln. konz. Schwefelsäure in 3 Gew.-Tln. Benzol eingetropft. Die Aufarbeitung mit Eiswasser, Benzol und Natriumcarbonat ergab 70% Dimethyljonon vom Sdp._{3,9} 113—116°; n_D^{25} 1.5010.

Semicarbazon: Nadeln vom Schmp. 164—165°; schwer löslich in Essigester.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.81 N 15.15

Gef. C 69.48 H 9.83 N 15.44.

Die Spaltung mit Phthalsäureanhydrid ergab ein farbloses Öl. Physikalische Eigenschaften s. in der Tafel.

Äthylpseudojonon (VI, VII)⁴⁾: Mehrmals fraktioniertes Methyl-propyl-keton (Sdp. 100.5—101.5°, dargest. nach A. Michael u. K. Wolgast¹³⁾) aus Äthylacetessigester vom Sdp.₁₂ 82—84°) wurde in der beim Dimethylpseudojonon angegebenen Weise mit Citral kondensiert. Ausbeute an Äthylpseudojonon 36% d. Th. (auf Citral ber.), Sdp._{3,9} 137—150°. Die Bisulfitekochung der Gesamtmenge unterblieb, da sich die Isomeren nach der Cyclisierung schärfer trennen ließen; eine Probe ergab 16% ätherlöslich bleibende, 68% mit Lauge abspaltbare Bestandteile und 16% Verlust.

1-Äthyl- α -jonon (XVIII): Das Gemisch von 1- und 3-Äthyl-pseudojonon wurde wie beim Dimethyl- α -jonon beschrieben mit Phosphorsäure cyclisiert. Ausb. 89% Äthyljonon vom Sdp._{4,3} 122—127°. Durch Sulfite-Bisulfitekochung wurden erhalten: Ätherlösliche Anteile 16%, mit Lauge abspaltbare 72%, Verlust 12%. Das mit Lauge aus der wäbr. Lösung regenerierte Öl (Sdp._{4,4} 120—123°, n_D^{25} 1.4935) wurde zur Trennung vom β -Isomeren bis zur Konstanz des Brechungsindex wiederholt fraktioniert; es entsprach dann den in der Tafel aufgeführten Eigenschaften. Die Hypojoditprobe war negativ. Das aus dem so gereinigten 1-Äthyl- α -jonon dargestellte Semicarbazon ließ sich nur schwer und teilweise krystallisiert erhalten. Die nach längerem Aufbewahren einer Petrolätherlösung abgeschiedenen Krystalle schmolzen erst nach 8-maligem Umkrystallisieren aus Methanol konstant bei 152—153°.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.81 N 15.15

Gef. C 69.70 H 9.72 N 15.25.

Das durch Spaltung des Semicarbazons vom Schmp. 152—153° durch Destillation mit Phthalsäureanhydrid im Dampfstrom erhaltene Öl ergab wiederum ein uneinheitliches,

¹³⁾ B. 42, 3176 [1909].

teilweise öliges Semicarbazon, dessen fester Anteil nach 3-maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 146—148° schmolz (Misch-Schmp. mit dem ursprünglichen Semicarbazon 146—149°).

3-Äthyl- α -jonon (XX): Die bei der Bisulfitkochung ätherlöslich gebliebenen Anteile des Äthyl- α -jonon-Gemisches wurden destilliert.

Das Semicarbazon bildete Nadeln aus Essigester; Schmp. u. Misch-Schmp. mit α -iso-Methyljonon-semicarbazon 202°. Es ist schwerer löslich als das des 1-Äthyl- α -jonons.

Die Spaltung des Semicarbazons mit Phthalsäureanhydrid ergab 3-Äthyl- α -jonon als farbloses Öl von den in der Tafel angegebenen physikalischen Eigenschaften. Die Hypojoditprobe war positiv.

$C_{15}H_{24}O$ (220.3) Ber. C 81.76

H 10.98

Gef. C 81.50, 81.84, 80.83 H 10.17, 10.25, 10.89.

1-Äthyl- β -jonon (XIX): Darstellung aus dem Äthylpseudojonon-Gemisch mit Schwefelsäure, wie beim Dimethyl- β -jonon beschrieben. Ausb. 91%; Sdp._{3.4} 118—140°. Die Sulfit-Bisulfitkochung lieferte 14% Ätherlösliches. Aus den Sulfonsäuren wurden mit Lauge 81% erhalten; Verlust 5%. Der aus den Sulfonsäuren regenerierte Anteil bestand aus 1-Äthyl- β -jonon und wenig 1-Äthyl- α -jonon. Die Hypojoditprobe war negativ.

Das Semicarbazon bildete sechseckige Täfelchen aus Methanol; Schmp. 123—124°.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.81 N 15.15

Gef. C 69.51 H 9.64 N 15.69.

4-Phenyl-semicarbazon: Langgestreckte Prismen aus Methanol; Schmp. 151—152°.

Die wie oben beschrieben durchgeführte Spaltung des Semicarbazons ergab farbloses 1-Äthyl- β -jonon von den in der Tafel angegebenen Eigenschaften.

3-Äthyl- β -jonon (XXI): Der bei der Bisulfitkochung ungelöst gebliebene Teil des Äthyl- β -jonons wurde fraktioniert und über das Semicarbazon gereinigt. Farbloses Öl; physikal. Eigenschaften s. in der Tafel. Die Hypojoditprobe war positiv.

Semicarbazon: Schmp. 182°; starke Schmp.-Erniedrigung mit β -Isomethyljonon-semicarbazon. Nadeln aus Essigester, Prismen aus Methanol; schwerer löslich als das 1-Isomere.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277.4) Ber. C 69.27 H 9.81 N 15.15

Gef. C 69.03 H 9.73 N 15.34.

43. Friedrich Weygand u. Annemarie Bergmann: Über *N*-Glykoside, V. Mitteil.*): Über die Einwirkung von Hydrazin und Methylhydrazin auf Aryl-isoglykosamine, Aldosen und Ketosen.

(Eingegangen aus Heidelberg bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 24. Okt. 1944.)

Aryl-isoglykosamine werden durch Hydrazin in schwach saurer und schwach alkalischer Lösung unter Abspaltung des Arylamino-Restes bis zur Oson-Stufe dehydriert. Unter denselben Versuchsbedingungen reagiert Fructose mit Hydrazin im gleichen Sinne, während Glucose nicht dehydriert wird.

Die besonders leicht erfolgende und in manchen Fällen nahezu quantitative Bildung von Osazonen aus Aryl-isoglykosaminen*), z. B. aus *p*-Tolyl-*d*-isoglucosamin und Phenylhydrazin, veranlaßte uns, die Einwirkung von Hydrazin und Methylhydrazin auf Aryl-isoglykosamine zu untersuchen.

*) IV. Mitteil.: F. Weygand, B. 78, 1284 [1940].