

Tabelle 5.

Mischung der Chloride	gefundenene Werte
23,62 mg Mg ^{··} + 17,16 mg Li [·] —	23,74 mg Mg ^{··} + 17,28 mg Li [·] —
4,72 mg Mg ^{··} + 25,17 mg Li [·] —	4,78 mg Mg ^{··} + 25,28 mg Li [·] —
9,45 mg Mg ^{··} + 91,99 mg Na [·] —	9,46 mg Mg ^{··} + 91,72 mg Na [·] —
47,24 mg Mg ^{··} + 7,82 mg K [·] —	47,24 mg Mg ^{··} + 7,78 mg K [·] —
47,24 mg Mg ^{··} + 15,64 mg K [·] + 11,44 mg Li [·]	47,18 mg Mg ^{··} + 15,70 mg K [·] + 11,3 mg Li [·]
47,24 mg Mg ^{··} + 22,99 mg Na [·] + 5,72 mg Li [·]	47,40 mg Mg ^{··} + 22,97 mg Na [·] + 5,8 mg Li [·]

Resultate erhält. Die Methode eignet sich gut zu Mikrobestimmungen. Bei sehr kleinen Fluormengen wird der alkalimetrischen Silicofluoridbestimmung eine Mikrotitration des Fluors vorzuziehen sein, die auf der Komplexbildung mit einem höherwertigen Kation beruht, z. B.:

a) Elektrometrische Titration mit Ferrichlorid in schwachsaurer Lösung nach vorheriger Entfernung der Kieselsäure in der alkalischen Lösung mit Cadmiumhydroxyd¹⁾.

b) Titration mit Thoriumnitrat und dem Zirkonlack von Alizarinrot als Indikator nach *H. H. Willard* und *O. B. Winter*²⁾.

Bei der Ausführung der Analysen haben die Herren *E. Barman* und *G. Nitschmann* mitgewirkt. Einige Resultate stammen auch aus dem Anfängerpraktikum.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidgen. technische Hochschule, Zürich.

Über Jasminriechstoffe I. Die Konstitution des Jasmons

von *L. Ruzicka* und *M. Pfeiffer*.

(12. V. 27. ³⁾)

*A. Hesse*⁴⁾ isolierte aus dem ätherischen Jasminblütenöl in einer Menge von etwa 3% ein bis dahin unbekanntes charakteristisch riechendes Keton C₁₁H₁₆O, das Jasmon benannt wurde. Dieser für das Zustandekommen des Jasmingeruches unentbehrliche Bestandteil des Öles ist bisher in seiner Konstitution nicht näher aufgeklärt worden. *F. Elze* gibt an, das Jasmon durch das bei 201—202° schmel-

¹⁾ *W. D. Treadwell* und *A. Köhl*, *Helv.* **8**, 500 (1925); **9**, 470 (1926); *Diss. W. Burkhardt*, E. T. H. Zürich (1928); *Diss. L. Gisiger*, E. T. H. Zürich (1931).

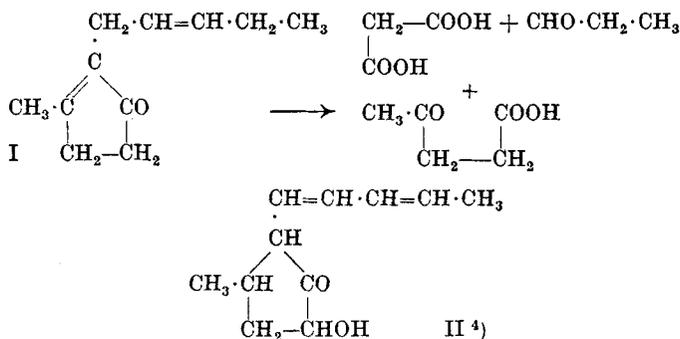
²⁾ *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 6 (1933).

³⁾ Als versiegeltes Schreiben am 12. Mai 1927 bei der Schweiz. chem. Gesellschaft eingereicht; auf Wunsch des Verfassers von der Redaktion eröffnet am 26. September 1933.

⁴⁾ *B.* **32**, 2616 (1899).

zende Semicarbazon auch im Orangenblütenextraktöl¹⁾ und im Jonquillenextraktöl²⁾ nachgewiesen zu haben. Bezüglich der Konstitution erwähnt *F. Elze* an letzterer Stelle, allerdings ohne experimentelle Stützen, „dass das Jasmonmolekül mindestens 2 Doppelbindungen besitzt, die eine im Kern, die andere in der Seitenkette. Es muss zu derselben Reihe gehören wie das Iron.“

Diese Behauptungen sind nur teilweise richtig. Das Jasmon ist nach der Molekularrefraktion, wie auch nach der katalytischen Hydrierung ein zweifach ungesättigtes monocyclisches Keton, es ist aber mit Iron keineswegs näher verwandt. Wir konnten bei einer Ozonisation des Jasmons die Bildung von Propionaldehyd, Malonsäure und Lävulinsäure nachweisen. Dieses Resultat schien darauf hinzuweisen, dass im Jasmon das gleiche Kohlenstoffgerüst vorliegt, das *H. Staudinger* und *L. Ruzicka*³⁾ für den im wirksamen Bestandteil des dalmatinischen Insektenpulvers enthaltenen Ketonalkohol Pyrethron (II) festgestellt hatten. Die Entstehung der erwähnten drei Abbauprodukte des Jasmons kann nämlich in folgender Weise erklärt werden, wonach dem Jasmon die Formel I zukommen müsste:



Die so gefolgerte Formel I des Jasmons wurde weiter kontrolliert durch die Untersuchung der Hydrierungsprodukte. Bei der katalytischen Hydrierung mit schwach aktivem Platinschwarz gelingt es leicht, die Reaktion nach der Anlagerung von 1 Mol Wasserstoff aufzuhalten, und das Reaktionsprodukt konnte als 3-Methyl-2-pentyl-cyclopenten-1-on(III) erkannt werden. Dieses Keton wurde zum Vergleich nach der Vorschrift von *H. Staudinger* und *L. Ruzicka*⁵⁾

¹⁾ Die Riechstoffindustrie, 1926, 30.

²⁾ Die Riechstoffindustrie, 1926, 181.

³⁾ Helv. 7, 212 (1922).

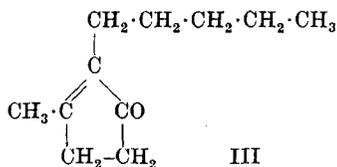
⁴⁾ Wir haben hier diese Formel mit der konjugierten Doppelbindung in der Seitenkette angeschrieben, möchten aber betonen, dass über die Lage der Doppelbindungen beim Pyrethron noch eine gewisse Unklarheit herrscht; vgl. darüber die zitierte Originalabhandlung.

⁵⁾ Helv. 7, 257 (1922).

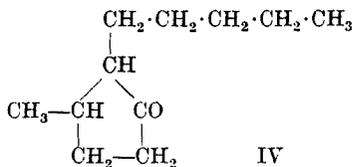
hergestellt und durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Semicarbazons und p-Nitro-phenylhydrazons mit dem Hydrierungsprodukt identifiziert. Beim Behandeln des Jasmons mit aktiverem Platinschwarz (aus Platinoxid) konnte in glatter Weise auch noch ein zweites Mol Wasserstoff angelagert werden, wobei das gleichfalls schon von *H. Staudinger* und *L. Ruzicka*¹⁾ synthetisch hergestellte 3-Methyl-2-pentyl-cyclopentan-1-on(IV) gebildet wird, das wieder durch das Semicarbazon und p-Nitro-phenylhydrazon identifiziert werden konnte.

Durch diese Resultate wird die Konstitution des Jasmons I vollständig sichergestellt. Im Einklang damit stehen auch die Ergebnisse der Oxydation des Jasmons mit Kaliumpermanganat, wobei Propionsäure, Lävulinsäure und Bernsteinsäure entstanden.

Der typische Geruch des Jasmons findet sich auch noch bei dem Dihydroprodukt III, wenn auch etwas modifiziert vor. Noch weiter entfernt vom ursprünglichen Geruch ist der des Tetrahydrojasmons IV. Das Jasmon nimmt also bezüglich der Bedeutung der Kohlenstoffdoppelbindung für die Geruchsqualität eine Mittelstellung ein, auf der einen Seite stehen die Veilchenketone, wo mit dem Aufheben schon einer Doppelbindung die Geruchsnuance stark leidet, und auf der anderen Seite z. B. die aliphatischen Terpenalkohole, wo beim Übergang vom Geraniol zum Citronellol eher eine Qualitätssteigerung des Geruchs beobachtet wird.



III



IV

Experimenteller Teil.

Reindarstellung des Jasmons.

Als Ausgangsmaterial wurden Jasminblütenöle verschiedener Provenienz und Gewinnungsart benützt: sowohl nach dem Enflourageverfahren wie durch Petrolätherextraktion gewonnene. In unverfälschten Ölen beider Sorten waren reichlich 3% Jasmon anwesend, entsprechend den Angaben von *A. Hesse*. Zur Isolierung wurden die oberhalb 100° (12 mm) siedenden neutralen Bestandteile mit Semicarbazid behandelt. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass das Jasmon auch noch in den weit oberhalb seines Siedepunktes liegenden Fraktionen enthalten ist.

Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol bei 209,5—210°, während von den früheren

¹⁾ *Helv.* 7, 258 (1922).

Beobachtern (vgl. Literaturangaben in der Einleitung) Schmelzpunktangaben zwischen 200 und 204° gemacht wurden.

4,770 mg Subst.	gaben 11,365 mg CO ₂ und 3,56 mg H ₂ O	
4,728 mg Subst.	gaben 11,270 mg CO ₂ und 3,68 mg H ₂ O	
3,530 mg Subst.	gaben 0,586 cm ³ N ₂ (16°, 724 mm)	
C ₁₂ H ₁₉ ON ₃	Ber. C 65,13	H 8,64 N 19,00%
	Gef. „ 65,01; 65,03	„ 8,34; 8,52 „ 18,68%

Das Jasmon wurde aus dem Semicarbazon durch Erhitzen der wässrigen Suspension mit Phtalsäure-anhydrid regeneriert und dann mit Wasserdampf überdestilliert. Es wird so als farbloses Öl vom Sdp. 134—135° (12 mm) erhalten.

$$\alpha_D = 0; d_4^{22} = 0,9437; n_D^{22} = 1,4979; M_D \text{ Ber. für } C_{11}H_{16}O \sqrt{2} = 49,87, \text{ Gef. } = 50,90$$

Die der Ketogruppe konjugierte Doppelbindung macht sich also, wie meistens, durch eine beträchtliche Exaltation geltend.

Ozonisation des Jasmons.

5 g Jasmon wurden in reinem alkoholfreien Kohlenstofftetrachlorid unter Eiskühlung ozonisiert, wobei sich ein amorphes Ozonid abscheidet. Da sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur unter heftigem Aufschäumen der Lösung spontan zersetzt, so wurde es noch bei 0° mit Eiswasser einige Stunden digeriert und dann ganz allmählich bis auf 100° erhitzt. Es wurde dabei durch Vorschalten einer mit Eis-Kochsalz und einer mit Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlage dafür Sorge getragen, dass von den leicht flüchtigen Spaltprodukten kein Verlust eintrat. Aus dem Destillat konnte durch Zusatz einer wässrigen Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat in reichlicher Menge das p-Nitro-phenylhydrazon des Propionaldehyds erhalten werden. Dasselbe schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol oder aus Petroläther bei 122° und zeigt mit einem Vergleichspräparat gemischt keine Schmelzpunkts-Depression.

3,965 mg Subst.	gaben 8,150 mg CO ₂ und 2,070 mg H ₂ O	
C ₉ H ₁₁ O ₂ N ₃	Ber. C 55,95	H 5,70%
	Gef. „ 56,08	„ 5,84%

Beim Erhitzen des propionaldehydhaltigen Destillats mit Dimethyl-cyclohexandion entstand nur eine geringe Menge Niederschlag.

Nach dem Abdestillieren des Kohlenstofftetrachlorids wurde eine auch in der Kälte klare wässrige Lösung der nichtflüchtigen Ozonidspaltprodukte erhalten. Die Lösung wurde durch Zusatz von Soda-lösung alkalisch gemacht und im Extraktionsapparate mit Äther extrahiert. Es wurde dabei nur eine geringe Spur Extrakt erhalten, was auf die Abwesenheit nennenswerter Mengen höherer neutraler Spaltprodukte hindeutet. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden die sauren Bestandteile mit Äther extrahiert. Es wurde bei allen

diesen Operationen mit absolut alkoholfreiem Äther gearbeitet, um eine partielle Veresterung saurer Produkte vollständig zu vermeiden.

Zur Gewinnung der flüchtigen Säuren wurde der Extrakt wiederholt mit etwas Wasser versetzt und durch Erhitzen im Vakuum bis gegen 80° abgesaugt. Das übergelassene, die flüchtigen Säuren enthaltende Wasser wurde in gekühlten Vorlagen kondensiert. Das Wasser wurde mit Natronlauge gerade eben alkalisch gemacht und in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Das so in fester Form erhaltene Natriumsalz wurde mit etwas mehr als der für propionsaures Natrium berechneten Menge Thionylchlorid am Rückflusskühler 10 Stunden gekocht, dann mit Äther verdünnt und mit überschüssigem Anilin versetzt. Die Lösung wurde hierauf zur Entfernung des Thionylanilins 2 Tage mit 15-proz. Salzsäure geschüttelt. Nach der Aufarbeitung destillierte man die neutralen Bestandteile im Hochvakuum. Das vollständig erstarrende Destillat wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und es erwies sich nach dem unscharfen Smp. von ca. 100° und den Analysenwerten als ein Gemisch von Propionanilid und Acetanilid.

Der nichtflüchtige Rückstand des sauren Extraktes wurde im Vakuum bei 80° scharf getrocknet und dann mehrmals mit Benzol in der Kälte ausgezogen (vgl. darüber unten). Der in Benzol unlösliche Rückstand ist fast völlig fest und wurde aus einem Gemisch von Äther und Benzol umkrystallisiert. Der so schon oberhalb 120° liegende Schmelzpunkt steigt nach noch zweimaligem Umlösen auf 132° und wird durch Mischen der Substanz mit Malonsäure nicht erniedrigt. Auch die Analyse stimmt für diese Säure.

4,425 mg Subst. gaben 5,630 mg CO₂ und 1,63 mg H₂O

4,820 mg Subst. gaben 6,160 mg CO₂ und 1,79 mg H₂O

C ₅ H ₄ O ₄	Ber. C 34,61	H 3,85%
	Gef. „ 34,71; 34,87	„ 4,12; 4,17%

Der saure Benzolauszug wurde im Vakuum abgesaugt, der ölige Rückstand in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von p-Nitro-phenylhydrazin-chlorhydrat versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert, wonach es bei 170° schmilzt und mit dem gleich schmelzenden p-Nitro-phenylhydrazon der Lävulinsäure keine Schmelzpunkts-Depression gibt.

4,660 mg Subst. gaben 8,945 mg CO₂ und 2,15 mg H₂O

4,440 mg Subst. gaben 8,525 mg CO₂ und 2,10 mg H₂O

C ₁₁ H ₁₃ O ₄ N ₃	Ber. C 52,59	H 5,18%
	Gef. „ 52,37; 52,36	„ 5,17; 5,29%

Oxydation des Jasmons mit Kaliumpermanganat.

3 g Jasmon wurden in 50 cm³ Wasser suspendiert und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (und nach der Aufnahme von 3 Sauerstoffatomen nur mit Eis) und Rühren mit der Turbine soviel Kalium-

permanganat in 1-proz. Lösung zugetropft, bis die Farbe desselben etwa 5—10 Minuten lang bestehen bleibt, wozu etwa die 7 Atomen wirksamen Sauerstoffs entsprechende Menge Kaliumpermanganat nötig war. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins wurde der neutrale Anteil im Extraktionsapparate mit Äther ausgezogen, wobei jedoch nur eine sehr geringe Menge eines nicht näher charakterisierbaren schmierigen Produkts erhalten wurde. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden dann auch die sauren Anteile extrahiert und der Extrakt, der auch unter Verwendung absoluten Äthers gewonnen wurde, in der bei der Verarbeitung des Ozonids beschriebenen Weise in die einzelnen Bestandteile zerlegt. Die flüchtige Säure erwies sich nach der Umwandlung ins Anilid als Propionsäure. Schmelzpunkt und Mischprobe mit Propionsäure-anilid lagen bei 104—105°.

3,955 mg Subst. gaben	10,520 mg CO ₂	und	2,68 mg H ₂ O
C ₉ H ₁₁ NO	Ber. C 72,47	H 7,38%	
	Gef. „ 72,44	„ 7,58%	

Aus dem Benzolauszug der Säuren konnte wiederum reines p-Nitro-phenylhydrazon der Lävulinsäure (Smp. und Mischprobe 171°) erhalten werden. Der in Benzol unlösliche Anteil war ein Gemisch von Malonsäure und Bernsteinsäure und wurde zur leichteren Isolierung der letzteren einige Zeit im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, wodurch die Malonsäure zerstört wurde. Beim Umkrystallisieren aus einem Äther-Benzolgemisch wurde tatsächlich Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt und Mischprobe 183° isoliert.

Hydrierung des Jasmons.

Ein Versuch, das Jasmon mit Zinkstaub und alkoholischer Natronlauge zu reduzieren, blieb trotz dem Vorhandensein einer mit der Ketogruppe konjugierten Doppelbindung erfolglos, denn es wurde dabei unverändertes Jasmon regeneriert (Nachweis durch Analyse und Schmelzpunkt des Semicarbazon). Aus diesem Versuch ergab sich auch die ziemlich grosse Beständigkeit des Jasmons gegen Alkali in der Hitze.

Dihydro-jasmon (3-Methyl-2-pentyl-cyclopenten-1-on, Formel III). Bei der Hydrierung des Jasmons mit einem nicht besonders aktiven Platinschwarz in Essigesterlösung wurde nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Entstehung des Dihydro-produkts, dessen zwischen zwei quaternären Kohlenstoffatomen liegende Doppelbindung anscheinend wenig additionsfähig ist: sie widerstand ja dem Hydrierungsversuch mit Zink und Natronlauge, und das synthetische Produkt konnte seinerzeit mit kolloidem Palladium auch nicht hydriert werden¹⁾. Es ist aber wohl wahrscheinlich, dass es mit gut aktivem Platinschwarz oder kolloidem Palladium doch vollständig zu hydrieren sein wäre. Das Dihydro-jasmon siedet bei

¹⁾ Helv. 7, 258 (1924).

120° (12 mm) und gibt ein bei 175—176° schmelzendes Semicarbazon, das mit dem gleich schmelzenden synthetischen Produkt¹⁾ keine Schmelzpunkts-Depression zeigt.

4,380 mg Subst. gaben 10,370 mg CO₂ und 3,71 mg H₂O
 4,920 mg Subst. gaben 11,640 mg CO₂ und 4,15 mg H₂O
 C₁₂H₂₁ON₃ Ber. C 64,59 H 9,42%
 Gef. „ 64,72; 64,77 „ 9,51; 9,47%

Es wurde weiter durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Dihydro-jasmons mit wässriger Lösung von p-Nitro-phenylhydrazinchlorhydrat das p-Nitro-phenylhydrazon hergestellt, das nach dem Umkrystallisieren aus wässrigem Methylalkohol bei 111° schmilzt und mit dem synthetischen Vergleichspräparat gemischt keine Schmelzpunkts-Depression gibt.

3,055 mg Subst. gaben 0,382 cm³ N₂ (17°, 724 mm)
 C₁₇H₂₃O₂N₃ Ber. N 13,9 Gef. N 14,0%

Tetrahydro-jasmon (IV). Die vollständige Hydrierung des Jasmons gelang beim Arbeiten mit dem Platinoxidkatalysator von *Adams* und *Shriner*²⁾ in Essigesterlösung. Die Verbindung wurde schon früher³⁾ durch Reduktion des synthetischen Dihydro-jasmons nach *Sabatier* hergestellt. Das Semicarbazon des Tetrahydro-jasmons schmolz bei 156—157° und gibt mit dem synthetischen Produkt keine Schmelzpunkts-Depression.

2,710 mg Subst. gaben 0,436 cm³ N₂ (18°, 730 mm)
 C₁₂H₂₃ON₃ Ber. N 18,66 Gef. N 18,55%

Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co.* und
 Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Kenntnis der Reduktion von Tonerde mit Kohle

von *W. D. Treadwell* und *A. Gyger*.

(28. IX. 33.)

In neuerer Zeit sind von verschiedenen Autoren die Gleichgewichtsdrucke, welche sich bei der Reduktion von Tonerde mit Kohle einstellen, gemessen worden. So haben *C. H. Prescott* und *W. B. Hinke*⁴⁾ die Reduktion der Tonerde mit Kohle in einem elektrischen Vakuumofen ausgeführt und die auftretenden Gasdrucke manometrisch gemessen, während die Temperatur mit einem optischen Pyrometer bestimmt wurde. Die Autoren nahmen dabei an, dass das Aluminiumcarbid, welches bei der Reduktion der Tonerde gebildet wird, mit der Gasphase ins Gleichgewicht kommt. Ähnliche

¹⁾ *Helv.* **7**, 258 (1924).

²⁾ *Am. Soc.* **45**, 2071 (1923).

³⁾ *Helv.* **7**, 258 (1924).

⁴⁾ *Am. Soc.* **49**, 2758 (1927).