

46. Veilchenriechstoffe.

23. Mitteilung¹⁾.Einige ergänzende Versuche zur Konstitutionsaufklärung
und Synthese des Irons

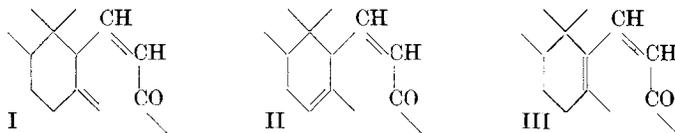
von L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und Ch. Tavel.

(22. XII. 47.)

Diese Abhandlung bildet eine Ergänzung unserer beiden kurzen Mitteilungen im Oktoberheft²⁾.

A. Bestimmung des α -, β - und γ -Irons in Gemischen.

In zwei frühern Publikationen haben wir in kurzen Zügen gezeigt, dass das Keton aus Iriswurzeln hauptsächlich aus einer Verbindung der Formel I mit semicyclischer Doppelbindung, dem γ -Iron, besteht, welches stets eine gewisse Menge des isomeren α -Irons (II) und, je nach der Art der Aufarbeitung des Naturproduktes, noch geringe Anteile β -Iron (III) enthält.



I kann auch künstlich durch Einwirkung von Säuren in ein Gemisch von II und III übergeführt werden, wobei die Menge von III mit der Säurenstärke zunimmt. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch mit Alkalien. Aus dem Gemisch des α - und β -Irons lässt sich β -Iron über das Semicarbazon rein isolieren.

Der Gehalt eines Gemisches von Iron-Isomeren an γ -Form kann leicht mittels der bei der Ozonolyse gebildeten Menge Formaldehyd bestimmt werden³⁾. Das schon während dem Einleiten des Ozons entweichende Formol wird in einem mit Wasser gefüllten Röhrrchen aufgefangen und als Dimedonderivat bestimmt. Nach Versuchen an Modellsubstanzen werden auf diese Weise ca. 35% der theoretischen Menge Formaldehyd erfasst⁴⁾.

¹⁾ 22. Mitteilung Helv. **31**, 160 (1948).

²⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, Helv. **30**, 1807 (1947); H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel und Ch. Tavel, Helv. **30**, 1810 (1947); beide Publikationen wurden als versiegelte Schreiben am 28. Juni 1946 bei der Schweiz. Chem. Gesellschaft hinterlegt.

³⁾ Siehe die zweite der beiden unter ²⁾ genannten Abhandlungen.

⁴⁾ G. R. Clemo und J. McL. Macdonald, Soc. **1935**, 1294.

Das aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179° mittels Phtalsäure regenerierte Keton stellt *das reine γ -Iron (I) (Präparat 1)*¹⁾ dar, das folgende Daten besitzt²⁾: $\alpha_D = +22^\circ$; $d_4^{15} = 0,939$; $n_D^{15} = 1,505$; M_D Gef. 64,79; $EM_D = +1,06^3$). Das Thiosemicarbazon schmilzt bei 125—127°. Die U.V.-Absorptionskurve des γ -Irons zeigt wie diejenige des α -Jonons das für die α, β -ungesättigte Ketogruppierung typische Maximum bei 230 m μ , $\log \epsilon = 4,2$. Das durch Isomerisieren entstandene α -Iron, welches je nach Darstellungsart wechselnde Mengen β -Iron enthalten kann, weist meistens ausserdem bei 290—300 m μ ein mehr oder weniger ausgeprägtes, vom β -Isomeren herrührendes Nebenmaximum auf. Die Kurve des γ -Irons, sowie auch diejenige von annähernd β -freiem α -Iron⁴⁾, zeigt an dieser Stelle nur eine schwache Inflexion ($\log \epsilon = 2,2$), die vielleicht von Spuren beigemengten β -Irons herrührt. Reines β -Iron⁵⁾ besitzt eine Absorptionskurve mit einem Maximum bei 295 m μ , $\log \epsilon = 4,05$, also mit einem ähnlichen Verlauf wie diejenige des β -Jonons ($\log \epsilon = 3,95$).

Auch die Exaltationen der Molekularrefraktionen weisen ungefähr die gleichen Werte auf wie diejenigen der Jonone: EM_D beträgt bei γ - und α -Iron bzw. Gemischen der beiden +1,0—1,3; bei β -Iron +2,5.

Der Gehalt an β -Form in einem Gemisch von 2 oder allen 3 Isomeren kann also mit Hilfe des U.V.-Absorptionsspektrums annähernd bestimmt werden⁶⁾. Da sich andererseits der Anteil an γ -Iron aus der beim Ozonisieren gebildeten Menge Formaldehyd ergibt, lässt sich mit Hilfe dieser beiden Werte der Gehalt an α -Iron berechnen.

Das Vorliegen der verschiedenen Isomeren mit verschiedener Lage der einen Doppelbindung ist eine der Hauptursachen, weshalb die Lösung des Ironproblems so schwierig war. Die Verhältnisse werden noch durch die Stereoisomerie kompliziert. Wie bereits früher erwähnt wurde, sind theoretisch je 8 verschiedene optisch aktive α - und γ -, sowie 4 verschiedene β -Irone denkbar.

Zur Gewinnung eines dem genuinen Zustand möglichst nahe kommenden Irons haben wir, unter Vermeidung saurer Agentien, selbst ein Präparat durch Extraktion von Iriswurzeln mit Petroläther (*Präparat 2*) und ein anderes durch Wasserdampfdestillation der Wurzeln (*Präparat 3*) dargestellt. Die Auf-

¹⁾ Die wichtigsten in Kapitel A und B besprochenen Ketonpräparate sind der besseren Übersicht halber numeriert (*Präparate 1—15*).

²⁾ Die Daten sind der Arbeit von L. Ruzicka, C. F. Seidel und H. Schinz, Helv. **16**, 1152 (1933) entnommen. Alle Daten im theoretischen Teil dieser Arbeit sind auf 15° bezogen.

³⁾ M_D Ber. für $C_{14}H_{22}O$ $\sqrt[2]{2}$ 63,73.

⁴⁾ Siehe unter Abschnitt F das Spektrum von synthetischem α -Iron.

⁵⁾ Siehe weiter unten.

⁶⁾ Ausser in wenigen Ausnahmefällen findet man auch auf Grund der Molekularrefraktion ungefähr die gleichen Werte.

arbeitung der so erhaltenen Rohprodukte geschah durch Befreiung von Pflanzensäuren mittels Sodalösung und fraktionierte Destillation der Neutralteile im Hochvakuum. Diese Präparate 2 und 3 ergaben bei der Ozonisation ca. 26% Formaldehyd entsprechend ca. 75% γ -Iron. Die restlichen 25% entfallen auf α -Iron, da das Spektrum keine merkbaren Mengen β -Iron anzeigt (bei 295 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,1$). Bei einem Handelsprodukt (*Präparat 4*)¹⁾ wurde ein fast ebenso hoher Betrag an Formaldehyd (24%) gefunden. Ungefähr die gleiche Menge zeigte auch das aus einem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155–162° mit Phtalsäure regenerierte Keton (*Präparat 5*)²⁾. Die Daten der Präparate 2–4 sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Präparat 2	Präparat 3	Präparat 4
α_D	+42°	+43°	+46°
d_4^{15}	0,9387	0,9410	0,9378
n_D^{15}	1,5007	1,5028	1,5007
M_D Gef.	64,73	64,79	64,77
EM_D	+1,0	+1,06	+1,04

Die Präparate 2–4 lieferten Phenylsemicarbazone, von denen die durch einmaliges Umkrystallisieren gewonnenen Anteile zwischen 170 und 175° schmolzen.

B. Isomerisierung des natürlichen Irons zu α - und β -Iron.

Isomerisierung mit Säuren. Berührung des natürlichen Irons mit starken Säuren vermindert den Betrag an γ -Iron. Nach 2-stündigem Kochen des ursprünglich 24% Formaldehyd ergebenden Produktes (*Präparat 4*) mit einer konzentrierten Oxalsäurelösung wurden noch 15% Formol gefunden. Das aus einem Phenylsemicarbazon vom Smp. 165–169°³⁾ durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure bei 100° regenerierte Keton (*Präparat 6*) gab ebenfalls 15% Formaldehyd (entspr. ca. 45% γ -Iron).

Ein sehr wirksames Isomerisierungsmittel ist Ameisensäure. Nach 1½-stündigem Erwärmen mit der 3-fachen Menge 100-proz.

¹⁾ „Concrète“ von *Roure-Bertrand*, Fils, Grasse, mit Wasserdampf gewonnen. Sogar nach Reinigung mit *Girard*-Reagens Inflexion bei 295 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,2$.

²⁾ Dieses Präparat enthielt nur ganz geringe Mengen β -Iron.

³⁾ Da das aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 177–179° mit Phtalsäure regenerierte γ -Iron (*Präparat 1*) 35%, das aus einem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155–163° erhaltene Gemisch von Isomeren 24% Formaldehyd gab, muss man für das einem Derivat vom Smp. 165–169° entsprechende Keton einen Mittelwert von ca. 30% Formaldehyd entspr. ca. 85% γ -Iron annehmen. Durch die Behandlung mit Schwefelsäure bei 100° sank der Betrag an γ -Iron also von 85 auf 45%.

Säure am kochenden Wasserbad ist beim Ozonisieren praktisch kein Formaldehyd mehr nachweisbar. Ein ursprünglich $\alpha_D = +45^0$ zeigendes Iron besass nach dieser Behandlung und nach Reinigung mittels *Girard*-Reagens P $\alpha_D = +ca. 90^0$ und das U.V.-Absorptionsspektrum wies ausser dem bei $230\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,2$) liegenden Maximum des natürlichen Irons ein Nebenmaximum bei $295\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,3$) auf. Das Keton bestand also aus einem *Gemisch von 82% α -Iron und ca. 18% β -Iron (Präparat 7)*. Es lieferte ein Phenylsemicarbazon, das nach Umkrystallisieren ziemlich konstant bei $149\text{--}150^0$ schmolz.

Bei der Hydrolyse dieses Derivates mit Phtalsäure erhielt man ein gegenüber Präparat 7 kaum verändertes Produkt (*Präparat 8*), das wieder das gleiche Phenylsemicarbazon vom Smp. $149\text{--}150^0$ ergab. Das Thiosemicarbazon schmolz bei $166\text{--}167^0$. Bei der Spaltung des Phenylsemicarbazons vom Smp. $149\text{--}150^0$ mit Oxalsäurelösung trat dagegen ziemlich weitgehende Veränderung ein. Das erhaltene Produkt (*Präparat 9*) enthielt mehr β -Iron, was sich sofort durch grössere Unbeständigkeit bemerkbar machte. EM_D betrug $+2,2^1$); das Spektrum zeigte bei $295\text{ m}\mu$ eine Inflexion, deren $\log \epsilon = 3,52$ betrug; $\alpha_D = +9,7^0$. Das Phenylsemicarbazon²⁾ schmolz nach 4-maligem Umkrystallisieren bei $160\text{--}161^0$, das Thiosemicarbazon bei $162\text{--}163^0$. Das aus 9 bereitete Tetrahydroketon lieferte neben dem Semicarbazon vom Smp. 200^0 ca. 40% eines bei $154\text{--}156^0$ schmelzenden Isomeren, während nach der Hydrierung von Präparat 8 nur 10% des tiefer schmelzenden Semicarbazons erhalten wurden.

Isomerisierung mit Alkali. Die isomerisierende Wirkung der Alkalien ist vielleicht noch eindrucksvoller als diejenige der Säuren. Wir erhielten aus einem Iron von $\alpha_D = +45^0$ durch Behandlung mit 8-proz. wässrig-alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur ein Produkt von α_D ca. -26^0 (*Präparat 10*). Dieses lieferte ein Semicarbazon, von welchem ein Teil krystallisierte und bei $163\text{--}165^0$ schmolz (höchster Smp. $167\text{--}168^0$). Daraus erhielt man bei der Spaltung mit Phtalsäure im Wasserdampfstrom *reines β -Iron*³⁾ (*Präparat 11*). Dieses zeigte: $\alpha_D = +41,6^0$; $d_4^{15} = 0,9485$; $n_D^{15} = 1,5205$; M_D Gef. 66,23; $EM_D = +2,50$.

Die U.V.-Absorptionskurve besitzt ein Maximum bei $295\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,05$. Das Thiosemicarbazon schmilzt bei $165\text{--}166^0$, das Phenylsemicarbazon bei $161\text{--}162^0$. Das Produkt scheint sterisch einheitlich, da die erwähnten Derivate in praktisch quantitativer Aus-

¹⁾ Bei diesem Beispiel würde sich aus EM_D ein viel höherer Gehalt an β -Iron als mit Hilfe des Spektrums berechnen. Vgl. Anm. ⁶⁾, Seite 258.

²⁾ Es handelt sich hier offenbar um das Derivat des praktisch reinen α -Iron (vgl. S. 261).

³⁾ Die Methode lehnt sich an die Angaben von *H. Köster*, B. 77, 559 (1945) an. Dieser Autor stellte reines β -Iron sowohl durch Isomerisierung mit Säuren als auch mit Alkalien dar.

beute entstehen. Der Geruch hat die charakteristische Nuance des Irons verloren und nähert sich mehr demjenigen der Jonone¹⁾.

Aus der Mutterlauge des kristallisierten Semicarbazons vom Smp. 163—165° wurden amorphe Semicarbazonteile gewonnen²⁾. Diese ergaben bei der Spaltung mit Phtalsäure ein hauptsächlich aus einem α -Iron bestehendes Ketongemisch (*Präparat 12*) mit folgenden Daten: $\alpha_D = -89,9^\circ$; $d_4^{15} = 0,9500$; $n_D^{15} = 1,5104$; M_D Gef. 65,05; $EM_D = +1,32$.

Dieses Keton ist frei von γ -Iron, denn beim Ozonisieren entsteht kein Formaldehyd. Mit Thiosemicarbazid erhielt man in nur 20—25% Ausbeute ein Derivat vom Smp. 150—152°, während der Rest schmierig blieb. Mit Phenylsemicarbazid entstand als Hauptprodukt ein Derivat vom Smp. 161—162°, daneben tiefer schmelzende Anteile (Smp. 145° und 140°), welche bei der Spaltung mit Phtalsäure die Präparate 13 und 14 ergaben.

Präparat 13 (aus Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—162°):

$$\alpha_D = -144,6^\circ; d_4^{15} = 0,9400; n_D^{15} = 1,5063; M_D \text{ Gef. } 65,29; \\ EM_D = +1,56.$$

Das Spektrum zeigt ausser dem Maximum bei 230 $m\mu$, $\log \varepsilon = 4,2$, eine starke Inflexion bei 295 $m\mu$, $\log \varepsilon = 3,4$.

Präparat 14 (aus Phenylsemicarbazon vom Smp. 140—145°):

$$\alpha_D = -86^\circ; d_4^{15} = 0,9441; n_D^{15} = 1,5123; M_D \text{ Gef. } 65,63; \\ EM_D = +1,90.$$

Bisher wurde noch nie ein Iron mit so starker negativer Drehung isoliert³⁾, wie es das hauptsächlich aus einem α -Iron bestehende Präparat 13 darstellt (Gehalt an β -Iron ca. 22%).

Das Phenylsemicarbazon des β -Jonons (Smp. 159—160°) ist lichtempfindlich. Es färbt sich allmählich kanariengelb, ohne dass deshalb der Schmelzpunkt sinken würde. Das entsprechende Derivat des α -Jonons (Smp. 184—185°) bleibt dagegen auch bei jahrelangem Lagern farblos. Das Verhalten der Phenylsemicarbazone der Irone ist analog: dasjenige des reinen β -Isomeren, sowie die Derivate β -ironhaltiger Gemische verfärben sich in kurzer Zeit. Das Derivat des γ -Irons aber ist beständig. Von allen durch Isomerisierung dargestellten, β -ironfreien Präparaten ist nur das Phenylsemicarbazon aus Präparat 9 vom Smp. 160—161° beständig. Wir dürfen deshalb annehmen, dass hier das Derivat der praktisch reinen α -Form vorliegt, das durch mehrmaliges Umkristallisieren

¹⁾ Dies wurde auch von Köster beobachtet.

²⁾ Diese Anteile hat Köster nicht untersucht.

³⁾ Köster, l. c., erhielt durch lange Einwirkung von Lauge ein Keton von $\alpha_D = -77^\circ$.

aus dem Gemisch der Phenylsemicarbazone von α - und β -Iron herauspräpariert wurde¹).

Auch das Thiosemicarbazon des β -Irons ist lichtempfindlich. Doch fällt dies weniger auf, da auch das Thiosemicarbazon des γ -Irons wie auch dasjenige von Gemischen der γ - und α -Form schwach gelb ist.

Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—162° aus Präparat 11 (reines β -Iron) gibt bei der Mischprobe mit demjenigen vom Smp. 160—161° aus Präparat 9 (α -Iron) eine starke Schmelzpunktserniedrigung (Mischschmelzpunkt 147—150°).

Mit einem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—160°, das aus den Mutterlaugen vom Umkrystallisieren des Derivates von natürlichem Iron erhalten wird²) und das aus einem Gemisch der Derivate von α - und γ -Iron besteht, beobachtet man einen bei 144—150° liegenden Mischschmelzpunkt.

Dagegen tritt mit dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—162° aus Präparat 12 keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Bei der Reduktion des Irons mit Aluminiumalkoholat tritt keine merkbare Isomerisierung ein. Ein mit *Girard*-Reagens P gereinigtes Gemisch von je 50% α - und γ -Iron³) (gibt beim Ozonisieren 17% Formaldehyd) wurde nach *Meerwein-Ponndorf* reduziert. Aus dem in guter Ausbeute entstehenden, sehr viskosen Irol liess sich ein analysenreines Allophanat vom Smp. 197° gewinnen; daneben waren tiefer schmelzende Anteile (Hauptmenge) vorhanden, die nicht untersucht wurden. Bei der Reoxydation des Irols nach *Oppenauer* erhielt man ein Keton, dessen Phenylsemicarbazon nach einmaligem Umkrystallisieren bei 168—172° schmolz und mit einem gleich schmelzenden Derivat eines genuinen Gemisches von α - und γ -Iron keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Im Parallelversuch mit α -Jonon wurde nach Reduktion und Reoxydation sofort wieder das Phenylsemicarbazon vom Smp. 184—185° erhalten. Für α -Jonon-allophanat fanden wir den Smp. 137—138°⁴). Mit β -Jonon verlaufen diese Reaktionen wegen der grösseren Empfindlichkeit der Substanz weniger gut. Es tritt in grossem Umfang Verharzung ein. Das β -Jonon-allophanat schmolz bei 144—145°. Das bei der Reoxydation erhaltene Keton lieferte ein Phenylsemicarbazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 153—155° schmolz (höchster Schmelzpunkt des β -Jonon-phenylsemicarbazons 159—160°).

¹) Das freie Keton der α -Form haben wir bisher noch nicht in ganz reinem Zustand — sondern nur 82-prozentig (Präparat 7) — hergestellt. Es wurde aber in racemischer Form — mit nur ca. 6% des β -Isomeren vermischt — durch Synthese erhalten, siehe unter E.

²) *L. Ruzicka, C. F. Seidel und H. Schinz, Helv. 16, 1150 (1933).*

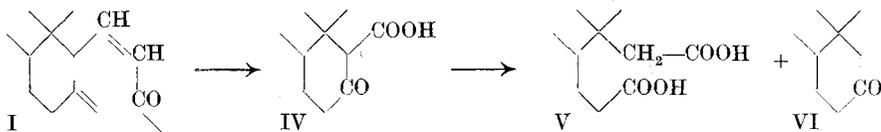
³) Eventuell geringe Mengen β -Iron enthaltend.

⁴) *J. Kandel, C. r. 205, 994 (1937),* findet für α -Jonon-allophanat Smp. 151—152°.

C. Über die Bildung von 2,2,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6) beim oxydativen Abbau des Irons.

Die während geraumer Zeit von uns angenommene heptaacyclische Ironformel stützte sich auf die Bildung der β, β, γ -Trimethyl-pimelinsäure beim Ozonabbau. Beim Abbau des Tetrahydro-irons gelangten wir jedoch zu Resultaten, die einwandfrei beweisen, dass das Iron einen Sechsring besitzt¹⁾. Auch aus Dihydro-iron und Dihydro-iran wurden Abbauprodukte erhalten, die sich nur mit einer hexacyclischen Struktur des Ausgangskörpers erklären lassen²⁾.

Das γ -Iron (I) lässt sich leicht, wie unter A gezeigt wurde, durch die beim Ozonisieren gebildete Formaldehydmenge bestimmen. Sein Vorhandensein wird ferner, ausser durch einige Abbauprodukte von Dihydro-iron und Dihydro-iran, vor allem durch die Bildung der β, β, γ -Trimethyl-pimelinsäure bewiesen, welche sich aus einer Sechsringformel nur erklären lässt, wenn man in derselben eine semicyclische Doppelbindung annimmt³⁾. Diese Säure (V) bildet sich durch Säurespaltung der beim Abbau primär entstehenden 2,2,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) (IV).



Wir haben nun auch die beim Abbau von Iron mit Ozon und Nachoxydation mit Chromsäure⁴⁾ erhaltenen Neutralteile untersucht und darin vor allem 2,2,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6) (VI) aufgefunden. Dieses bildet sich durch Ketonspaltung der Trimethyl-cyclohexanon-carbonsäure (IV) und stellt also ein weiteres Produkt dar, welches das Vorhandensein der semicyclischen Methylengruppe im genuinen Iron in eindrucksvoller Weise dartut.

Bei dem früher beschriebenen, von 145 g Iron (mit Phenylhydrazin-sulfosäure gereinigt) ausgehenden Versuch⁵⁾ isolierten wir aus einer bei 105–110° (40 mm) siedenden Fraktion ein Semicarbazon vom Smp. 193–194°, das einem Keton C₉H₁₆O entsprach. Es erwies sich auf Grund der Mischprobe als identisch mit dem Derivat des früher⁶⁾ durch Cyclisation der β, β, γ -Trimethyl-pimelinsäure erhaltenen 2,2,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6). Das gleiche Keton wurde auch ausgehend von 61 g⁷⁾ über das Phenylsemicarbazon vom Smp. 177–179° mit Phtalsäure regeneriertem Iron erhalten.

¹⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel und W. Brugger, Helv. **30**, 2168 (1947), Abschnitte E und G.

²⁾ L. Ruzicka und C. F. Seidel, Helv. **31**, 160 (1948).

³⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, Helv. **30**, 1807 (1947).

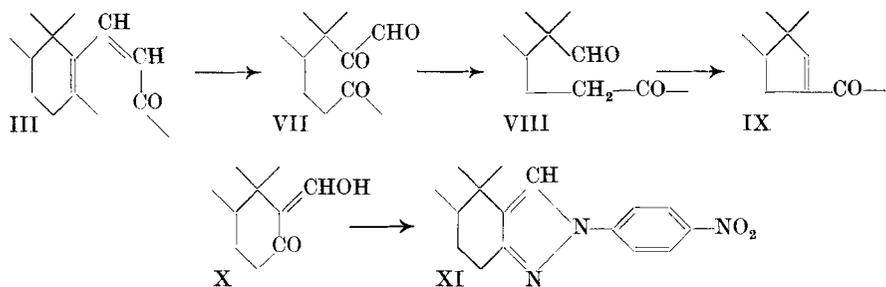
⁴⁾ Dieselben, Helv. **25**, 188 (1942).

⁵⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, Helv. **25**, 194 (1942).

⁶⁾ Ebenda, S. 191, 199.

⁷⁾ Ebenda, S. 203.

Das aus einem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155–160° mit Phtalsäure gewonnene Irongemisch (98 g)¹⁾, das weniger γ -Iron enthielt, ergab dagegen, wie zu erwarten war, das Keton (VI) (C₉H₁₆O) in geringerer Ausbeute und weniger reiner Form. In diesem Falle wurden ausserdem zwei weitere Produkte isoliert, über deren Natur wir nichts Genaues aussagen können: das einer Carbonylverbindung C₁₀H₁₆O entsprechende Semicarbazon vom Smp. 148–150° und das mit p-Nitro-phenylhydrazin erhaltene Derivat vom Smp. 166–167°, das sich aus einer Verbindung C₁₀H₁₆O₂ ableiten könnte. Die erste der beiden Carbonylverbindungen könnte vielleicht aus β -Iron (III) über VII und VIII durch Ringschluss bei der Aufarbeitung entstanden sein, während man für die zweite vielleicht die Struktur X eines β -Ketoaldehyds annehmen könnte, der mit dem Reagens ein Pyrazolderivat (XI) liefern würde.



Durch das Auftreten des 2,2,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6) hat sich also die Zahl der Beweise für die Sechsringstruktur des Irons noch vermehrt. Ferner wird dadurch nochmals das Vorhandensein des γ -Irons gezeigt.

D. Raman-spektrum und Konstitution des Irons.

Y. R. Naves und P. Bachmann²⁾ haben natürliches Iron, das nicht über ein krystallisiertes Derivat gereinigt war und deshalb aller Voraussicht nach in unveränderter Form vorgelegen haben musste, mit Natrium und Alkohol zum Dihydro-iron reduziert. Das Raman-spektrum des so erhaltenen Produktes wurde einerseits mit demjenigen des 1,1,5-Trimethyl-cyclohexen-(4) (sog. Methyl-geraniolen)³⁾ und andererseits mit dem des 1,1,3-Trimethyl-cyclohepten-(5 bzw. 6)⁴⁾ verglichen. Das Dihydro-iron und das Trimethyl-cyclohexen zeigten die gleiche typische Raman-spektrallinie bei einer Frequenz von 1674 cm⁻¹, während die analoge Frequenz beim Trimethyl-cyclo-

¹⁾ Ebenda, S. 203.

²⁾ Y. R. Naves, Helv. **30**, 2221 (1947); Y. R. Naves und P. Bachmann, Helv. **30**, 2222, 2233, 2241 (1947).

³⁾ Enthält eine C=CH-Doppelbindung.

⁴⁾ Enthält eine CH=CH-Doppelbindung.

hepten bei 1642 cm^{-1} liegt. Daraus zogen die Autoren die Folgerung, das Dihydro-iron habe eine $\text{C}=\text{CH}$ - und nicht eine $\text{CH}=\text{CH}$ -Doppelbindung und das natürliche Iron besitze daher die Konstitution eines Methyl- α -jonons (unser α -Iron).

Auf Grund klarer Abbaureaktionen des Irons und des durch katalytische Hydrierung bereiteten Dihydro-irons haben wir aber einwandfrei gezeigt, dass der Hauptbestandteil des natürlichen Irons eine semicyclische $\text{C}=\text{CH}_2$ -Bindung aufweist (γ -Iron) und nur zu $\frac{1}{4}$ das Isomere mit einer $\text{C}=\text{CH}$ -Bindung (α -Iron) enthält. Wenn also bei der Behandlung des natürlichen Irons mit Natrium und Alkohol die dem Carbonyl nicht benachbarte Doppelbindung in unveränderter Lage verbliebe, so hätten *Naves* und *Bachmann* das *Raman*-spektrum an einem Produkt bestimmt, das in der Hauptsache eine $\text{C}=\text{CH}_2$ -Doppelbindung und in geringerm Umfange eine $\text{C}=\text{CH}$ -Doppelbindung enthielt. Daraus würde auf Grund ihrer Befunde folgen, dass diese beiden Arten der Doppelbindung durch das *Raman*-spektrum nicht unterschieden werden können. Da wir aber gezeigt haben, wie leicht die semicyclische Doppelbindung des Irons unter dem Einfluss von Alkali in den Ring wandert¹⁾, müsste die Konstitution des von *Naves* und *Bachmann* hergestellten Dihydro-irons erst auf chemischem Wege bewiesen werden, bevor sie für die Interpretation des *Raman*-spektrums und die Konstitutionsermittlung des natürlichen Irons herangezogen werden könnte.

Naves und *Bachmann* haben auch das *Raman*-spektrum und andere physikalische Konstanten des Irons und des Dihydro-irons mit jenen des α -Jonons und des Dihydro- α -jonons verglichen und daraus gefolgert, dass das Iron mit grosser Wahrscheinlichkeit Methyl- α -jonon vorstelle. Aber auch in diesem Falle muss auf die Unsicherheit dieser Schlussfolgerung hingewiesen werden, da die Autoren Verbindungen, die eine $\text{C}=\text{CH}$ -Doppelbindung enthalten (α -Jonon) mit einem Gemisch (natürliches Iron) verglichen, das zum grössten Teil eine $\text{C}=\text{CH}_2$ -Doppelbindung aufweist.

Um den diagnostischen Wert des *Raman*-spektrums für die Konstitutionsaufklärung des Irons, d. h. zur Entscheidung über das Vorliegen einer $\text{C}=\text{CH}_2$ - (beim γ -Iron), bzw. $\text{C}=\text{CH}$ - (beim α -Iron) oder $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung (beim β -Iron), richtig beurteilen zu können, müsste man zuerst die *Raman*-spektren unserer gut definierten, praktisch reinen Präparate dieser 3 Ironisomeren bestimmen. Wir werden darüber, sowie auch über die Infrarot-Spektren unserer Ironpräparate, in einer späteren Abhandlung berichten.

¹⁾ Bei der Überführung des durch katalytische Hydrierung bereiteten Dihydro-irons in Dihydro-iron bleibt dagegen die semicyclische Doppelbindung unverändert, da in diesem Falle die beiden Doppelbindungen durch 3 gesättigte C-Atome getrennt sind, vgl. *L. Ruzicka* und *C. F. Seidel*, *Helv.* **31**, 160 (1948).

E. Synthese eines *d,l*- α - und eines *d,l*- β -Irons.

In einer frühern Abhandlung¹⁾ teilten wir die Synthese eines hauptsächlich aus α -Iron bestehenden racemischen Ketongemisches mit. Dieses Produkt lieferte z. T. ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 166—167°, während $\frac{2}{3}$ in schmieriger Form zurückblieben.

Eine Wiederholung der Synthese in grösserm Masstab gestattete uns eine bessere fraktionierte Destillation. Wir gelangten ohne Reinigung über ein Derivat zu einem Keton mit dem typischen Iriswurzelgeruch und folgenden Eigenschaften: $d_4^{15} = 0,9378$; $n_D^{15} = 1,4989$; M_D Gef. 64,63; $EM_D = +0,90$.

Das Produkt enthielt, nach dem U.V.-Spektrum zu urteilen, beinahe ebensoviel (fast 95%) α -Form, wie das früher über das Phenylsemicarbazon vom Smp. 166—167° regenerierte Keton. Die Absorptionskurve zeigt das normale Maximum bei 235 $m\mu$; bei 295 $m\mu$ ist nur eine schwache Inflexion von $\log \epsilon = 2,85$ sichtbar.

Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 166—167° gab bei der Mischprobe mit demjenigen vom Smp. 160—161° aus Präparat 9 (α -Iron durch Isomerisieren von γ -Iron) einen bei ca. 163° liegenden Mischschmelzpunkt. Ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 160—162°, das aus der Mutterlauge desjenigen vom Smp. 166—167° erhalten wurde, gab mit dem bei 160—161° schmelzenden Derivat aus Präparat 9 keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Dagegen traten mit Phenylsemicarbazonen von stark mit γ -Iron vermengten Ketongemischen deutliche Schmelzpunktserniedrigungen ein: so zeigte z. B. ein Gemisch des obigen Phenylsemicarbazons vom Smp. 166—167° (synthetisches α -Iron) mit einem aus natürlichem Iron (Gemisch α - und γ -Iron) erhaltenen Präparat vom Smp. 168—172° einen Mischschmelzpunkt von 158—162°.

Bei Verwendung von konz. Schwefelsäure (bei -5 bis 0°) zur Cyclisation des Pseudo-irons erhielten wir ein hauptsächlich aus β -Iron bestehendes Ketongemisch. Das durch fraktionierte Destillation gewonnene, praktisch reine β -Iron zeigt: $d_4^{15} = 0,9508$; $n_D^{15} = 1,5198$; M_D Gef. 66,00; $EM_D = +2,27$.

Das U.V.-Absorptionsspektrum zeigt bei 295 $m\mu$ ein Maximum, $\log \epsilon = 4,05$. Dieses Produkt riecht ähnlich wie das durch Isomerisieren des natürlichen Irons gewonnene β -Iron (Präparat 11) und liefert ein Phenylsemicarbazon, von dem nur etwa 10% sofort kristallisierten, die Hauptmenge blieb auch hier schmierig. Die sehr schwer löslichen Krystalle zeigen nach Umkrystallisieren den konstanten Smp. 164—166° und färben sich in kurzer Zeit gelb. Sie zeigen mit dem Phenylsemicarbazon des synthetischen α -Irons vom Smp. 166—167° einen bei ca. 155° liegenden Mischschmelzpunkt.

¹⁾ H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel und Ch. Tavel, Helv. 30, 1807 (1947). Plü cacheté datiert vom 28. VI. 46.

Dagegen tritt bei der Mischprobe mit einem aus Präparat 11 (reines β -Iron, aus natürlichem Irisketon durch Isomerisieren mit Kalilauge und Trennung über das Semicarbazon vom Smp. 163—165⁰) stammenden Phenylsemicarbazon vom Smp. 160—161⁰ keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Das durch Umsetzung mit Aceton-Benzol-Gemisch in Gegenwart von Aluminium-isopropylat aus Methyl-geraniol erhaltene Pseudoiron liess sich durch fraktionierte Destillation in einen höher und einen tiefer siedenden Anteil zerlegen (Unterschied ca. 13⁰). Sowohl die mit Phosphorsäure erhaltenen α -Isomeren als auch die mit Schwefelsäure entstehenden β -Ketone waren ausgehend von beiden Fraktionen jeweils unter sich praktisch identisch.

Wir haben schon 1940 eine ähnliche Synthese publiziert¹⁾, bei der ein Gemisch von 6-Methyl- α - und 6-Methyl- β -jonon über die Stufen 6-Methyl-geraniumsäure, 6-Methyl-cyclogeraniumsäure, 6-Methyl-cyclocitral erhalten worden war. Dass das damals hergestellte Ketongemisch nicht den eigentlichen Irongeruch aufwies, ist u. a. auf seinen hohen Gehalt an β -Form zurückzuführen; ein aus verschiedenen krystallisierten Phenylsemicarbazon-Anteilen (Schmelzpunkte zwischen 130 und 165⁰) regeneriertes Keton²⁾ ergab eine Absorptionskurve mit einem bei 295 m μ liegenden Nebenmaximum $\log \epsilon = 3,6$ (darnach ca. 36% β -Form). Der schwächere und süsslichere Geruch kann aber auch dem Umstand zuzuschreiben sein, dass dieses Gemisch ausserdem andere Stereoisomere enthielt; der damals beobachtete Wert der Molekularrefraktion stimmte auf einen hohen Gehalt an α -Isomerem, während Dichte und Geruch des Ketons, sowie die rasch eintretende Gelbfärbung des Phenylsemicarbazons für die Anwesenheit eines β -Isomeren zu sprechen schienen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass darin Ketone anderer Cyclotypen³⁾ vorhanden waren, die wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht abgetrennt werden konnten. Auf jeden Fall steht fest, dass das Ketongemisch von 1940 weder mit dem nach der neuen Methode von 1946 hergestellten synthetischen α -, noch dem β -Iron identisch war. Das Semicarbazon des Tetrahydroketons schmolz ja auch tiefer (183—186⁰) als dasjenige des entsprechenden Derivates von Tetrahydro-iron aus der Naturverbindung (202—203⁰)⁴⁾. Da dieses letztere als Nebenprodukte jedoch auch tiefer schmelzende Anteile liefert⁵⁾, wurde eine Mischprobe mit einem bei 178—179⁰

¹⁾ L. Ruzicka und H. Schinz, Helv. **23**, 960 (1940).

²⁾ Die krystallisierten Anteile des Phenylsemicarbazons betragen nur ca. 60% der Gesamtmenge; das aus der Mutterlauge dieser krystallisierten Derivate gewonnene Ketongemisch wurde nicht untersucht.

³⁾ Z. B. solche analog den bei der Jononfabrikation erhaltenen Nebenprodukten, vgl. Y. R. Naves, Helv. **27**, 645 (1944).

⁴⁾ L. Ruzicka, Helv. **2**, 352 (1919); L. Ruzicka, C. F. Seidel und W. Brugger, Helv. **30**, 2168 (1947). ⁵⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich, Helv. **24**, 1434 (1941).

schmelzenden Präparat ausgeführt. Diese zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Auch *Y. R. Naves*, *A. V. Grampoloff* und *P. Bachmann*¹⁾ beschrieben vor kurzem die Herstellung eines 6-Methyl- α -jonons. Die Synthese ist der unsrigen sehr ähnlich. Das Methyl-pseudojonon (Pseudo-iron) wurde jedoch zum grössten Teil aus Methyl-citral und dieses durch Oxydation von Methyl-linalool mit Chromsäure gewonnen. Eine kleine Menge Methyl-pseudojonon stellten die Autoren aus Methyl-geraniol und Aceton in Gegenwart von Benzol und Aluminiumalkoholat analog unserem Verfahren dar. Die Cyclisation wurde mit konz. Schwefelsäure ausgeführt. Nach dem Schmelzpunkt des Phenylsemicarbazons (175°) ist das erhaltene cyclische Keton mit dem unsrigen nicht identisch. Es schien ja auch nicht den eigentlichen Iriswurzeleruch zu besitzen, sondern mehr an die Jonone zu erinnern²⁾. Man muss daraus schliessen, dass dieses Präparat, ähnlich wie das unsrige von 1940, im wesentlichen aus andern Isomeren bestand als das Produkt unserer Synthese von 1946. Leider geben *Naves* und Mitarb. die genauen Bedingungen, unter denen sie die Cyclisation mit konz. Schwefelsäure ausführten, nicht an. Nach der von uns angewandten Technik bildete sich aus Pseudoiron mit konz. Schwefelsäure jedenfalls vorwiegend β -Iron³⁾.

F. U.V. -Absorptionsspektren.

Die Absorptionskurven von aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179° mit Phtalsäure regeneriertem natürlichem Iron (γ -Iron), sowie einiger mit Schwefelsäure isomerisierter Ketongemische haben wir bereits in einer frühern Abhandlung wiedergegeben⁴⁾.

In Fig. 1 zeigen wir die Absorptionskurven einiger weiterer aus natürlichem Iron erhaltenen Präparate, in Fig. 2 diejenigen von 3 synthetischen Produkten. Ein Vergleich der Kurven zeigt weitgehende Ähnlichkeit zwischen den Präparaten natürlichen und synthetischen Ursprungs.

¹⁾ Helv. **30**, 1599 (1947).

²⁾ *Y. R. Naves*, Vortrag gehalten an der Versammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft am 31. August 1947 in Genf; vgl. auch die Bemerkung am Schluss des theoretischen Teils S. 2218 der Abhandlung von *A. Rouvé* und *M. Stoll*, Helv. **30**, 2216 (1947).

³⁾ Es bestehen ausserdem noch einige weitere Divergenzen zwischen unsern Resultaten und denen von *Naves* und Mitarb. So erhalten diese Autoren aus selbst extrahiertem und mit *Girard*-Reagens P gereinigtem Iron ein einheitliches Phenylsemicarbazon vom Smp. 162,5—163°. Wir fanden dagegen immer — auch wenn das Produkt über die *Girard*-Verbindung gereinigt worden war —, dass sich das rohe Phenylsemicarbazon in viele Krystallfraktionen zerlegen liess. Man erhielt in der Regel nach einigen Umkrystallisationen über 170° schmelzende Produkte, bei weiterer Reinigung stieg der Smp. bis 177—179° (reines γ -Iron). Ferner finden die genannten Autoren den Smp. des Dihydroiron-semicarbazons zu 203—205°, wir dagegen zu 180—181° und z. T. noch tiefer; der letztere Unterschied lässt sich vielleicht durch Stereoisomerie erklären.

⁴⁾ *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel* und *G. Firmenich*, Helv. **24**, 1436, 1438 (1941).

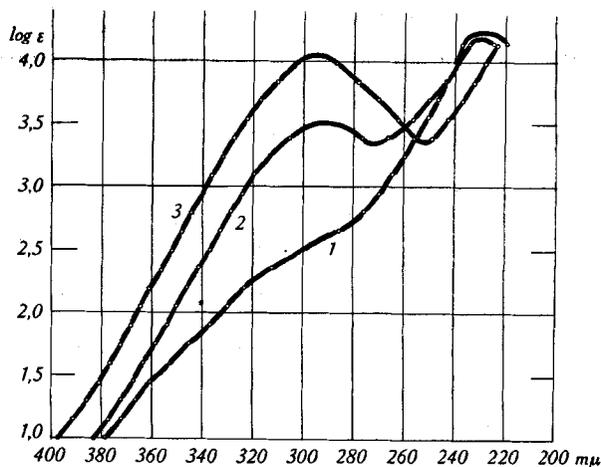


Fig. 1.

- Kurve 1. Natürliches Iron, aus einem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—162° mit Phtalsäure regeneriert (Gemisch α und γ mit sehr wenig β), Präparat 5.
 Kurve 2. Natürliches Iron, mit Ameisensäure isomerisiert und über das Phenylsemicarbazon vom Smp. 149—150° mit Oxalsäure regeneriert (Gemisch α und β), Präparat 9.
 Kurve 3. Natürliches Iron mit Kalilauge isomerisiert und über das Semicarbazon vom Smp. 163—165° mit Phtalsäure regeneriert (reines β -Iron), Präparat 11.

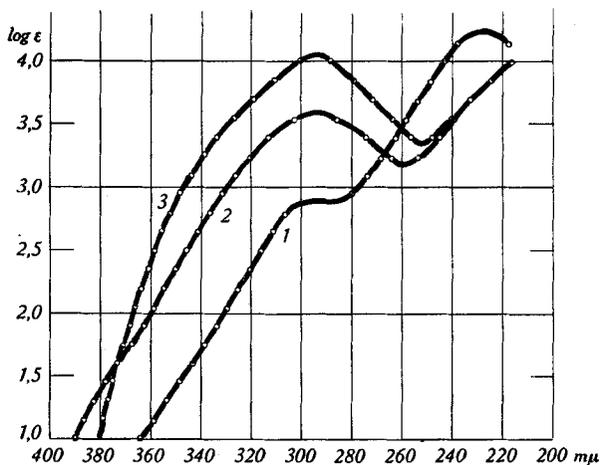


Fig. 2.

- Kurve 1. Ketongemisch von der Synthese in grösserem Masstab (mit Phosphorsäure cyclisiert), hauptsächlich *d,l*- α -Iron.
 Kurve 2. Ketongemisch von der Synthese 1940.
 Kurve 3. Synthetisches *d,l*- β -Iron (mit Schwefelsäure cyclisiert).

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Sucers, Genf*, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.¹⁾A. Bestimmung des α -, β - und γ -Irons in Gemischen.

Bereitung und Untersuchung von reinem γ -Iron (Präparat 1).

0,8 g des schon früher beschriebenen, aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179° durch Hydrolyse mit Phtalsäure im Wasserdampfstrom regenerierten Ketons, mit den Daten: $\alpha_D = +22^\circ$; $d_4^{15} = 0,939$; $n_D^{15} = 1,505^2$), wurden zur Formaldehydbestimmung auf folgende Art bei 0° ozonisiert:

Die Lösung der Substanz in 10 cm³ Kohlenstofftetrachlorid befindet sich in einem Destillierkolben, in dessen Hals das vom Ozonapparat absteigende Rohr durch einen paraffinierten Korkstopfen eingeführt wird. Das Entbindungsrohr des Destillierkolbens ist rechtwinklig abgelenkt und taucht in ein Präparatenrohr von ca. 1½ cm Durchmesser, in dem sich 12—15 cm³ Wasser befinden. Der Formaldehyd entweicht praktisch vollständig schon während dem Ozonisieren und wird in dem nachgeschalteten Rohr durch das Wasser bei nicht zu schnellem Ozonstrom quantitativ absorbiert; ein zweites nachgeschaltetes Wasserrohr enthält keinen Formaldehyd mehr.

Nach beendeter Ozonisation (Prüfung mit Bromlösung) wird das Wasser aus dem Nachschaltröhrchen mit einer heissen, ebenfalls wässrigen Lösung von Dimedon einige Minuten auf annähernd 100° erwärmt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in Form einer dicken Wolke ab, die sich kurz darauf zu Krystallen verdichtet. Man kann das Reagens auch in Alkohol lösen, was ein Arbeiten in konzentrierter Lösung erlaubt. Die nadeligen Krystalle werden bei ca. 70° abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Ozonidlösung liefert nur noch Spuren Formaldehyd. Sie wird mit einigen cm³ Wasser am Rückfluss gekocht, wobei der Kühler mit einer mit etwas Wasser gefüllten Waschflasche und einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage verbunden ist. In diesen Vorlagen ist kein Formaldehyd mehr nachweisbar. Aus der wässrigen, im Kolben zurückbleibenden Schicht gewinnt man dagegen etwas Formaldehyd, dessen Menge jedoch meistens so gering ist, dass sie praktisch nicht ins Gewicht fällt.

Die 0,8 g Iron ergaben 0,40 g Kondensationsprodukt vom Smp. 187—188°³⁾ entspr. 35,5% der theoretischen Menge. Im Kontrollversuch mit reiner Dextro-pimarsäure vom Smp. 211°, die sicher vollständig aus einer Verbindung mit endständiger Methylengruppe besteht, fand man ungefähr den gleichen Betrag an Formaldehyd (34,5%). Daraus darf man schliessen, dass auch das untersuchte Keton (Präparat 1) annähernd vollständig aus reiner Methyleneform (γ -Iron) besteht.

Die Bestimmung des U.V.-Absorptionsspektrums ergab eine mit der schon früher⁴⁾ mitgeteilten identische Kurve mit einem Maximum bei 230 m μ , $\log \epsilon = 4,25$ und einer sehr schwachen Inflexion bei 295 m μ , $\log \epsilon = 2,25$.

Thiosemicarbazon. Die Darstellung des Thiosemicarbazons aus natürlichem Iron (das nicht mit einer isomerisierend wirkenden Säure in Berührung gewesen war) wurde früher⁵⁾ durch trockenes Erhitzen von Keton und Reagens auf 120° ausgeführt. Nach der von *Ph. Chuit* empfohlenen Methode erhielten wir damals bei Naturiron kein günstiges Resultat. Wir haben diese Methode jetzt aber mit Erfolg auf reines γ -Iron angewendet. Zu einer Lösung von 0,3 g Keton in 3,7 cm³ 95-proz. Alkohol wurden 0,20 g (entspr. der theoretischen Menge) frisch umkrystallisiertes Thiosemicarbazid (Smp. 180°), die in 1,2 cm³ Wasser gelöst waren, zugefügt und das Gemisch 2 Stunden am Rückfluss gekocht. Da beim Abkühlen keine Krystallisation eintrat, wurde der Kolbeninhalt in eine

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

²⁾ Helv. **16**, 1152 (1933).

³⁾ Liegt der Schmelzpunkt tiefer, so wird das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Die Trennung des Kondensationsproduktes von überschüssigem Reagens geschieht fast ohne Verlust an ersterem.

⁴⁾ Helv. **24**, 1436 (1941).

⁵⁾ Helv. **16**, 1151 (1933).

Schale ausgegossen und der Alkohol bei Zimmertemperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit Äther (zum Lösen des Derivates) und Wasser (zum Lösen des überschüssigen Reagens) geschüttelt und die Ätherlösung mit frischem Wasser nachgewaschen. Der aus der Ätherlösung erhaltene Rückstand war schmierig. Er wurde in Methanol gelöst. Nach Stehenlassen über Nacht erhielt man schöne Krystalle, die bei 125—127° schmolzen. Zur Analyse wurde ein weiteres Mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte.

3,706 mg Subst. gaben 8,756 mg CO₂ und 3,010 mg H₂O

C₁₅H₂₅N₃S (aus C₁₄H₂₂O) Ber. C 64,47 H 9,02%
Gef. „ 64,48 „ 9,09%

Untersuchung eines Petrolätherextraktes aus Iriswurzeln (Präparat 2).

10 kg Wurzeln von *Iris florentina* wurden zu erbsengrossen Stücken zerkleinert und portionenweise in einem *Soxhlet*-Apparat mit tiefsiedendem Petroläther extrahiert. Der nach Verdampfen des Petroläthers zurückbleibende Extrakt (120 g) wurde in Äther gelöst und durch Schütteln mit Sodalösung von Pflanzensäuren befreit. Zuletzt wurde er noch mit etwas verdünnter Natronlauge zur Entfernung phenolischer Bestandteile kurz ausgewaschen. Die neutralen Teile bildeten eine zähflüssige Masse (78 g), die zur Abtrennung der flüchtigen Substanzen im Hochvakuum destilliert wurde. Nach 3-maliger fraktionierter Destillation bei 0,02 mm, zuletzt im *Widmer*-Kolben, erhielten wir folgende Fraktionen: 1) 70—73°, 0,35 g; 2) 73—78°, 2,45 g; 3) 78—93°, 0,65 g.

Für die weitere Untersuchung wurden aus Fraktion 2 durch nochmalige sorgfältige Destillation 2 g vom Sdp. 72—74° (0,02 mm) abgetrennt, die folgende Daten zeigten: $\alpha_D = +42^\circ$; $d_4^{15} = 0,9387$; $n_D^{15} = 1,5007$; M_D Ber. für C₁₄H₂₂O $\sqrt{2}$ 63,73; Gef. 64,73; $EM_D = +1,0$.

Phenylsemicarbazon. 0,2 g Naturiron vom Sdp. 72—74° (0,02 mm) wurden mit einer 10-proz. Lösung der theoretischen Menge von Phenylsemicarbazid (freie Base) in Methanol 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Man erhielt ein Rohphenylsemicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus Methanol 0,18 g (entspr. 55%) Krystalle vom Smp. 173—174° lieferte. Nach 1-monatigem Stehen des Naturirons erhielt man nur noch ca. $\frac{1}{2}$ dieser Ausbeute an Phenylsemicarbazon vom angegebenen Schmelzpunkt. Die Hauptmenge schmolz tiefer, und ein Teil war amorph. Das Öl scheint sich also beim Stehen zu verändern.

Bestimmung des Formaldehyds. Nach der oben angegebenen Methode erhielten wir aus 0,3 g Naturiron 0,11 g „Formaldehyd-Dimedon“ vom Smp. 187—188°. Diese Menge entspricht 25,9% der Theorie. Da sich der wirkliche Gehalt an Methylenverbindung durch Multiplikation der gefundenen Prozente mit 100/35 ergibt, enthält dieses „Ironpräparat 2“ also 74% γ -Iron.

Untersuchung eines durch Destillation mit Wasserdampf aus Iriswurzeln gewonnenen Irons (Präparat 3).

10 kg Wurzeln von *Iris florentina* wurden (ohne Zusatz von Säure¹⁾) einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Der p_H -Wert war zu Beginn der Destillation 5,2 und sank im Laufe derselben auf 4,3. Die auf diese Weise gewonnenen 16,6 g sog. „concrete“ wurden durch rasches Waschen mit Sodalösung (Ausschütteln mit NaOH wurde in diesem Falle vermieden) von den Pflanzensäuren befreit und hierauf 3 mal (zuletzt im *Widmer*-Kolben) bei 0,02 mm destilliert: 1) 60—72°, 0,7 g; 2) 72—75°, 2,7 g; 3) 75—80°, 0,1 g.

Fraktion 2 zeigte: $\alpha_D = +43^\circ$; $d_4^{15} = 0,9410$; $n_D^{15} = 1,5028$; M_D Gef. 64,79; $EM_D = +1,06$.

0,7 g der Fraktion 2 gaben ein Phenylsemicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol 0,44 g krystallisiertes Produkt (entspr. 38%) vom Smp. 174—175° lieferte.

¹⁾ Früher wurde in der Technik die Wasserdampfdestillation immer in Gegenwart von Schwefelsäure ausgeführt. Heute scheinen die Destillateure diese Praxis z. T. aufgegeben zu haben.

Bei der Ozonisation wurden mit Dimedon 25,7% der theoret. Menge Formaldehyd gefunden, entsprechend einem Gehalt von 74% γ -Iron.

Die U.V.-Absorptionskurve war derjenigen des reinen γ -Irons (Präparat 1) analog. Die Inflexion bei 295 $m\mu$ war hier sogar noch etwas geringer ($\log \epsilon = 2,1$).

Untersuchung eines Handelsproduktes (Präparat 4).

1 kg „Iris concrète“ der Firma *Roure-Bertrand*, Fils, Grasse, welches eine gelblich-weiße, ziemlich konsistente Masse darstellte, lieferte 110 g Neutralteile. Diese gaben nach 2-maliger fraktionierter Destillation im *Vigreux*-kolben folgende Fraktionen: 1) 85—105° (10 mm), 1,2 g; 2) 105—130°, 1,9 g; 3) 60—72° (0,02 mm), 1,0 g; 4) 72—75°, 64 g; 5) 75—85°, 5,3 g; 6) 85—110°, 5 g; Rückstand 11 g.

Fraktion 4 zeigte: $\alpha_D = +46^\circ$; $d_4^{15} = 0,9378$; $n_D^{15} = 1,5007$; M_D Gef. 64,77; $EM_D = +1,04$.

0,3 g der Fraktion 4 gaben bei der Ozonisation 0,1024 g „Formaldehyd-Dimedon“ = 24,1% der Theorie. Das Produkt enthielt also 70% γ -Iron¹⁾.

Phenylsemicarbazon. Auch bei diesem Präparat wurde die gleiche Beobachtung gemacht wie beim Präparat 3. Die Ausbeute an kristallisiertem Phenylsemicarbazon war gering, wenn das Produkt eine Zeitlang gestanden hatte. So wurden z. B. aus 30 g der Fraktion 4 nur 3,5 g Phenylsemicarbazon vom höchsten Smp. 176—178° (nach 5-maligem Umkristallisieren) erhalten. 12 g Keton (von den angewandten 30 g) hatten überhaupt nicht reagiert unter den üblichen Bedingungen (Kochen am Rückfluss mit einer 10-proz. methanolischen Lösung von freiem Phenylsemicarbazid vom Smp. 124—125°, letzteres in einem Überschuss von 10% angewandt). Sie wurden durch Destillation mit Wasserdampf von dem Phenylsemicarbazon-Gemisch getrennt. Mit *Girard*-Reagens (T oder P) trat das Destillat in Reaktion. Nach der Reinigung über die *Girard*-Verbindung fand dann normale Bildung von Phenylsemicarbazon statt. Ein solches mit *Girard*-Reagens T gereinigtes Keton aus den oben erwähnten 12 g Öl, welche beim Ansatz mit Phenylsemicarbazid zuerst nicht reagiert hatten, zeigte die Sdp. 138—139° (11 mm) und 80—81° (0,05 mm), $\alpha_D = +51,46^\circ$. Die U.V.-Absorptionskurve besass das übliche Maximum bei 230 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,25$ und eine sehr geringe Inflexion bei 295 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,25$. Bei der Behandlung mit *Girard*-Reagens bildet sich also kein β -Iron; dieses würde die Inflexion bei 295 $m\mu$ erhöhen.

Iron aus einem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—162° (Präparat 5).

Bei diesem Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—162° handelte es sich um eine Kristallfraktion des aus Präparat 4 erhaltenen Derivates. Die Hydrolyse wurde mit Phtalsäure im Wasserdampfstrom ausgeführt, wobei nach unsern Erfahrungen keine Isomerisierung stattfindet²⁾. 0,4 g Öl gaben bei der Ozonisation 0,1375 g „Formaldehyd-Dimedon“ entspr. 24% der Theorie. Die U.V.-Absorptionskurve zeigte wie die der Präparate 1—4 das übliche Maximum bei 230 $m\mu$, $\log \epsilon = 4,25$ und eine schwache Inflexion bei 295 $m\mu$, $\log \epsilon = 2,55$. Das Produkt enthielt also hauptsächlich α - und γ -Iron (von letzterem ca. 70%), daneben ca. 3% β -Iron.

B. Isomerisierung des natürlichen Irons zu α - und β -Iron.

Isomerisierung von Naturiron mit Oxalsäure (Präparat 6).

2 g Iron vom Präparat 4 (Handelsprodukt) wurden mit einer Lösung von 4 g kristallisierter Oxalsäure in 4 g Wasser 2 Stunden im Ölbad am Rückfluss gekocht. Das erhaltene und von Oxalsäure befreite Produkt wurde zur Reinigung mit *Girard*-Reagens T behandelt (1 Stunde Kochen). Die 1,9 g Keton zeigten: $\alpha_D = +58^\circ$. Beim Ozonisieren wurden 18% der theoretischen Menge Formaldehyd gefunden. Es waren also noch ca. 50% γ -Iron vorhanden.

¹⁾ Die Wasserdampfdestillation war in der Fabrik von *Roure-Bertrand*, Fils, offenbar ohne Säurezusatz ausgeführt worden, da das Produkt sonst nicht so viel γ -Iron enthalten hätte.

²⁾ Helv. 16, 1143 (1933).

Isomerisierung von Naturiron mit Ameisensäure (Präparat 7).

Zu diesen Versuchen wurde ein Handelsprodukt (ebenfalls von *Roure-Bertrand*, Fils) verwendet, welches mit Benzylacetat vermergt war. Es wurde von diesem durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum befreit. 20 g so gereinigtes Rohiron (entspr. wohl dem „Präparat 4“), das noch eine gewisse Menge nicht-ketonischer Anteile enthalten konnte und dessen $\alpha_D = \text{ca.} + 45^\circ$ betrug, wurden während $1\frac{1}{2}$ Stunden mit 60 cm^3 100-proz. Ameisensäure am kochenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die braunrote Lösung auf Eis gegossen, mit Natronlauge neutralisiert und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Der Rückstand der Ätherlösung wurde mit *Girard*-Reagens P behandelt (Kochen während 1 Stunde in essigsaurer Methanol-lösung). Aus den ketonischen Anteilen erhielt man 14 g destilliertes Öl, von $\alpha_D = +93^\circ$. Bei der Ozonisation liess sich praktisch kein Formaldehyd mehr nachweisen.

Bei Behandlung des Irons mit Ameisensäure in der Kälte tritt auch bei 12-stündiger Einwirkung keine nennenswerte Isomerisierung ein. Mit einem Gemisch von Essigsäure-Schwefelsäure (5:1) tritt bei 1-stündigem Erhitzen am Wasserbad weitgehende Verharzung ein.

Das U.V.-Absorptionsspektrum des Produkts von $\alpha_D = +93^\circ$ zeigte neben dem bei $230 \text{ m}\mu$ liegenden Maximum ($\log \varepsilon = 4,25$) bei einer Wellenlänge von $295 \text{ m}\mu$ eine deutliche Inflexion, $\log \varepsilon = 3,3$. Das Keton bestand demnach aus einem Gemisch von α - und ca. 18% β -Iron.

Bei 2-stündigem Kochen mit Phenylsemicarbazid in Methanol erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung¹⁾ 15 g Phenylsemicarbazon vom Smp. $148\text{--}149^\circ$, 0,5 g vom Smp. ca. 135° und aus der Mutterlauge schmierige Anteile. Die bei $148\text{--}149^\circ$ schmelzenden Nadeln zeigten nach weiterer Reinigung aus Methanol den annähernd konstanten, scharfen Smp. $149\text{--}150^\circ$.

3,758 mg Subst. gaben 10,221 mg CO_2 und 2,921 mg H_2O

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{ON}_3$ (aus $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$) Ber. C 74,30 H 8,61%

Gef. „ 74,22 „ 8,70%

Dieses Phenylsemicarbazon ist in Benzol viel leichter löslich als dasjenige vom Smp. $178\text{--}179^\circ$ des γ -Irons. Bei der Mischprobe der beiden beobachtete man einen ungefähr in der Mitte liegenden Mischschmelzpunkt.

Iron hergestellt aus Phenylsemicarbazon vom Smp. $149\text{--}150^\circ$ durch Spaltung mit Phtalsäure (Präparat 8).

Das Phenylsemicarbazon aus Präparat 7 vom Smp. $149\text{--}150^\circ$ lieferte bei der Spaltung mit Phtalsäure im Wasserdampfstrom ein Iron folgender Daten: $\alpha_D = +81,7^\circ$; $d_4^{18} = 0,9400$; $n_D^{18} = 1,5063$; M_D Gef. 65,25; $EM_D = +1,52$.

Das Keton lieferte wieder das ursprüngliche Phenylsemicarbazon vom Smp. $148\text{--}149^\circ$, aus dem es hergestellt war. Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die U.V.-Absorptionskurve weist ein Maximum bei $230 \text{ m}\mu$ und ein Nebenmaximum bei $295 \text{ m}\mu$, $\log \varepsilon = 3,25$, auf. Das Keton bestand also aus einem Gemisch von α - und β -Iron, in dem das erstere stark vorherrschte.

Das Thiosemicarbazon schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol annähernd konstant bei $166\text{--}167^\circ$. Es wurde folgendermassen dargestellt: 0,4 g Öl in 5 cm^3 95-proz. Äthylalkohol wurden mit einer Lösung von 0,25 g reinem Thiosemicarbazid (frisch aus Wasser umkrystallisiert, Smp. 180°) in $1,7 \text{ cm}^3$ Wasser $3\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen über Nacht hatte sich wenig eines dicken Öls abgeschieden. Der Kolbeninhalt wurde darauf in eine Schale ausgegossen und nach Verdunsten des Alkohols mit Äther und Wasser alles in Lösung gebracht. Die abgehobene Ätherschicht befreite man durch Auswaschen mit Wasser vollständig vom überschüssigen

¹⁾ Helv. 23, 973 (1940).

Reagens. Nach Eindampfen der Ätherlösung erhielt man das Derivat sofort in Form schöner Blättchen, die durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt wurden.

Tetrahydroketon. Bei der katalytischen Hydrierung in Essigesterlösung und in Gegenwart von Platinoxyd wurde eine Tetrahydroverbindung erhalten, die ein Semicarbazon vom Smp. 200—202° (nach einmaligem Umkrystallisieren) ergab. Dieses erwies sich auf Grund der Mischprobe mit einem früher erhaltenen Präparat¹⁾ von Tetrahydroiron-semicarbazon vom Smp. 201—203° als identisch. Das über das Semicarbazon durch Spaltung mit konz. Oxalsäurelösung gewonnene Tetrahydroketon zeigte die Daten: $\alpha_D = +32,6^\circ$; $d_4^{21} = 0,9234$; $n_D^{21} = 1,4733$; M_D Ber. für $C_{14}H_{26}O$ 64,66; Gef. 63,92; $EM_D = -0,74$.

Iron hergestellt aus Phenylsemicarbazon 149—150° durch Spaltung mit Oxalsäure (Präparat 9).

Bei der Spaltung mit Oxalsäure im Wasserdampfstrom erhielt man aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 148—149° (höchster Smp. 149—150°) ein Keton folgender Daten: $\alpha_D = +9,68^\circ$; $d_4^{18} = 0,9430$; $n_D^{18} = 1,5148$; M_D Gef. 65,95; $EM_D = +2,22$.

3,726 mg Subst. gaben 11,097 mg CO_2 und 3,587 mg H_2O

$C_{14}H_{22}O$	Ber. C 81,50	H 10,75%
	Gef. ,, 81,27	,, 10,77%

Dieses Keton (Präparat 9) war etwas unbeständiger als das durch Spaltung mit Phtalsäure erhaltene Präparat 8. Es färbte sich schon nach wenigen Tagen gelblich. Das Nebenmaximum der U.V.-Absorptionskurve bei 295 $m\mu$ zeigte $\log \epsilon = 3,52$. Es lag also auch hier ein Gemisch von α - und β -Iron vor; der Betrag an β -Form war hier jedoch grösser (ca. 27%) als bei Präparat 8.

Mit Phenylsemicarbazid wurde ein Derivat erhalten, das nach 3-maliger Reinigung aus Methanol konstant bei 158—160° schmolz. Bei einer weiteren Umkrystallisation aus Petroläther wurde ein noch etwas höherer Smp. von 160—161° (162° klar) erreicht. Sowohl aus Petroläther als auch aus Methanol krystallisiert das Phenylsemicarbazon in kugeligen Aggregaten (Gegensatz zu den Nadeln des Phenylsemicarbazons vom Smp. 149—150°).

3,576 mg Subst. gaben 9,727 mg CO_2 und 2,769 mg H_2O

$C_{21}H_{26}ON_3$ (aus $C_{14}H_{22}O$)	Ber. C 74,30	H 8,61%
	Gef. ,, 74,23	,, 8,66%

Dieses Präparat war auch nach 2 Jahren noch vollständig farblos. Auch dasjenige vom Smp. 149—150° ist ziemlich beständig.

Das Thiosemicarbazon war im Rohzustand, wie es aus der Ätherlösung nach Verdampfen des Lösungsmittels erhalten wurde, amorph. Durch Wiederauflösen in wenig Äther und Ausfällen mit Petroläther wurde es in Form von bei 145—148° schmelzenden Krystallen erhalten. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Methanol wurde der annähernd konstante Smp. von 162—163° erreicht. Dieses Thiosemicarbazon unterscheidet sich durch seine Krystallform (kleinkörnige Aggregate) von dem aus Präparat 8 erhaltenen vom Smp. 166—167° (Blätter). Die Mischprobe der beiden Substanzen ergibt jedoch keine Schmelzpunktniedrigung.

Das einfache Semicarbazon war nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Tetrahydroketon. Das durch katalytische Hydrierung (von Präparat 9) erhaltene, gesättigte Keton lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 197—200°, das mit dem durch Hydrieren von Präparat 8 erhaltenen Derivat vom Smp. 200—202°, sowie mit einem früher¹⁾ erhaltenen Tetrahydroiron-semicarbazon vom Smp. 201—203° identisch war. Das daraus regenerierte Keton zeigte: $\alpha_D = +28,2^\circ$; $d_4^{20} = 0,9219$; $n_D^{20} = 1,4728$; M_D Ber. für $C_{14}H_{26}O$ 64,66; Gef. 63,96; $EM_D = -0,70$.

¹⁾ Helv. 24, 1436 (1941).

Aus der Mutterlauge wurden noch ca. 40% eines Semicarbazon vom Smp. 154—156° gewonnen. Dieses gab mit einem früher¹⁾ erhaltenen Präparat vom Smp. 155—157° gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das aus diesem Derivat regenerierte Tetrahydroketon besass die Konstanten: $\alpha_D = +10,20^\circ$; $d_4^{20} = 0,9210^\circ$, $n_D^{20} = 1,4723$; M_D Gef. 63,96; $EM_D = -0,70$

Isomerisierung des Irons mit Alkali (Präparat 10).

10 g durch fraktionierte Destillation gereinigtes Iron (Präparat 4) von $\alpha_D = \text{ca.} +45^\circ$ (eventuell enthielt es noch geringe Mengen nichtketonischer Anteile) wurden portionsweise und unter Wasserkühlung in eine Lösung von 4,2 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ 84-proz. Äthylalkohol eingetragen. Das Gemisch färbte sich sofort braun. Nach 24-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Ganze auf Eis gegossen, welches die zur Neutralisation der Lauge nötige Menge Essigsäure enthielt. Das ausgefällte Öl wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser und Soda ausgewaschen. Bei der Destillation im Hochvakuum erhielt man neben 3 g Harz 6,5 g Destillat von $\alpha_D = -26,3^\circ$ (Präparat 10).

Reines β -Iron (Präparat 11).

Das mit Alkali isomerisierte Keton (Präparat 10) lieferte ein Semicarbazon, das im Rohzustand schmierig war und deshalb in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Reagens und der Essigsäure mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Beim langsamen Auskrystallisieren aus Methanol erhielten wir ein Produkt, welches nach einer weiteren Reinigung aus dem gleichen Lösungsmittel noch nicht ganz konstant bei 163—165° schmolz²⁾. Ausbeute 2,1 g vom angegebenen Schmelzpunkt und 0,6 g vom Smp. 160—162°.

Die Spaltung des Produktes vom Smp. 163—165° mit Phtalsäure im Wasserdampfstrom (Dauer 1 Stunde) ergab 1,7 g Keton vom Sdp. 85—90° (0,1 mm); $\alpha_D = +41,6^\circ$; $d_4^{21} = 0,9434$; $n_D^{21} = 1,5178$; M_D Gef. 66,23; $EM_D = +2,50$.

Das Maximum der U.V.-Absorptionskurve liegt bei 295 m μ , $\log \epsilon = 4,05$. Die Verbindung besteht also zu 100% aus β -Iron. Dieses Keton steht geruchlich den Iononen, besonders dem β -Ionon näher als dem eigentlichen Iron.

Das Keton gibt wieder das gleiche Semicarbazon zurück, aus dem es hergestellt war, Smp. 163—165°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol stieg letzterer noch etwa bis 167—168°²⁾. Zu Rosetten gruppierte Nadeln.

Das Thiosemicarbazon krystallisierte aus Methanol in Blättchen vom Smp. 165—166°³⁾. Es verfärbte sich schnell an der Luft. Mit dem Thiosemicarbazon aus Präparat 8 vom Smp. 166—167° beobachtete man einen bei 155—157° liegenden Mischschmelzpunkt.

3,712 mg Subst. gaben 8,819 mg CO₂ und 3,022 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₅ N ₃ S	Ber. C 64,47	H 9,02%
	Gef. „ 64,83	„ 9,11%

Ein etwas tiefer schmelzendes Thiosemicarbazon des β -Irons, aus der Mutterlauge desjenigen von Smp. 165—166° und das selber bei 162—164° schmolz, zeigte bei der Mischprobe mit einem entsprechenden Derivat aus Präparat 9, vom Smp. 162—163°, eine undeutliche Erniedrigung des Smp. von nur 1°. Die beiden Derivate unterscheiden sich jedoch in der Löslichkeit.

Das Phenylsemicarbazon fiel beim Kochen nach 1—1½ Stunden aus der kochenden Ansatzlösung spontan aus. Der Schmelzpunkt des schwerlöslichen Roh-

¹⁾ l. c. 1444.

²⁾ Köster, B. 77, 559 (1945), fand 166—167°.

³⁾ Köster, l. c., gibt Smp. 164—165° an.

produktes lag bei 150—155° (lange vorher ist Sintern zu beobachten). Nach zweimaligem Umkrystallisieren war der konstante Smp. 160—161° erreicht. Das in frisch umkrystallisiertem Zustand farblose Derivat färbt sich am Licht rasch gelb. Die Mischprobe mit dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 160—161° aus Präparat 9 (α -Iron) schmilzt bei 147—150°. Mit einem bei 155—163° schmelzenden Derivat, das direkt aus Naturiron gewonnen war (Gemisch von γ - und α -Iron) wurde ein bei 144—150° liegender Mischschmelzpunkt beobachtet.

Verarbeitung der amorphen Semicarbazonanteile von der Isomerisierung mit Alkali (Präparate 12, 13 und 14).

Aus Präparat 10 waren 2,1 g Semicarbazon vom Smp. 163—165° und 0,6 g vom Smp. 160—162° erhalten worden. Aus den Mutterlaugen gewannen wir noch 5 g petrolätherunlösliche Anteile, die aus amorphem Semicarbazon bestanden, sowie 1,1 g Petrolätherlösliches, welches wahrscheinlich grösstenteils nicht-ketonische Substanzen enthielt. Das amorphe Semicarbazon lieferte bei der Spaltung mit Phtalsäure im Wasserdampfstrom 2,4 g eines unscharf bei 80—90° (0,1 mm) siedenden Öles (Präparat 12) von $\alpha_D = -89,9^\circ$; $d_4^{20} = 0,9458$; $n_D^{20} = 1,5082$; M_D Gef. 65,05; $EM_D = +1,32$. Die Substanz bestand also aus einem Gemisch von α - und β -Iron.

Bei der Ozonisation wurde praktisch kein Formaldehyd mehr gefunden. Mit Thiosemicarbazid erhielten wir ein Derivat, wovon nur ca. $\frac{1}{4}$ krystallisierte. Smp. roh 150—152°.

Aus 1,9 g Öl gewann man 1,1 g Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—162°. Bei weiterem Umkrystallisieren blieb der Smp. bei 162—163° stehen. Das anfangs farblose Derivat färbte sich schnell gelb. Bei der Hydrolyse mit Phtalsäure bildete sich ein Keton (Präparat 13) mit folgenden Konstanten: $\alpha_D = -144,6^\circ$; $d_4^{18} = 0,9374$; $n_D^{18} = 1,5050$; M_D Gef. 65,29; $EM_D = +1,56$. Die U.V.-Absorptionskurve zeigt ausser dem gewohnten Maximum bei 230 $m\mu$ ein Nebenmaximum bei 295 $m\mu$, $\log \epsilon = 3,4$, woraus sich ein Gehalt von ca. 22% an β -Iron berechnet.

Aus der Mutterlauge des Phenylsemicarbazons vom Smp. 161—162° wurden 0,9 g Derivat vom Smp. 140—145° gewonnen, welche bei der Spaltung ein Keton (Präparat 14) mit folgenden Konstanten lieferten: $\alpha_D = -86^\circ$; $d_4^{18} = 0,9416$; $n_D^{18} = 1,5110$; M_D Gef. 65,63; $EM_D = +1,90$.

Die Mischprobe des Phenylsemicarbazons vom Smp. 161—162° aus Präparat 13 zeigte mit demjenigen vom Smp. 160—162° aus Präparat 11 keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Reduktion von Iron zu Irol und Reoxydation des letzteren zu Iron.

Reduktion. 10 g mit *Girard*-Reagens P gereinigtes Iron, das etwa aus gleichen Teilen γ - und α -Form bestand (17% Formaldehyd bei der Ozonisation) wurden mit 2,2 g Aluminium-isopropylat und 15 cm³ absolutem Isopropylalkohol (über Al-isopropylat gekocht) in einem *Widmer*-Kolben unter kontinuierlichem Abdestillieren des gebildeten Acetons (und eines Teiles des Isopropylalkohols) nach *Meerwein-Ponndorf* reduziert. Im Verlauf von 4 Stunden wurden 4 mal frische Portionen Isopropylalkohol zugesetzt, um die abdestillierten Teile zu ersetzen. Nach 5 Stunden wurde die Reduktion abgebrochen, abschon sie noch nicht ganz beendet war. Das Reaktionsprodukt wurde darauf mit Wasserdampf abgeblasen und das aus dem Destillat gewonnene Produkt über das Borat gereinigt. Das so gewonnene ausserordentlich viskose Irol zeigte: Sdp. 136—140° (13 mm); $d_4^{19} = 0,9301$; $n_D^{19} = 1,4941$; M_D Ber. für $C_{14}H_{24}O$ | 2 65,24; Gef. 65,20.

Allophanat. Der Allophanester ist ätherlöslich. Aus der Ansatzlösung (30-proz. Lösung von Cyansäure in absolutem Äther) fielen bei 20-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur nur wenige kleine Würzchen aus. Die Lösung wurde deshalb ganz verdunstet und der Rückstand mit Äther ausgekocht. Das aus dem Äther erhaltene Rohallophanat schmolz zwischen 115 und 145°. Nach einmaligem Umkrystallisieren, wobei

$\frac{2}{3}$ der Substanz in der Mutterlauge gelassen wurden, lag der Smp. bei ca. 165—170° (nicht klar). Durch weitere viermalige Reinigung, zuerst aus schwach wässrigem Methanol, und dann aus einem Gemisch von Essigester und Cyclohexan schmolz die Substanz schliesslich scharf, aber auch jetzt noch nicht ganz konstant bei 197°.

3,808 mg Subst. gaben 9,130 mg CO₂ und 3,015 mg H₂O

C₁₆H₂₆O₃N₂ (aus C₁₄H₂₄O) Ber. C 65,28 H 8,90%

Gef. „ 65,43 „ 8,86%

Die tief schmelzenden Anteile, welche die Hauptmenge darstellten, wurden nicht untersucht.

Reoxydation. 4 g Irol wurden mit 80 cm³ absolutem Benzol und ebensoviel absolutem Aceton in Gegenwart von 4 g Aluminium-isopropylat 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge von Aceton und Benzol wurde der Rückstand unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Öl in Äther aufgenommen. Bei der Destillation im *Vigreux*-Kolben im Hochvakuum erhielt man neben 0,1 g Vorlauf und einem geringen Rückstand 3,8 g destilliertes Rohketon. Zur weitem Reinigung wurde letzteres ein zweites Mal destilliert.

Phenylsemicarbazon. Man kochte 1,0 g dieses Rohketons mit 0,75 g Reagens in 7 cm³ Methanol während 2 Stunden am Rückfluss. Über Nacht waren aus der Lösung 0,4 g Krystalle vom Smp. 156—162° (165° klar) ausgefallen. Die Mischprobe mit einem gleich schmelzenden Präparat, das aus einem mit *Girard*-Reagens gereinigten ursprünglichen Iron hergestellt war, zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Nach einmaligem Umkrystallisieren stieg der Smp. auf 168—172°. Die Mutterlauge des Produktes vom Smp. 156—162° wurde eingedunstet, der Rückstand mit Chloroform und verdünnter Salzsäure aufgearbeitet und zuletzt mit Sodalösung gewaschen¹⁾. Man erhielt auf diese Weise Krystallfraktionen mit den ungefähren Smp. 150—155° und 120—130°.

Reduktion von α -Jonon zu α -Jonol und Reoxydation des letzteren zu α -Jonon.

Reduktion. 10 g α -Jonon ergaben bei der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* 8,6 g destilliertes Rohjonol. Dieses wurde durch 5-stündiges Behandeln mit 14 g Phtalsäureanhydrid bei 90—100° (ohne Lösungsmittel) in den sauren Phtalsäureester übergeführt. Das durch Verseifen des letztern erhaltene reine α -Jonol war sehr viskos, wie das Irol, und zeigte: $d_4^{18} = 0,9192$; $n_D^{18} = 1,4896$; M_D Ber. für C₁₃H₂₂O $\left[\begin{array}{l} 2 \\ 2 \end{array} \right]$ 60,62; Gef. 61,04.

Allophanat. Es ist wie dasjenige des Irols ätherlöslich. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschah deshalb wie beim Irolallophanat. Das Rohprodukt vom Smp. 133—135° wurde durch Ausfällen aus der konzentrierten Ätherlösung mit Petroläther erhalten. Nach Umkrystallisieren aus 90-proz. Methanol wurde der konstante Smp. 137—138° erreicht²⁾.

3,743 mg Subst. gaben 8,803 mg CO₂ und 2,883 mg H₂O

C₁₅H₂₄O₃N₂ (aus C₁₃H₂₂O) Ber. C 64,26 H 8,63%

Gef. „ 64,18 „ 8,62%

Reoxydation. 4 g α -Jonol lieferten bei der Oxydation nach *Oppenauer* (Verfahren wie beim Irol) 3,2 g destilliertes Rohketon vom Sdp. ca. 125° (12 mm). Das Produkt wurde zur quantitativen Entfernung des bei der Reaktion mitgebildeten Mesityloxyds noch einmal aus einem *Vigreux*-Kolben im Hochvakuum destilliert.

Phenylsemicarbazon. Dieses fiel aus der Ansatzlösung beim Stehen über Nacht aus. Smp. 184—185°. Das in Methylalkohol schwer lösliche Produkt gab bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Derivat des Ausgangs- α -jonons keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das Derivat ist auch nach 10 Jahre langem Lagern noch vollständig farblos.

¹⁾ Vgl. Helv. **23**, 973 (1940).

²⁾ Einmal stieg der Smp. auf 142—143°, sank aber bei der folgenden Umkrystallisation wieder auf 137—138°.

Reduktion von β -Jonon zu β -Jonol und Reoxydation des letztern zu β -Jonon.

Reduktion. Bei der Reduktion des β -Jonons nach *Meerwein-Ponndorf* tritt starke Verfärbung ein. Die Reduktion an sich geht eher leichter als beim α -Jonon und Iron. Aus 10 g β -Jonon erhielt man 9,5 g destilliertes, gelbliches Rohjonol. Bei Reinigungsversuchen über das Phtalat und Borat verharzte der grösste Teil der Substanz. Es wurde darauf versucht, das nicht in Reaktion getretene Keton mit *Girard*-Reagens abzutrennen. Auch dabei trat teilweise Zerstörung der Substanz ein (Bildung dünnflüssiger, tief-siedender Produkte). Auf eine Reinigung musste deshalb verzichtet werden.

Allophanat. Dieses wurde, da die Reinigung des β -Jonols nicht gelang, aus dem Rohprodukt dargestellt. Im Gegensatz zu den Allophanaten des Irols und α -Jonols ist das β -Jonols in Äther schwer löslich. Es krystallisierte aus der Ansatzlösung über Nacht zum grössten Teil in zu Rosetten gruppierten Nadelchen aus. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Essigester wurde der konstante Smp. 144—145° erreicht.

3,675 mg Subst. gaben 8,641 mg CO₂ und 2,810 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₄ O ₃ N ₂	Ber. C 64,26	H 8,63%
	Gef. ,, 64,17	„ 8,56%

Reoxydation. Bei dieser Operation trat beträchtliche Verharzung ein. Das Phenylsemicarbazon schmolz roh bei 147—150°. Es färbte sich schnell gelb. Nach zweimaligem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 153—155° (157° klar). Die Mischprobe mit einem gleich schmelzenden Präparat aus β -Jonon (aus der Mutterlauge desjenigen vom höchsten Smp. 159—160° gewonnen) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

C. Bildung von 2, 2, 3-Trimethyl-cyclohexanon-(6) beim oxydativen Abbau des Irons.

1. Aus einem mit Phenylhydrazin-sulfosäure gereinigten Iron.

Der Abbau von 145 g Iron (mit Phenylhydrazinsulfosäure gereinigt) mit Ozon und Nachoxydation mit Chromsäure in Eisessig¹⁾ lieferte 13,5 g neutrale Spaltprodukte. Nach nochmaliger Behandlung mit verdünnter Natronlauge (in der Wärme) wurden sie der Destillation unterworfen. Man erhielt nach 2-maligem Durchfraktionieren: 1) 105—110° (40 mm), 0,7 g; 2) 85—95° (11 mm), 1,15 g; 3) 95—110°, 0,95 g; 4) 110—145°, 1,5 g.

Aus Fraktion 1 wurde ein Semicarbazon gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Methylalkohol bei 188—189° schmolz. Nach weiterer Reinigung aus dem gleichen Lösungsmittel und darauf aus Benzol stieg der Smp. auf 193—194°.

3,678 mg Subst. gaben 8,199 mg CO₂ und 3,186 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₉ ON ₃ (aus C ₉ H ₁₆ O)	Ber. C 60,88	H 9,71%
	Gef. ,, 60,83	„ 9,69%

$[\alpha]_D = +1,7^\circ$ (c = 2,3 in Chloroform).

Das Semicarbazon gab mit dem gleich schmelzenden Derivat von 2,2,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6) (erhalten durch Cyclisation der β, β, γ -Trimethyl-pimelinsäure vom Abbau des Irons¹⁾) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aus Fraktion 2 erhielt man das gleiche Semicarbazon in geringerer Ausbeute. Aus beiden Fraktionen zusammen wurden 0,10 g Semicarbazon vom Smp. 188—190° und 0,13 g eines etwas tiefer schmelzenden Produktes gewonnen.

2. Aus einem über das Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179° regenerierten Iron.

Bei dem vor Jahren ausgeführten Abbau von 61 g über das Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179° mit Phtalsäure regeneriertem Iron (γ -Iron¹⁾) wurden 6 g neutrale

¹⁾ Helv. 25, 188 (1942).

Spaltprodukte erhalten. Die fraktionierte Destillation ergab: 1) 40—50° (80 mm), 0,5 g; 2) 105—110° (40 mm), 0,25 g; 3) 90—100 (11 mm), 0,4 g; 4) 100—140, 0,8 g.

Fraktion 2 lieferte 0,2 g eines Semicarbazons, das nach Umkrystallisieren aus 90-proz. Methanol ebenfalls bei 193—194° schmolz und mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war.

$[\alpha]_D = +13,3^\circ$ ($c = 2,4$ in Chloroform).

3. Aus einem über das Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—160° regenerierten Iron.

Der ebenfalls früher schon beschriebene Abbau von 98 g über ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 155—160° mittels Phtalsäure regeneriertem Iron¹⁾ (Gemisch von γ - und α -Iron) ergab 11,6 g neutrale Anteile. Die Destillation lieferte folgende Fraktionen: 1) 105—115° (40 mm), 0,6 g; 2) 83—85° (11 mm), 0,4 g; 3) 85—90°, 0,3 g; 4) 90—95°, 0,7 g; 5) 95—120°, 0,4 g.

Fraktion 1 lieferte ein grösstenteils amorphes Semicarbazon, das vorerst mit Petroläther digeriert wurde. Den Rückstand trennte man durch Auskochen mit Äther in einen unlöslichen (a) und einen löslichen Anteil (b).

a) Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus 90-proz. Methanol ca. 180—190°. Ausbeute nur 15 mg. Durch weitere Reinigung wurde auch hier der Smp. 193—194° erreicht. Es lag ebenfalls das Semicarbazon des 2;2,3-Trimethyl-cyclohexanon-(6) vor (Mischprobe).

b) Nach Einengen der Ätherlösung und Versetzen mit Petroläther trat Krystallisation ein. Durch 3-maliges Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther wurde der Smp. 148—150° erreicht.

3,722; 3,604 mg Subst. gaben 8,621; 8,319 mg CO₂ und 3,133; 2,893 mg H₂O
3,529 mg Subst. gaben 0,621 cm³ N₂ (17°, 736 mm)

C ₁₁ H ₁₉ ON ₃ (aus C ₁₀ H ₁₆ O)	Ber. C 63,12	H 9,15	N 20,08%
	Gef. „ 63,21; 62,99	„ 9,42; 8,98	„ 20,06%

Fraktion 4 lieferte ein p-Nitro-phenylhydrazon (bzw. ein Pyrazolin), das beim Ansatz zum Teil krystallin ausfiel. Durch Umkrystallisieren aus 90-proz. Methanol erhielten wir gelbe Nadelchen vom Smp. 166—167°.

3,666; 3,678 mg Subst. gaben 9,024; 9,022 mg CO₂ und 2,371; 2,428 mg H₂O
1,463 mg Subst. gaben 0,190 cm³ N₂ (16°, 724 mm)

C ₁₆ H ₁₉ O ₂ N ₃ (aus C ₁₀ H ₁₄ O)	Ber. C 67,35	H 6,71	N 14,73%
	Gef. „ 67,18; 66,94	„ 7,24; 7,39	„ 14,61%

D. Synthetisches *d,l*- α - und *d,l*- β -Iron.

d,l- α -Iron.

Die Synthese wurde genau wie früher beschrieben²⁾ ausgeführt. Die Cyclisation mit Phosphorsäure führten wir diesmal mit 2 Fraktionen von „*d,l*-Pseudoiron“ mit den Siedepunkten 95—97,5° (0,014 mm) und 108—110° (0,014 mm) getrennt durch. Die erhaltenen Cycloketone waren nach ihren Konstanten identisch und lieferten die gleichen Derivate mit ungefähr den gleichen Ausbeuten.

Durch blosse fraktionierte Destillation erhielten wir ein α -Iron folgender Daten: $d_4^{19} = 0,9344$; $n_D^{19} = 1,4971$; M_D Ber. für C₁₄H₂₂O $\left[\bar{2} 63,73 \right]$; Gef. 64,63; $EM_D = +0,90$.

3,570 mg Subst. gaben 10,659 mg CO₂ und 3,444 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O	Ber. C 81,50	H 10,75%
	Gef. „ 81,49	„ 10,80%

¹⁾ Helv. **25**, 188 (1942).

²⁾ Helv. **30**, 1810 (1947); pli cacheté vom 28. VI. 46.

Die Absorptionskurve zeigte ein Maximum bei $230\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,2$ und eine geringe Inflexion bei $295\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,85$

Phenylsemicarbazon. Das Derivat fiel aus der Ansatzlösung nicht aus. Der Methylalkohol wurde deshalb verdampft und das Produkt mit Chloroform und verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und zuletzt mit verdünnter Sodalösung erhielt man aus der Chloroformlösung ein Produkt, das zum Teil schön kristallisierte. Krystallisation tritt sowohl aus der konz. Chloroformlösung beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder noch besser aus alkoholischer Lösung ein. $\frac{2}{3}$ der Substanz blieben schmierig. Die Krystalle schmolzen roh bei $150\text{--}155^\circ$. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde der höchste Smp. $166\text{--}167^\circ$ erreicht. Diese Krystalle bleiben beim Liegen an der Luft farblos. Aus den Mutterlaugen vom Umkrystallisieren wurden noch tiefer schmelzende Präparate gewonnen, z. B. eines vom Smp. $160\text{--}162^\circ$.

Andere Derivate. Das Thiosemicarbazon war im Rohzustand schmierig. Es war aber auch aus Methanol und andern Lösungsmitteln nicht krystallin zu erhalten. Auch das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon fiel schmierig aus. Nach einigem Stehen ballte es sich zu Klumpen zusammen. Smp. des amorphen Produktes ca. 50° .

Mischproben. Das Phenylsemicarbazon vom Smp. $166\text{--}167^\circ$ des synthetischen α -Irons gibt mit demjenigen vom Smp. $160\text{--}161^\circ$ von Präparat 9 (α -Iron aus γ -Iron durch Isomerisierung mit Ameisensäure und Oxalsäure) einen in der Mitte liegenden Mischschmelzpunkt. Auch das Phenylsemicarbazon vom Smp. $160\text{--}162^\circ$ aus synthetischem α -Iron (aus der Mutterlauge des höchstschmelzenden Produktes, Smp. $166\text{--}167^\circ$) gibt mit dem gleich schmelzenden Produkt aus Präparat 9 keine Schmelzpunktserniedrigung. Dagegen gibt das Phenylsemicarbazon vom Smp. $166\text{--}167^\circ$ des synthetischen α -Irons mit demjenigen eines Gemisches von natürlichem γ - und α -Iron vom Smp. $168\text{--}172^\circ$ eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes (Mischsmp. $158\text{--}162^\circ$).

d, l- β -Iron.

Auch hier wurde aus beiden Fraktionen des „Pseudoirons“ das gleiche Resultat erhalten.

Zu 17 cm^3 Schwefelsäure ($d_4^{15} = 1,832$ entspr. ca. 93%), die sich in einem Dreihalskolben von 100 cm^3 Inhalt befanden, liess man unter gutem Rühren bei -5 bis 0° (Temperatur im Innern des Kolbens gemessen) tropfenweise $6,25\text{ g}$ Pseudo-iron zufließen. Nachdem alles eingetragen war, liess man das Gemisch noch 5 Minuten bei 0° stehen und goss es darauf auf Eis. Das in Äther aufgenommene Öl wusch man mit Wasser und verdünnter Sodalösung. Die Destillation ergab: 1) $70\text{--}93^\circ$ ($0,13\text{ mm}$), $1,80\text{ g}$; 2) 93° konstant, $2,45\text{ g}$.

Fraktion 2 zeigte: $d_4^{19} 0,9474$; $n_D^{19} = 1,5180$; M_D Gef. $66,00$; $EM_D = +2,27$.

$3,611\text{ mg}$ Subst. gaben $10,742\text{ mg CO}_2$ und $3,428\text{ mg H}_2\text{O}$

$C_{14}H_{22}O$	Ber. C	81,50	H	10,75%
	Gef. „	81,18	„	10,62%

Das Keton ist leicht gelb. Sein Geruch erinnert an den der Jonone. Die U.V.-Absorptionskurve besitzt ein einziges Maximum bei $295\text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,05$.

Phenylsemicarbazon. Aus $0,6\text{ g}$ Öl erhielt man nur $0,1\text{ g}$ kristallisiertes Phenylsemicarbazon. Schmelzpunkt des Rohproduktes $155\text{--}160^\circ$. Es fiel infolge seiner Schwerlöslichkeit (wie dasjenige des β -Irons von Präparat 11) plötzlich aus der kochenden Ansatzlösung aus. Beim Umkrystallisieren aus viel Methanol oder besser aus wenig Chloroform und Methanol (von letzterem mehr) steigt der Schmelzpunkt auf. $164\text{--}166^\circ$ konst. (klar erst 167°).

$3,794\text{ mg}$ Subst. gaben $10,346\text{ mg CO}_2$ und $2,960\text{ mg H}_2\text{O}$

$C_{21}H_{29}ON_3$	Ber. C	74,30	H	8,61%
	Gef. „	74,42	„	8,73%

Mischproben. Mit dem Phenylsemicarbazon des synthetischen α -Irons vom Smp. 166—167° tritt eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes ein (Mischschmelzpunkt ca. 155°). Mit dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—162° aus Präparat 11 (β -Iron aus γ -Iron durch Isomerisieren mit Alkali etc.) tritt dagegen keine Erniedrigung ein (Mischsmp. 162—164°).

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

47. Glucoside und β -1,3,4,6-Tetraacetyl-glucose aus Triacetyl-glucosan- α (1,2) β (1,5)

von *E. Hardegger* und *J. de Pascual*.

(22. XII. 47.)

Nach *P. Brigl*¹⁾ und *W. J. Hickinbottom*²⁾ addiert Triacetyl-glucosan- α (1,2) β (1,5)³⁾ (I) primäre und sekundäre Alkohole mit ausserordentlicher Leichtigkeit. Die Reaktionsprodukte werden als sterisch einheitliche β -Glucoside beschrieben. Die Umsetzung von Carbinol mit I verläuft praktisch quantitativ und ist, z. B. mit einem Überschuss an Methanol bzw. Äthanol, bei Zimmertemperatur nach wenigen Stunden beendet. Mit höheren primären, bzw. sekundären Alkoholen (Benzylalkohol, Isopropanol, Menthol) ist zur Erzielung guter Ausbeuten an Glucosid mehrstündiges Erwärmen mit I nötig; Nebenprodukte wurden in der Glucosid-Synthese nie beobachtet. Von Interesse ist die Feststellung *Hickinbottoms* (l. c.), dass die Addition von Phenol an I zu reinem α -Phenol-glucosid führt.

Diese ebenso elegante wie saubere Methode zur Herstellung von Glucosiden nach *Brigl* hat bisher wenig Beachtung gefunden⁴⁾, wohl infolge der etwas heiklen Herstellung von I. Da uns eine grössere Menge *Brigl*-Anhydrid zur Verfügung stand, war es naheliegend, im Zusammenhang mit Arbeiten, über die demnächst berichtet werden soll, die Glucosid-Synthese nach *Brigl* erneut aufzugreifen und auf allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen.

Die Umsetzung von I mit Isopropanol, bzw. Benzylalkohol führte uns zum krystallisierten, bisher noch unbekanntem Isopropyl-, bzw. Benzyl- β ,*d*-glucosid-3,4,6-triacetat (II, III)⁵⁾.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **122**, 245 (1922).

²⁾ Soc. **1928**, 3140.

³⁾ I wird auch als *Brigl*-Anhydrid bezeichnet.

⁴⁾ Vgl. *P. Brigl* und *R. Schinle*, B. **62**, 1717 (1929).

⁵⁾ Von *Hickinbottom* (l. c.) als Tetraacetyl-glucoside (IV, V) isoliert.