

Tropfgeschwindigkeit usw. auf die Halbstufenpotentiale und Stufenhöhen untersucht und theoretisch diskutiert.

Aus diesen Untersuchungen liessen sich Versuchsbedingungen ableiten, die sich allgemein für die quantitative Bestimmung der Cyclanone eignen. Die polarographische Reduktion der Betainylhydrazone stellt eine bequeme Mikromethode zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Cyclanone dar.

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

276. Veilchenriechstoffe.

32. Mitteilung¹⁾.

Über synthetisches α - und β -Iron, ihre Dihydro- und Tetrahydroderivate

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

(3. IX. 49.)

A. Einleitung.

Im Oktoberheft 1947 veröffentlichten wir zwei am 28. Juni 1946 bei der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft hinterlegte versiegelte Schreiben über die richtige Zusammensetzung und Konstitution des natürlichen Irongemisches (ca. 75% *d*-6-Methyl- γ -jonon und ca. 25% *d*-6-Methyl- α -jonon) sowie über die Synthese des *d, l*- α -Irons²⁾ (*d, l*-6-Methyl- α -jonon). Im gleichen Heft erschien unter Datum des 14. Juli 1947 eine Arbeit von Y. R. Naves, A. V. Grampoloff und P. Bachmann, in welcher die Darstellung eines 6-Methyl- α -jonons beschrieben wird³⁾. Die Synthesen der beiden Arbeitsgruppen sind praktisch identisch.

In der Folge erhob Naves Prioritätsansprüche auf die Kenntnis der Struktur des natürlichen Irons (nach seinen damaligen Angaben praktisch ausschliesslich α -Form, ohne nachweisbare Mengen der γ -Form) und auf die erwähnte Synthese⁴⁾. Zum Nachweis, dass er die Synthese vor uns, d. h. vor 1946 ausgeführt habe, berief er sich auf 3 plis cachetés Nr. 614 vom 28. Februar 1944, Nr. 615 vom 6. März 1944 und Nr. 620 vom 19. Juni 1944.

¹⁾ 31. Mitteilung, Helv. **32**, 1744 (1949).

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).

³⁾ Helv. **30**, 1599 (1947).

⁴⁾ Helv. **30**, 2221 (1947); **31**, 893, 1107 (1948).

Die Synthese des 6-Methyl- α -jonons ist im pli Nr. 620 vom 19. Juni 1944 nicht beschrieben¹⁾. Sie muss also wohl in den zitierten, aber nicht veröffentlichten plis Nr. 614 und 615 enthalten sein, deren Inhalt nach den Angaben von *Naves*²⁾ in seinem kurz vorher publizierten Artikel³⁾ miteingeschlossen ist. In diesem Artikel ist aber nirgends davon die Rede, dass das 6-Methyl- α -jonon einem der Ketone des Irisöls entspreche. Ebensowenig erwähnt darin *Naves*, dass er diese Arbeit in schon vor mehreren Jahren hinterlegten Plis beschrieben habe. Offenbar muss er zu diesem Zeitpunkt diesen plis keine Bedeutung zu. Wichtigkeit erlangten sie erst, als er durch die im Oktober-Heft 1947 erfolgte Veröffentlichung unserer beiden Artikel vom 7. Juni 1946 Kenntnis von der richtigen Formel des Irons erhalten hatte.

Im übrigen haben wir auf die Bedeutung der 6-Methyl-jonone im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung des Irons schon 1933 hingewiesen⁴⁾ und 1940 ein Gemisch von Ketonen synthetisch hergestellt⁵⁾, das zur Hauptsache aus 6-Methyl- α -jonon und 6-Methyl- β -jonon bestand. Von einer Priorität *Naves'* kann also keine Rede sein.

1948 beschrieb *Naves* ein zweites *d,l*- α -Iron, das im Gegensatz zum ersten geruchlich dem Keton aus der Iriswurzel gleichwertig sein soll⁶⁾. Der Unterschied in der Darstellung liegt darin, dass die Cyclisation des Pseudoirons statt mit Phosphorsäure oder 62,5-proz. Schwefelsäure mit Bortrifluorid ausgeführt wurde. Dabei bildet sich nach *Naves* vorwiegend das cis-(2,6)-Isomere, während nach der frühern Methode die trans-Form erhalten wird. Das natürliche α -Iron besitzt nach der Meinung dieses Autors ebenfalls cis-Form.

Wir haben diese Versuche ebenfalls ausgeführt und sind dabei z. T. zu den gleichen, z. T. zu etwas andern Resultaten gelangt. Die Angaben über die Unterschiede gegenüber den Befunden *Naves* finden sich in den Kapiteln D, E und F. Die Kapitel B und C sind als Ergänzungen zu zwei unserer frühern Mitteilungen⁷⁾ zu betrachten.

B. Cyclisation von Pseudoiron (nach *Oppenauer* hergestellt) mit Phosphorsäure⁸⁾).

Pseudoiron. Das durch Behandlung von Methyl-geraniol mit Aluminium-isopropylat in Aceton-Benzol dargestellte Pseudoiron ist

¹⁾ Von den 19 Zeilen des experimentellen Teils dieses plis [Helv. **30**, 2242 (1947)] stellen die ersten 10 Zeilen die genaue Wiederholung von Zeilen 7–16 von Seite 1609 der Abhandlung von *Naves*, *Grampoloff* und *Bachmann* [Helv. **30**, 1599 (1947)] dar, worin ein Phenylsemicarbazon des synthetischen Ketons beschrieben wird, das aber nicht mit einem Derivat des natürlichen Irons verglichen wurde.

²⁾ Helv. **30**, 2221 (1947).

³⁾ Helv. **30**, 1599 (1947).

⁴⁾ *L. Ruzicka*, *C. F. Seidel* und *H. Schinz*, Helv. **16**, 1143 (1933).

⁵⁾ *L. Ruzicka* und *H. Schinz*, Helv. **23**, 959 (1940).

⁶⁾ Helv. **31**, 1103 (1948).

⁷⁾ Helv. **30**, 1807 (1947); **31**, 266 (1948).

⁸⁾ Bei unseren Schmelzpunktsangaben haben wir die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

nie ganz rein, sondern enthält etwas nichtketonische Beimengungen, von denen es durch Destillation kaum vollständig getrennt werden kann. Ein analysenreines Keton wird über die *Girard*-Verbindung erhalten. Zur Cyclisation kann aber sehr gut das bloss destillierte Keton verwendet werden.

Das Pseudoiron besteht aus verschiedenen Isomeren. Es lieferte zwei Semicarbazone der Smp. 174—175° und 185—186°, die wahrscheinlich dem cis- und trans-Keton (Stereoisomerie an der mittlern Doppelbindung) entsprechen¹). Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnten sogar drei Derivate mit den konstanten Smp. 154—155°, 125—126° und 140—142° isoliert werden. Das letzte, von dem weitaus am wenigstens vorhanden war, unterscheidet sich von den beiden andern vielleicht durch Stereoisomerie an der zur CO-Gruppe benachbarten Doppelbindung.

d, l- α -Iron. Für das Phenylsemicarbazon des bei der Cyclisation mit konz. Phosphorsäure erhaltenen *d, l*- α -Irons fanden wir früher den Smp. 166—167°. Durch Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Lösung konnte er jetzt auf 171—172° gesteigert werden²). Die Hauptmenge des Derivates bestand aus tiefer schmelzenden Produkten³). Ein grösserer Prozentsatz des Phenylsemicarbazons vom Smp. 171—172° wurde erhalten, als man von einem Pseudoiron ausging, zu dessen Darstellung man Aluminium-phenolat an Stelle von Isopropylat verwendete.

Für die Darstellung des Phenylsemicarbazons ist vorherige Reinigung des Ketons mit *Girard*-Reagens von Vorteil. Wir erhielten auf diese Weise 90% an krystallisiertem Produkt, während früher $\frac{2}{3}$ des Derivats amorph blieben. Offenbar erschweren geringe Mengen von Verunreinigungen die Krystallisation in hohem Masse.

Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 171—172° gab bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid ein verhältnismässig schwerlösliches Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 120—121° und daneben ein leichter lösliches Präparat vom Smp. 100—101°⁴).

¹) Bei der Allylumlagerung des Methyl-linalools zu Methyl-geraniol mittels Acetanhydrid wird ein Gemisch von cis- und trans-Form erhalten. Bei Allylumlagerungen über das Bromid soll sich dagegen nach *B. Gredy*, Bl. [5] 3, 1101 (1936) die reine trans-Form bilden.

²) Der jetzt gefundene Smp. 171—172° (einmal sogar 172—173°) stimmt ziemlich genau mit demjenigen *Naves'* von 174,5—175,5° überein, da dieser Autor bei den Angaben der Schmelzpunkte die Fadenkorrektur berücksichtigt.

³) Ein aus diesen tiefer schmelzenden Anteilen früher, l. c., isoliertes Präparat vom Smp. 160—161° hatte bei der Mischprobe mit einem Phenylsemicarbazon aus einem optisch aktiven α -Iron vom Smp. 160—161° keine Schmelzpunktserniedrigung gezeigt.

⁴) *Naves* gibt den Smp. 102,5—103° an, *Helv.* 30, 1599 (1947); er findet kein Dinitrophenylhydrazon, das unserm Präparat vom Smp. 120—121° entspricht. Wenn das Phenylsemicarbazon vom Smp. 170—171° sterisch einheitlich ist, muss man annehmen, dass eines der beiden aus diesem Produkt erhaltenen Dinitrophenylhydrazone ein Isomerisierungsprodukt sei. Eventuell könnte auch Polymorphismus vorliegen.

Dihydroketon. Das durch Hydrieren mit 1,05 Mol Wasserstoff in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur hergestellte Dihydro- α -iron gab neben einer gewissen Menge von tiefer schmelzenden Produkten ein Semicarbazon vom Smp. 146—147°. Das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 115—116°¹⁾. Diese Präparate zeigten bei der Mischprobe mit den analogen Derivaten des Dihydroproduktes aus *l*- α -Iron²⁾ mit den Smp. 143,5—144,5° und 114,5—115,5° keine Schmelzpunkts-erniedrigungen.

Tetrahydroketon. Dieses wurde durch Hydrieren in Eisessig in Gegenwart von Platinoxid bei Zimmertemperatur bis zur Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff und Reoxydation des erhaltenen Tetrahydro-*iro*ls mit Chromsäure gewonnen. Es bildete sich daraus ein schwerlösliches Semicarbazon vom Smp. 198—199°, das bei der Mischprobe mit demjenigen des Tetrahydro-*d*-*iro*ns vom Smp. 203—204°³⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung aufwies. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 128—129°⁴⁾. Bei der Mischprobe dieses Präparates mit dem Dinitrophenylhydrazon aus Tetrahydro-*d*-iron vom Smp. 116—117° trat eine Schmelzpunktserniedrigung von 2° ein. Ein leichter lösliches Semicarbazon, dessen Menge ca. 10mal grösser war als die desjenigen vom Smp. 198—199°, schmolz bei 160—161° und gab bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Derivat⁴⁾ aus Tetrahydro-*d*-iron ebenfalls keine Schmelzpunktserniedrigung. Das daraus hergestellte 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 136—137° und zeigte mit dem entsprechenden Derivat von Tetrahydro-iron, das aus einem mit Schwefelsäure isomerisierten natürlichen Iriswurzelsketon⁵⁾ bereitet worden war, keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Aus der Mutterlauge wurde noch wenig eines Präparates vom Smp. 88—89° isoliert.

C. Cyclisation von Pseudoiron (*Oppenauer*) mit Schwefelsäure.

d, l- β -Iron. Bei der Cyclisation des Pseudoirons mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht, wie früher schon beschrieben wurde, praktisch reines β -Iron. Der damals für das Phenylsemicarbazon angegebene Schmelzpunkt von 164—166° wurde auf 166—167° gesteigert. Auch hier erhielt man jetzt eine praktisch quantitative Ausbeute an krystallisiertem Derivat, das im Gegensatz zu demjenigen des *d, l*- α -Irons einheitlich war. Die frühere geringe Ausbeute an krystallisiertem

¹⁾ *Naves*, Helv. **31**, 1103 (1948) findet für das Semicarbazon den Smp. 143—144°, für das Dinitrophenylhydrazon 116—117°.

²⁾ *P. Bächli, C. F. Seidel, H. Schinz und L. Ruzicka*, Helv. **32**, 1744 (1949).

³⁾ Helv. **24**, 1437 (1941).

⁴⁾ *Naves*, Helv. **31**, 1871 (1948) gibt für das Semicarbazon den Smp. 199—200°, für das Dinitrophenylhydrazon 130—130,5° an.

⁵⁾ Helv. **24**, 1440 (1941).

Phenylsemicarbazon ist in diesem Falle hauptsächlich auf unvollständige Reaktion des Ketons mit dem Reagens zurückzuführen. Beim Kochen des β -Irons mit der alkoholischen Lösung des Reagens fällt nämlich schon nach wenigen Minuten eine kompakte Krystallmasse aus, die das Weiterkochen wegen Stossens erschwert. Die Reaktion ist in diesem Moment aber noch sehr unvollständig. Wenn man nun die von den Krystallen abfiltrierte Mutterlauge von neuem erhitzt, gewinnt man nach kurzer Zeit wieder eine gleich grosse Menge des Derivates. Wird diese Operation 3—4mal wiederholt, erhält man schliesslich die normale Menge an krystallisiertem Phenylsemicarbazon. Das Verfahren lässt sich dadurch vereinfachen, dass man dem Reaktionsgemisch etwas Chloroform zusetzt, wodurch das Derivat in der Siedehitze gelöst bleibt.

Das Semicarbazon des d,l - β -Irons schmilzt bei 167—168°, das Thiosemicarbazon bei 166—167°, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 131—132°¹⁾. Alle diese Präparate geben mit den entsprechenden Derivaten des d - β -Irons²⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung³⁾.

Dihydroketon. Die Hydrierung des d,l - β -Irons verlief weniger einheitlich als diejenige des α -Isomeren und die Ausbeute an Dihydro- β -iron war weniger gut. Das Semicarbazon schmolz bei 162—162,5°⁴⁾, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 104—105°. Beide Derivate waren — bis auf das Drehungsvermögen — identisch mit denjenigen des Dihydroproduktes aus d - β -Iron⁵⁾.

Tetrahydroketon. Dieses lieferte in der Hauptsache ein Semicarbazon vom Smp. 198—199°. Das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 128—129°. Beide Präparate waren identisch mit denen des Tetrahydroketons aus d,l - α -Iron. Das p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 142—143° und zeigte mit dem Derivat der Tetrahydroverbindung aus Iriswurzelnketon vom Smp. 139—140°⁶⁾ keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Neben dem Semicarbazon vom Smp. 198—199° bildete sich nur wenig des bei 160—161° schmelzenden Isomeren. Das Verhältnis der beiden Semicarbazone war hier umgekehrt wie beim Tetrahydroketon aus d,l - α -Iron.

1) *Naves* findet für das Phenylsemicarbazon den Smp. 167—168°, für das 2,4-Dinitrophenylhydrazon 135—136°, *Helv.* **31**, 911 (1948).

2) Das d - β -Iron war durch Isomerisieren von natürlichem Iron (Gemisch der γ - und α -Form) gewonnen, *Helv.* **31**, 260 (1948); **32**, 1744 (1949).

3) Die Phenylsemicarbazone des optisch aktiven und des racemischen β -Irons gaben ebenfalls keine Schmelzpunktserniedrigungen, vgl. *Helv.* **31**, 257 (1948).

4) Bisher fehlen Angaben von *Naves* über Derivate des d,l -Dihydro- β -Irons; er verweist dafür auf eine spätere Publikation, *Helv.* **32**, 209 (1949).

5) *Helv.* **32**, 1744 (1949).

6) Der in *Helv.* **24**, 1443 (1941) zu 138—139° angegebene Schmelzpunkt stieg noch um 1°.

Cyclisation mit 62,5-proz. Schwefelsäure. Unter diesen Bedingungen wurde ein α -Iron¹⁾ erhalten, das nach dem UV.-Absorptionsspektrum weniger als 10% (vielleicht nur ca. 5–6%) des β -Isomeren enthielt²⁾. Es wurden zwei Dinitrophenylhydrazone der Smp. 120–121° und 104–105° isoliert, welche nach der Mischprobe mit den bei B beschriebenen Präparaten der Smp. 120–121° bzw. 100–101° identisch waren. Das Produkt vom Smp. 104–105° zeigte mit dem bei 103–104° schmelzenden Derivat des *l*- α -Irons³⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

D. Cyclisation von Pseudoiron (*Oppenauer*) mit Bortrifluorid.

d, l- α -Iron. Das durch Cyclisation von Pseudoiron mit Bortrifluorid in Benzol nach *Kitchens-Naves*⁴⁾ gewonnene Iron bestand hauptsächlich aus der α -Form⁵⁾. Das über die *Girard*-Verbindung gereinigte Keton wurde in eine tiefer- und eine höhersiedende Fraktion (Hauptmenge und Nachlauf) getrennt.

Hauptmenge. Der Schmelzpunkt des Phenylsemicarbazons stieg sehr langsam (bis gegen 170°), da hier mehr leichtlösliche Anteile vorhanden waren als beim Iron, das durch Cyclisation mit Phosphorsäure gewonnen worden war. Ein einheitliches Phenylsemicarbazon mit tieferm Schmelzpunkt liess sich nicht abtrennen. Auch konstant schmelzende Produkte erwiesen sich als Gemische von Stereoisomeren. Dagegen gelang die Isolierung eines neuen 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 148–149° in reiner Form⁶⁾. Dem leichter löslichen, tiefer schmelzenden Phenylsemicarbazon entspricht nämlich ein schwerlösliches Dinitrophenylhydrazon und dem schwerlöslichen Phenylsemicarbazon ein leichter lösliches Dinitrophenylhydrazon (120–121°). Aus den Mutterlaugen des Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 148–149° liess sich das Präparat vom Smp. 120–121° isolieren.

Das Dihydroderivat lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 146–147°, das mit dem unter B beschriebenen Präparat identisch war. Daneben war eine gewisse Menge unreiner, tiefer schmelzender Produkte vorhanden. Ein höher schmelzendes Isomeres wurde nicht gefunden.

Das Tetrahydroderivat lieferte als Hauptfraktionen zwei Semicarbazonanteile der Smp. 198–199° und ca. 160°, deren Verhältnis 2:3 betrug (Unterschied gegenüber B und C).

¹⁾ In Übereinstimmung mit *Naves*, *Helv.* **31**, 910 (1948); vgl. früher *Helv.* **30**, 1608 (1947), wo er diese Säure von 50° Bé als „konzentrierte Schwefelsäure“ bezeichnet.

²⁾ Vgl. *Helv.* **32**, 1746 (1949), Anm. 4.

³⁾ *Helv.* **32**, 1744 (1949).

⁴⁾ *Helv.* **31**, 1103 (1948).

⁵⁾ In Übereinstimmung mit *Naves*, l. c.

⁶⁾ Weiter unten (E, c) wurde der Smp. 151–152° gefunden. Bisweilen erhält man das Derivat in Form von Krystallen vom Smp. 105°; wahrscheinlich liegt Dimorphismus vor. *Naves* findet den Smp. 153,5–154° für das Dinitrophenylhydrazon, daneben erhielt er noch ein Produkt vom Smp. 125–126°. Er hält das erstere der beiden Präparate für ein Isomerisierungsprodukt des zweiten, *Helv.* **32**, 611 (1949).

Nachlauf. Diese Fraktion ergab ein Dihydroketon, dessen Semicarbazon in der Hauptsache wiederum bei 146—147° schmolz. Daneben konnte in 30mal geringerer Menge ein Präparat vom Smp. 170—171° isoliert werden.

Cis- und trans-Dihydro- α -iron. Einen sehr viel höhern Prozentsatz des hochschmelzenden Semicarbazons von Dihydro- α -iron konnten wir gewinnen, als Nachläufe von der Darstellung einer grössern Menge Pseudoiron verarbeitet wurden. Ausgehend von einem mit Aluminium-isopropylat hergestellten Produkt erhielten wir ein Dihydro- α -iron, das fast ebensoviel des hochschmelzenden Semicarbazons (Smp. 171—172°) lieferte, wie desjenigen vom Smp. 146—147°. War das Pseudoiron dagegen mit Aluminium-phenolat hergestellt, war die Ausbeute an dem erstern Derivat des Dihydro-cycloketons geringer.

Aus den Semicarbazonen der Smp. 171—172° und 146—147° wurden durch Hydrolyse in Gegenwart von Phtalsäureanhydrid die freien Ketone dargestellt. Dasjenige aus dem hochschmelzenden Derivat besitzt in Übereinstimmung mit *Naves*¹⁾ etwas höhere Werte für Dichte und Refraktion und dürfte nach diesem Autor, unter Anwendung der Regel von *Auwers-Skita*, die cis-(2,6)-Form darstellen.

Semicarbazon	d_4^{20}	n_D^{20}	M_p gef.
171—172°	0,9315	1,4828	63,87
146—147°	0,9282	1,4803	63,81

Bei der Hydrierung in Eisessiglösung und in Gegenwart von Platin-oxyd entstand aus diesem Isomeren ein Tetrahydroketon, welches fast ausschliesslich das Semicarbazon vom Smp. 198—199° lieferte²⁾.

Die beiden Semicarbazone von Dihydro-*d,l*- α -iron zeigten bei der Mischprobe mit denjenigen des Dihydro-*d*- α -irons vom Smp. 171—172° bzw. des Dihydro-*l*- α -irons³⁾ vom Smp. 143,5—144,5° keine Schmelzpunktserniedrigungen.

E. Cyclisation von Pseudoiron (aus Methyl-citral) mit Bortrifluorid und mit Phosphorsäure.

Pseudoiron. Das durch Kondensation von Methyl-citral⁴⁾ und Aceton in Gegenwart von Bariumhydroxyd dargestellte Pseudoiron ist reiner als das bei der Reaktion nach *Oppenauer* gewonnene Produkt. Es enthält keine nichtketonischen Verunreinigungen. Das Verhältnis

¹⁾ Helv. **31**, 904, 1103, 1873 (1948).

²⁾ In Übereinstimmung mit *Naves*, l. c., der die Hydrierung jedoch mit *Raney*-Nickel bei 100—110° und unter 100 Atm. Druck ausführte.

³⁾ Helv. **32**, 1744 (1949).

⁴⁾ *M. Stoll* und *A. Commarmont*, Helv. **32**, 1354 (1949).

der verschiedenen Isomeren ist ungefähr gleich wie bei dem unter B beschriebenen Pseudoiron. Auch hier wurden die drei 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Smp. 154—155°, 124—125° und 141—142° erhalten. Ein Vorlauf des Pseudoirons ergab mehr des Derivats vom Smp. 124—125°, der Nachlauf mehr desjenigen vom Smp. 154—155°. Man darf wohl annehmen, dass im Vorlauf mehr cis- und im Nachlauf mehr trans-Form vorhanden sei¹⁾.

1. Cyclisation mit Bortrifluorid.

Hauptfraktion des Pseudoirons. Die Cyclisation wurde wie bei D durchgeführt. Man erhielt ein Keton, das nach dem UV-Spektrum weniger als 10% (vielleicht nur ca. 5—6%) β -Iron enthielt²⁾. Das Rohketon war hier reiner als die entsprechenden Präparate der vorhergehenden Kapitel. Bei der Reinigung mit *Girard*-Reagens erhielt man praktisch keine nichtketonischen Anteile. Das Phenylsemicarbazon bestand auch hier aus einem Gemisch, aus dem sich ein Präparat vom Smp. 170—171° abtrennen liess. Ein Anteil vom Smp. ca. 160° lieferte bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid ein Derivat vom Smp. 146—147°, das mit dem bei D beschriebenen Präparat vom Smp. 148—149° identisch, jedoch nicht ganz rein war.

Das Dihydroderivat ergab zur Hauptsache das Semicarbazon vom Smp. 146—147°. Daneben gewann man wenig eines schwerlöslichen Isomeren vom Smp. 171—172°. Das Verhältnis der beiden Präparate betrug ca. 50:1. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem hochschmelzenden Semicarbazon besitzt den Smp. 128—129°. Mit den entsprechenden Derivaten aus dem Dihydroprodukt des *d*- α -Irons²⁾ wurden bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigungen beobachtet. Das Tetrahydroderivat lieferte die Semicarbazone vom Smp. 198—199° und 160—161° im Verhältnis 1:3.

Vorlauf des Pseudoirons. Das Resultat der Cyclisation war das gleiche wie bei der Hauptfraktion, nur wurde hier eine relativ grössere Menge des Phenylsemicarbazons vom Smp. 170—171° erhalten.

Nachlauf des Pseudoirons. Aus dem Phenylsemicarbazon des Cycloketons liess sich das bei 170—171° schmelzende Präparat kaum noch isolieren. Dafür erhielt man hier hauptsächlich ein bei 162—163° schmelzendes Derivat, ferner eine geringe Menge eines schwerlöslichen Pulvers vom Smp. 178—179°, welches bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Phenylsemicarbazon des *d*- γ -Irons eine Schmelzpunktserniedrigung von 8° zeigte³⁾. Aus dem Phenylsemicarbazon

¹⁾ Da z. B. Geraniol (trans) höher siedet als Nerol(cis).

²⁾ Helv. **32**, 1744 (1949).

³⁾ Es liegt hier vielleicht das von *Naves* beschriebene Phenylsemicarbazon (Smp. nach diesem Autor 181—182°) des sog. Neo- α -irons vor, vgl. Helv. **31**, 1280 (1948).

vom Smp. 162—163° wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 148—149° gewonnen. Der Schmelzpunkt konnte jetzt bis 151—152° gesteigert werden. Aus den Mutterlaugen isolierte man das bei 100—101° schmelzende Präparat (vgl. bei B).

Das Dihydroderivat lieferte die Semicarbazone der Smp. 171—172° und 146—147° im Verhältnis 3:4.

2. Cyclisation mit Phosphorsäure.

Bei der Cyclisation des gleichen Pseudoirons (Hauptfraktion) mit konz. Phosphorsäure wurde ein *d,l*- α -Iron erhalten, das wiederum mehr des Phenylsemicarbazons vom Smp. 171—172° lieferte. Ein tiefer schmelzender Anteil vom Smp. 161—163° ergab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 104—105° und eine geringe Menge eines solchen vom Smp. 142—143°, welches noch nicht ganz rein war. Das erste der beiden Dinitrophenylhydrazone war identisch mit einem analogen Präparat, das bei der Cyclisation mit 62,5-proz. Schwefelsäure (B), das zweite mit dem mehrmals beschriebenen Derivat vom Smp. 148—149°, welches bei der Cyclisation mit Borfluorid erhalten worden war.

F. Schlussbetrachtung.

Beim α -Iron sind infolge der Anwesenheit von 2 asymmetrischen C-Atomen 2 Racemate (und 4 optisch aktive Formen) möglich, wenn man von der Stereoisomeriemöglichkeit an der Doppelbindung der Seitenkette absieht. Wir gehen mit *Naves* darin einig, dass bei der Cyclisation mit Bortrifluorid ein etwas anderes Gemisch der beiden *d,l*- α -Irone entsteht, als wenn diese Reaktion mit Phosphorsäure ausgeführt wird. Auch spricht alles dafür, dass dasjenige Isomere, welches durch das tieferschmelzende Phenylsemicarbazon und das höherschmelzende Dinitrophenylhydrazon charakterisiert ist, dem Dihydroketon entspricht, dessen Semicarbazon bei 171—172° schmilzt und wahrscheinlich *cis*-(2,6)-Form besitzt.

Aus unsern Versuchen geht hervor, dass nicht nur das Cyclisationsmittel, sondern auch das Verhältnis der Stereoisomeren im angewandten Pseudoiron für das Verteilungsverhältnis der beiden isomeren α -Irone eine wichtige Rolle spielt. Hochsiedende Fraktionen von Pseudoiron geben bei der Cyclisation mehr Iron mit tiefschmelzendem Phenylsemicarbazon. Am meisten von diesem Isomeren erhielten wir aus einem Nachlauf des Pseudoirons, der nur einen kleinen Teil von dessen Gesamtmenge ausmachte. Da sich das im Nachlauf enthaltene Keton von demjenigen in den tiefersiedenden Fraktionen nur durch *cis-trans*-Isomerie an der mittlern und evtl. auch an der zur CO-Gruppe benachbarten Doppelbindung unterscheiden kann, muss man annehmen, dass die räumliche Lage der Substituenten an dieser Doppelbindung (bzw. Doppelbin-

dungen) des aliphatischen Ausgangsketons einen Einfluss auf die Richtung der Seitenketten an den C-Atomen 2 und 6 des Cycloketons auszuüben vermag. Ferner entstand mehr von dem Isomeren mit tiefer schmelzendem Phenylsemicarbazone, wenn das Pseudoiron mit Aluminium-isopropylat, als wenn es mit Phenolat dargestellt worden war. Das aus Methyl-citral bereitete Pseudoiron schien die Bildung dieses Produktes noch mehr zu begünstigen.

Naves beurteilt das Verteilungsverhältnis der beiden Stereoisomeren *d,l*- α -Irone nach der relativen Menge der aus dem Dihydroketon erhaltenen Semicarbazone vom Smp. 172–173° bzw. 143–144° (entspr. unsern Präparaten vom Smp. 171–172° und 146–147°). Für das durch Cyclisation mit Borfluorid hergestellte Produkt soll dieses Verhältnis 4:3 betragen. Hier weichen unsere Resultate von denen *Naves* stark ab. Bezogen auf die Gesamtmenge unseres Pseudoirons betrug nämlich beim Dihydro-cycloketon der Anteil des hochschmelzenden Semicarbazons nur ca. 5% des „Totalsemicarbazons“. Nur wenn wir von Nachläufen des Pseudoirons ausgingen, fanden wir grössere Beträge des Semicarbazons vom Smp. 171–172°; das Verhältnis zum tiefer schmelzenden Isomeren war dann 5:6 (bei D) und 3:4 (bei E).

Über die relative Menge der entsprechenden Isomeren in den unhydrierten Cycloketonen herrscht noch keine völlige Klarheit. Leichte Isomerisierbarkeit und Polymorphismus der 2,4-Dinitrophenylhydrazone scheinen das Vorhandensein von mehr Isomeren vorzutäuschen, als der Wirklichkeit entspricht. Es ist z. B. nicht sicher, ob die Dinitrophenylhydrazone der Smp. 120–121° und 100–101° (vgl. B) wirklich aus 2 verschiedenen Ketonen entstanden sind. Es darf ferner nicht ausser acht gelassen werden, dass sich das Verhältnis der Isomeren durch die öftern Destillationen ändern kann. Die höher siedenden cis-(2,6)-Formen können z. T. in den Rückständen der „katalytischen Destillationen“ bleiben. So ist es vielleicht zu erklären, dass z. B. bei D (Hauptfraktion) vor der Hydrierung ein gewisser Betrag an cis- α -Iron vorhanden ist (Dinitrophenylhydrazon Smp. 148–149°), der nach der Hydrierung zur Dihydrostufe verschwunden wäre (kein Semicarbazone Smp. 171–172°). Evtl. ist auch eine partielle Stereo-mutation während der Hydrierung nicht ganz von der Hand zu weisen¹⁾.

Der Hauptunterschied zwischen unserm Befund und demjenigen von *Naves* liegt darin, dass alle unsere verschiedenen, einerseits mit Phosphorsäure und andererseits mit Bortrifluorid gewonnenen Präparate von *d,l*- α -Iron die gleiche Geruchsnote aufweisen. Alle zeigen den bekannten frischen Duft des na-

¹⁾ *Naves*, Helv. **31**, 1872 (1948) hält bei der Hydrierung des trans-*d,l*- α -Irons zum Tetrahydroketon ebenfalls eine Stereo-mutation für wahrscheinlich.

türlichen Ketons aus der Iriswurzel. Selbstverständliche Voraussetzung bei der Geruchsprüfung ist, dass die zu vergleichenden Produkte den gleichen Reinheitsgrad besitzen. Die Präparate wurden zu diesem Zweck durchwegs mit *Girard*-Reagens P gereinigt und der geringe Gehalt an β -Iron mit Hilfe des UV-Spektrums bestimmt.

Wir müssen deshalb die Behauptung *Naves*, dass nur das cis-(2,6)-Iron (durch Cyclisation mit Borfluorid dargestellt) den wahren Irongeruch aufweise und dass die mit Phosphorsäure gewonnenen Präparate den schon lange bekannten, in der Seitenkette methylierten Jononen ähnlich seien, als nicht den Tatsachen entsprechend entschieden zurückweisen.

Beim β -Iron, das nur ein Asymmetriezentrum besitzt, ist Stereoisomerie der Substituenten (an der Doppelbindung) in bezug auf den Ring nicht möglich¹). Da alle Derivate des racemischen und des optisch aktiven Ketons einheitlich sind, im Schmelzpunkt übereinstimmen und bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigungen aufweisen, darf man annehmen, dass die beiden Ketone auch an der Doppelbindung in der Seitenkette in der Hauptsache die gleiche sterische Form besitzen. Selbstverständlich kann sich aus *d,l*- β -Iron beim Absättigen der Seitenkette auch nur eine einzige Dihydroverbindung bilden.

Komplizierter liegen die Verhältnisse beim Tetrahydro-iron, welches 3 asymmetrische C-Atome besitzt. Von den 4 möglichen racemischen Formen wurden in der Regel 2 in Form ihrer Semicarbazone nachgewiesen. Es scheint nicht ausgeschlossen, dass auch geringe Mengen der Derivate der zwei andern Isomeren in den Zwischenfraktionen und Mutterlaugen vorhanden sind.

Da bei der Hydrierung des Dihydro- α -irons aus dem Semicarbazon vom Smp. 171—172° fast ausschliesslich das Tetrahydroketon entstand, dessen Semicarbazon den Smp. 198—199° aufweist, stimmen wir mit *Naves*²) darin überein, dass die beiden Präparate die gleiche diastereomere Form besitzen. Dagegen erhielten wir bei der Hydrierung des hauptsächlich aus der trans-(2,6)-Form bestehenden *d,l*- α -Irons (Cyclisation mit Phosphorsäure) ein Tetrahydroketon, dessen Semicarbazon zum grössten Teil bei 160—161° schmolz, während *Naves* auch hier ausschliesslich das Semicarbazon vom Smp. 199—200° findet³).

Zum Vergleich der Derivate unserer *d,l*-Tetrahydroketone und der entsprechenden optisch aktiven Verbindungen mussten von letztern

¹) *Naves* scheint zwar auch beim β -Iron an die Existenzmöglichkeit einer cis- und einer trans-Form zu glauben, da er in *Helv.* **31**, 1107 (1948) bemerkt, *d,l*- β -Iron besitze wahrscheinlich 2,3-cis-Struktur. Dieser Autor übersieht anscheinend, dass die Substituenten an einer Doppelbindung im Sechsring nur in cis-Stellung vorkommen können.

²) *Naves* führte die Hydrierung jedoch unter andern Bedingungen, nämlich mit *Raney*-Nickel bei 100—110° unter 100 Atm. Druck durch; *Helv.* **31**, 1871 (1948).

³) Diese Hydrierung führte *Naves* in Eisessiglösung und in Gegenwart von Platin-oxyd-Katalysator durch. Der einzige Unterschied gegenüber unserer Arbeitsweise war der, dass er die Reaktion bei 60°, wir aber bei Zimmertemperatur durchführten.

noch einige fehlende Derivate hergestellt werden. Ausserdem konnte bei einigen, die früher schon beschrieben worden waren, der Schmelzpunkt gesteigert werden. Wir haben die Schmelzpunkte und Mischproben dieser Präparate¹⁾ nachstehend tabellarisch zusammengestellt.

Tetrahydro-iron aus natürlichem Iron			Tetrahydro-iron aus synthetischem Iron		
Semicarbazone	2,4-Dinitrophenylhydraz.	p-Nitrophenylhydr.	Semicarbazone	2,4-Dinitrophenylhydraz.	p-Nitrophenylhydraz.
1) 203–204 ^o	5) 116–117 ^o	9) 139–140 ^o	10) 198–199 ^{oc)}	15) 128–129 ^{oc)}	20) 142–143 ^{oc)}
			11) 198–199 ^{od)}	16) 128–129 ^{od)}	
			12) 198–199 ^{oe)}	17) 128–129 ^{oe)}	
2) 160–161 ^o	6) 76–77 ^o		13) 160–161 ^{of)}	18) 136–137 ^{of)}	
				19) 88–89 ^{of)}	
			14) 160–161 ^{og)}		
3) 162–164 ^{oa)}	7) 135–136 ^{oa)} b)				
4) 154–155 ^{oa)}	8) 81–83 ^{oa)}				
a) mit 20-proz. Schwefelsäure gekocht b) früher 111–113 ^o gefunden c) aus <i>d,l</i> - α -Iron mit Pt + H ₂ d) aus <i>d,l</i> - β -Iron mit Pt + H ₂ e) aus <i>d,l</i> - β -Iron mit Ni + H ₂ f) aus <i>d,l</i> - α -Iron mit Pt + H ₂ g) aus <i>d,l</i> - β -Iron mit Pt + H ₂			<i>Mischproben</i> Folgende Mischungen geben keine Schmelzpunktserniedrigungen: Semicarbazone 1 + 10, 1 + 12, 10 + 11, 11 + 12, 2 + 13, 4 + 13, 13 + 14 2,4-Dinitrophenylhydrazone 15 + 16, 15 + 17, 6 + 19, 7 + 18, 6 + 8 p-Nitrophenylhydrazone 9 + 20 Dagegen zeigen die Dinitrophenylhydrazone 5 + 15 eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 2 ^o		

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

Experimenteller Teil²⁾.

B. Cyclisation von Pseudoiron (nach *Oppenauer* hergestellt) mit Phosphorsäure.

Pseudoiron (nach *Oppenauer*).

Das Pseudoiron wurde, wie früher beschrieben³⁾, nach *Oppenauer* durch Behandlung von Methylgeraniol mit Aluminium-isopropylat in Aceton-Benzol dargestellt. Der Siedepunkt war nicht einheitlich, wie früher schon beobachtet worden war⁴⁾. Je 3 g von 2 Fraktionen der Sdp._{0,12} a) 101–105^o und b) 107–108^o wurden mit *Girard*-Reagens P gereinigt und darauf ins Semicarbazone übergeführt. Aus beiden Fraktionen isolierte man je 2 Derivate mit den konstanten Schmelzpunkten 1) 185–186^o, Nadelchen aus Methanol, färben sich am Licht gelb; 2) 174–175^o, Blättchen aus Methanol, bleiben am Licht farblos.

¹⁾ Wie wir schon bei den unhydrierten Ketonen hin und wieder beobachteten, scheinen Semicarbazone, Phenylsemicarbazone und Thiosemicarbazone zum Vergleich zweckmässiger als die 2,4-Dinitrophenylhydrazone, bei denen Isomerisierungen und Dimorphismus auftreten können.

²⁾ Bei den Angaben der Schmelzpunkte ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

³⁾ *Helv.* **30**, 1807 (1947).

⁴⁾ *Helv.* **31**, 266 (1948).

Ferner wurden aus je 0,41 g Pseudoiron je 3 verschiedene 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert: 1) 154—155° 0,3 g, rote blättrige Krystalle aus Benzol; 2) 125—126° 0,1 g, dunkelrote Krystalle, aus Essigester; 3) 140—142°, 0,05 g, rotes Krystallpulver. Das Verhältnis der 3 Krystallfraktionen war in beiden Fraktionen a und b des Pseudoirons ungefähr das gleiche.

d, l- α -Iron.

Phenylsemicarbazon. Das früher erhaltene Phenylsemicarbazon von *d, l*- α -Iron (Pseudoiron mit Aluminium-isopropylat hergestellt) vom scheinbar konstanten Smp. 166—167°¹⁾ wurde viel verdünnter als früher umkrystallisiert, wobei der Smp. 171—172° erreicht wurde.

Eine grössere Menge des hochschmelzenden Phenylsemicarbazons wurde aus einem *d, l*- α -Iron erhalten, das aus einem mittels Aluminium-phenolat gewonnenen Pseudoiron hergestellt worden war. Dieses *d, l*- α -Iron zeigte etwas höhere Dichte und Refraktion als das frühere²⁾, nämlich: $d_4^{19} = 0,9413$; $n_D^{19} = 1,5021$; M_D ber. für $C_{14}H_{22}O$ $\bar{2}$ 63,73; gef. 64,70; $EM_D = +0,97^3$). 1,42 g dieses Ketons wurden mit einer Lösung von 1,15 g Phenylsemicarbazid (entspr. 10% Überschuss) in 5 cm³ Methanol⁴⁾ 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten konnten 0,85 g filzige Nadeln vom Smp. 169—170° abfiltriert werden. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus 95-proz. Äthanol betrug der Smp. 171—172° und stieg bei einer dritten Reinigung nicht mehr. Mit einem früher erhaltenen Präparat vom Smp. 166—167° trat bei der Mischprobe keine Erniedrigung des Schmelzpunktes auf. Die Mutterlaugen enthielten tiefer schmelzende Anteile.

Eine weitere Probe eines nach der gleichen Methode hergestellten Ketons (Pseudoiron ebenfalls mit Aluminium-phenolat gewonnen), das weniger gut destilliert war und noch nichtketonische Anteile enthielt, wurde mit *Girard*-Reagens P gereinigt. Aus 1 g Keton erhielt man nach Kochen mit 10-proz. Reagenslösung 0,9 g Derivat vom Smp. ca. 160° (unscharf)⁵⁾. Die Mutterlauge wurde eingedunstet, mit Chloroform digeriert und die Chloroformlösung mit verdünnter Salzsäure, Wasser und zuletzt mit Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt. Auf diese Weise gewann man weitere 0,4 g vom gleichen Smp., sowie 0,2 g schmierige Anteile. Die vereinigten Produkte vom Smp. ca. 160° zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren den Smp. 168—169°. Zur Erreichung des Smp. 171—172° war eine weitere Reinigung nötig.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon. 0,34 g Phenylsemicarbazon vom Smp. 171—172° wurden mit einer Lösung von 0,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 8 cm³ Methanol, welche 0,13 cm³ konz. Salzsäure enthielt (entspr. 30% Überschuss), versetzt und 10 Minuten auf 40—50° erwärmt. Beim Abkühlen in Kältemischung krystallisierte die Hauptmenge des Derivates aus. Es war in Benzol vollständig löslich. Nach 3maligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 120—121°. Hellorange gefärbte Nadeln.

3,732 mg Subst. gaben 8,517 mg CO₂ und 2,260 mg H₂O

$C_{20}H_{26}O_4N_4$ Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,28 H 6,77%

Aus den Mutterlaugen des Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 120—121° wurde ein zweites Präparat gewonnen, das konstant bei 100—101° schmolz.

3,674 mg Subst. gaben 8,368 mg CO₂ und 2,200 mg H₂O

$C_{20}H_{26}O_4N_4$ Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,16 H 6,69%

¹⁾ Helv. **31**, 280 (1948).

²⁾ Das früher erhaltene Keton zeigte $d_4^{19} = 0,9344$; $n_D^{19} = 1,4971$; M_D gef. 64,63; $EM_D = +0,90$; Helv. **31**, 279 (1948).

³⁾ Dieses Keton wurde, wie das frühere, durch blosse sorgfältige fraktionierte Destillation, nicht aber mit *Girard*-Reagens gereinigt.

⁴⁾ Die Lösung des Reagens war also 22-prozentig.

⁵⁾ Es wurde stärker abgekühlt als im vorigen Versuch.

Dihydro-*d, l*- α -iron.

20 g *d, l*- α -Iron wurden in 60 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 3 g Raney-Nickel hydriert. In 2½ Stunden wurden 2430 cm³ Wasserstoff aufgenommen (entspr. 1,05 Mol). Das Semicarbazon des hydrierten Ketons schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 146–147°. Bei der Mischprobe mit dem Semicarbazon des Dihydroketons aus *l*- α -Iron vom Smp. 143,5–144,5¹⁾ wurde keine Schmelzpunktserniedrigung beobachtet.

3,750 mg Subst. gaben 9,329 mg CO₂ und 3,440 mg H₂O

C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,26% Gef. C 67,90 H 10,26%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus obigem Semicarbazon schmolz bei 115–116° und zeigte bei der Mischprobe mit dem Derivat des Dihydroketons aus *l*- α -Iron vom Smp. 114,5–115,5²⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,793 mg Subst. gaben 8,583 mg CO₂ und 2,455 mg H₂O

C₂₀H₂₈O₄N₄ Ber. C 61,83 H 7,24% Gef. C 61,75 H 7,24%

Die Mutterlaugen des Semicarbazons vom Smp. 146–147° enthielten noch tiefer schmelzende Anteile. Eine Fraktion vom Smp. 120–125° wurde ins 2,4-Dinitrophenylhydrazon verwandelt. Dieses war anfangs ölig, krystallisierte jedoch teilweise nach längerem Stehen. Durch Umkrystallisieren erhielt man Krystalle vom Smp. 114–115°, die nach Mischprobe mit dem oben beschriebenen Präparat vom Smp. 115–116° identisch waren.

Tetrahydro-*d, l*-Iron.

Zu diesem Versuch wurde ein *d, l*- α -Iron verwendet, das durch Cyclisation eines mit Aluminium-phenolat hergestellten Pseudoirons erhalten worden war. 3,5 g Keton wurden in Gegenwart von 0,15 g Platinoxid zu Tetrahydro-irol hydriert. Dem als Lösungsmittel dienenden Eisessig wurden 5–10% Wasser zugesetzt, um eine evtl. Acetylierung des Alkohols zu vermeiden. Sättigung gegenüber Tetranitromethan wurde erst erreicht, als etwas mehr als 3 Mol Wasserstoff aufgenommen worden waren. Das Tetrahydroirol wurde mit einer 10-proz. Lösung von Chromtrioxyd (Menge entspr. 10% Überschuss) in 20-proz. Schwefelsäure unter Kühlen versetzt und 6 Stunden geschüttelt. Nach Versetzen mit etwas Natriumhydrogensulfit zur Entfernung von unverbrauchter Chromsäure wurde das Tetrahydro-iron in Äther aufgenommen und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Das so erhaltene Tetrahydroketon lieferte ein Semicarbazon, von welchem nach Umkrystallisieren 0,1 g schwerlösliche Krystalle vom Smp. 198–199° erhalten wurden. Dieses Präparat zeigte mit dem Semicarbazon von *d*-Tetrahydro-iron vom Smp. 203–204³⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,632 mg Subst. gaben 8,972 mg CO₂ und 3,551 mg H₂O

C₁₅H₂₉ON₃ Ber. C 67,37 H 10,93% Gef. C 67,41 H 10,94%

Das hieraus hergestellte 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 128–129°.

3,744 mg Subst. gaben 8,428 mg CO₂ und 2,573 mg H₂O

C₂₀H₃₀O₄N₄ Ber. C 61,52 H 7,74% Gef. C 61,44 H 7,70%

Bei der Mischprobe mit dem entsprechenden Derivat aus *d*-Tetrahydro-iron vom Smp. 116–117⁴⁾ wurde ein Mischschmelzpunkt von 114–115° beobachtet.

Aus den leichter löslichen Anteilen des Semicarbazons erhielt man 1,2 g vom Smp. 160–161° und 0,45 g vom Smp. 150–152°. Das erstere wurde analysiert. Es zeigte bei der Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Präparat aus *d*-Tetrahydro-iron⁵⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,693 mg Subst. gaben 9,125 mg CO₂ und 3,582 mg H₂O

C₁₅H₂₉ON₃ Ber. C 67,37 H 10,93% Gef. C 67,43 H 10,85%

¹⁾ Helv. **32**, 1744 (1949).

²⁾ L. c.

³⁾ Helv. **24**, 1437 (1941); **30**, 2168 (1947).

⁴⁾ L. c.

⁵⁾ L. c.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem Semicarbazon vom Smp. 160—161° schmolz nach Umkrystallisieren aus Essigester-Methanol bei 136—137°.

3,794 mg Subst. gaben 8,573 mg CO₂ und 2,602 mg H₂O

C₂₀H₃₀O₄N₄ Ber. C 61,52 H 7,74% Gef. C 61,67 H 7,67%

Dieses Präparat zeigte bei der Mischprobe mit dem bei 135—136° schmelzenden Dinitrophenylhydrazon des Tetrahydroketons aus dem mit 20-proz. Schwefelsäure isomerisierten natürlichen Iron keine Schmelzpunktserniedrigung¹⁾.

Aus der Mutterlauge konnte eine geringe Menge eines weiteren 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 88—89° isoliert werden. Gelbbraune, viereckige Blättchen aus Methanol.

3,778 mg Subst. gaben 8,521 mg CO₂ und 2,618 mg H₂O

C₂₀H₃₀O₄N₄ Ber. C 61,52 H 7,74% Gef. C 61,55 H 7,75%

C. Cyclisation von Pseudoiron (*Oppenauer*) mit Schwefelsäure.

d, l-β-Iron.

Die Cyclisation mit konz. Schwefelsäure wurde, wie früher beschrieben²⁾, ausgeführt.

Phenylsemicarbazon. 2 g *d, l*-β-Iron, mit *Girard*-Reagens gereinigt, wurden mit einer Lösung von 1,55 g Phenylsemicarbazid in 10 cm³ Methanol gekocht. Nach einiger Zeit fiel ein Teil des Derivates aus der kochenden Ansatzlösung aus. Die Krystalle wurden abfiltriert, nachgewaschen und die etwas eingeeengte Mutterlauge weitergekocht. Diese Operation wurde noch 2mal wiederholt. Um ein Ausfallen des schwerlöslichen Derivates zu verhindern (es tritt dann Stossen ein, und das Kochen muss unterbrochen werden), wurden dem Reaktionsgemisch 2 cm³ Chloroform zugesetzt. Man erhielt zusammen 3 g rohes Derivat. Nach Umkrystallisieren aus Methanol-Chloroform gewann man 2,5 g Krystalle vom Smp. 166—167°³⁾.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das direkt aus dem Keton erhaltene Derivat schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 131—132° und gab bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Dinitrophenylhydrazon von *d*-β-Iron⁴⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,868 mg Subst. gaben 8,839 mg CO₂ und 2,352 mg H₂O

C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,36 H 6,80%

Semicarbazon. Dieses schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 167—168°. Die Mischprobe mit dem bei 166—167°⁴⁾ schmelzenden Derivat von *d*-β-Iron zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Thiosemicarbazon. 0,6 g *d, l*-β-Iron in 7,2 cm³ 95-proz. Alkohol wurden mit einer Lösung von 0,4 g Thiosemicarbazid in 2,5 cm³ Wasser 3 Stunden gekocht. Das erhaltene Derivat schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 166—167°. Das in Blättchen krystallisierende Produkt ergab bei der Mischprobe mit dem bei 165—166° schmelzenden Derivat von *d*-β-Iron⁵⁾ keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Dihydro-*d, l*-β-iron.

Die durch Hydrieren von 6 g des oben beschriebenen *d, l*-Irons mit 1,1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von *Raney*-Nickel erhaltene Dihydroverbindung lieferte bei der Umsetzung mit Semicarbazidacetatlösung neben einer geringen Menge Semicarbazon vom Smp. 198—199°, welches aus dem Derivat der Tetrahydroverbindung bestand, das bei 162—162,5°

¹⁾ Das früher, *Helv.* **24**, 1440 (1941) beschriebene 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 111—113° schmolz nach weiterem Umkrystallisieren aus Methanol konstant bei 135—136°.

²⁾ *Helv.* **31**, 280 (1948).

³⁾ Früher, *Helv.* **31**, 280 (1947), wurde der Smp. 164—166° (167° klar) gefunden. Die Mischprobe mit dem Phenylsemicarbazon aus *d*-β-Iron (Smp. 161—162°) wurde dort beschrieben.

⁴⁾ *Helv.* **32**, 1744 (1949).

⁵⁾ *Helv.* **31**, 275 (1948).

schmelzende Derivat des Dihydro-*d,l*- β -irons. Die Mischprobe mit dem bei 161–162° schmelzenden Semicarbazon von Dihydro-*d*- β -iron¹⁾ zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,710 mg Subst. gaben 9,212 mg CO₂ und 3,406 mg H₂O
 C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,26% Gef. C 67,76 H 10,27%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde hergestellt durch kurzes Erwärmen auf 40° von 0,26 g Semicarbazon vom Smp. 162–162,5° mit einer methanolischen Lösung von 0,2 g Reagens (theor. Menge) und 0,15 cm³ konz. Salzsäure (entspr. 50% Überschuss). Der Schmelzpunkt lag nach Umkrystallisieren aus Methanol und dann aus Essigester bei 104–105°. Die Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Derivat von Dihydro-*d*- β iron²⁾ ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Tetrahydro-*d,l*-iron.

3,1 g *d,l*- β -Iron wurden in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid-katalysator zu Tetrahydro-irol hydriert und letzteres zu Tetrahydro-iron zurückoxydiert. Man erhielt aus dem Tetrahydroketon 1,7 g in Blättern krystallisierendes Semicarbazon vom Smp. 198–199°. Dieses gab bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden Semicarbazon der Tetrahydroverbindung aus *d,l*- α -Iron keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aus den leichtlöslichen Anteilen des Semicarbazons wurden 0,25 g eines Präparates vom Smp. 160–161° sowie 0,2 g vom Smp. 157–158° gewonnen.

Das durch Umsetzen von 0,13 g Semicarbazon vom Smp. 198–199° mit 0,1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 0,07 cm³ konz. Salzsäure in 4 cm³ Methanol hergestellte Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 128–129° und erwies sich als identisch mit dem entsprechenden Derivat von Tetrahydro-iron aus *d,l*- α -Iron.

Aus dem Semicarbazon vom Smp. 198–199° wurde ferner das p-Nitrophenylhydrazon hergestellt. Gelbe Krystalle vom Smp. 142–143°, aus Methanol. Die Mischprobe mit dem p-Nitrophenylhydrazon von Tetrahydro-*d*-iron vom Smp. 139–140°³⁾ zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Cyclisation von Pseudoiron mit 62,5-proz. Schwefelsäure.

Zu 40 g auf –2° abgekühlter Schwefelsäure von 62,5% (*d* = 1,530) liess man unter starkem Turbinieren innert 15 Minuten 10 g Pseudoiron zutropfen. Darauf wurde 10 Minuten bei Zimmertemperatur weitergerührt, hierauf im Laufe von 5 Minuten auf 50° erwärmt und 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wurde das Gemisch auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und mit Wasser und Sodalösung ausgeschüttelt. Die erhaltenen 7,7 g Rohprodukt wurden mit *Girard*-Reagens P gereinigt und 6,45 g Keton gewonnen. Bei der Destillation erhielt man 4,75 g Hauptfraktion vom Sdp._{0,1} 78–86° neben 1,15 g Vor- und Nachlauf der Sdp. 76–78° bzw. 86–90°. Die Hauptfraktion zeigte: $d_4^{20} = 0,9354$; $n_D^{20} = 1,4983$ M_D gef. 64,73; $EM_D = +1,00$. UV-Absorptionskurve: $\lambda = 295 \mu$, $\log \epsilon = 3,1$, entspr. 11% β -Iron⁴⁾. Das Produkt besteht also zur Hauptsache aus α -Iron.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das Derivat wurde aus dem Keton durch Umsetzen mit einer Lösung des Reagens in Methanol, welche die berechnete Menge Salzsäure enthielt, hergestellt. Umkrystallisieren aus Methanol-Chloroform lieferte 2 Krystallfraktionen vom Smp. 120–121° und 104–105° (von der letztern ca. doppelt soviel als von der ersten). Auf Grund der Mischprobe waren diese Produkte identisch mit den bei 120–121° bzw. 100–101° schmelzenden Präparaten, welche aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 171–172° von *d,l*- α -Iron (Pseudoiron nach *Oppenauer* mit Aluminium-phenolat dargestellt und mit Phosphorsäure cyclisiert) gewonnen worden waren. Das Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 104–105° zeigte bei der Mischprobe mit dem entsprechenden Derivat aus *l*- α -Iron vom Smp. 103–104°⁵⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung.

¹⁾ Helv. **32**, 1744 (1949).

²⁾ L. c.

³⁾ In Helv. **24**, 1443 (1941) Smp. zu 138–139° angegeben. Ein frisch hergestelltes Präparat schmolz bei 139–140°.

⁴⁾ Vgl. Helv. **32**, 1746 (1949), Anm. 4.

⁵⁾ Helv. **32**, 1744 (1949).

D. Cyclisation von Pseudoiron (*Oppenauer*) mit Bortrifluorid.

d, l- α -Iron.

Bortrifluorid. Dieses wurde durch Erhitzen einer Lösung von Bortrioxyd in konz. Schwefelsäure mit Kaliumbortrifluorid nach *E. Krause* und *R. Nitsche*¹⁾ dargestellt. Das in einem Schiffs Kolben mit aufgesetztem Kühler entwickelte Gas passierte zuerst 2 Spiralvorlagen, wovon die erste mit Eis-Kochsalz, die zweite mit Äther-Kohlensäure gekühlt war, und hierauf eine Waschflasche, welche eine Lösung von Bortrioxyd in konz. Schwefelsäure (10 g pro 50 cm³) enthielt und als Blasenähler und gleichzeitig zum Trocknen des Gases diente (man kann dazu kein Calciumchlorid oder Sikkon verwenden, da diese Substanzen mit dem Borfluorid reagieren).

Cyclisation des Pseudoirons. Diese wurde nach *Kitchens-Naves*²⁾ ausgeführt. 20,6 g Pseudoiron (Darstellung nach *Oppenauer*) wurden in 60 cm³ absolutem Benzol gelöst und auf 0° abgekühlt. Unter starkem Rühren leitete man langsam Bortrifluorid ein. Nach 15 Minuten färbte sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun. Nach 45minütigem Einleiten betrug die Gewichtszunahme 8,2 g (entspr. ca. 20% Überschuss). Nun liess man während ½ Stunde unter Kühlen 120 cm³ 8-proz. Natronlauge zutropfen, wobei die Farbe in Hellgelb umschlug. Die Schichten wurden getrennt und die wässrige Lösung einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigte Äther- und Benzollösung schüttelte man nochmals mit 20 cm³ 8-proz. Natronlauge, wusch mit Wasser neutral und destillierte hierauf die Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde 1 Stunde mit 20 cm³ 25-proz. Natronlauge auf der Maschine geschüttelt, das Öl in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Das aus der Ätherlösung gewonnene Produkt lieferte bei der Destillation im *Claisen*-Kolben: 1) 96—98° (0,7 mm) 0,2 g; 2. 98—107° 16,7 g; 3. Rückstand 2,5 g. Bei der Behandlung von Fraktion 2 mit *Girard*-Reagens P gewann man 14,1 g ketonische und 1,5 g nichtketonische Teile. Die ersten ergaben bei erneuter Destillation (*Vigreux*-Kolben): 1a) 93—95° (0,4 mm) 0,3 g; 2a) 95—98° 13,5 g; 3a) 98—100° 0,3 g; Fraktion 2a zeigte: $d_4^{20} = 0,9357$; $n_D^{20} = 1,5040$; M_D gef. 65,29; $EM_D = +1,56$. 2a wurde darauf durch 2malige fraktionierte Destillation in 2 Teile der Sdp. 90—91° (0,3 mm) (Hauptmenge) und 92—94° (Nachlauf) getrennt. Eine kleine Zwischenfraktion vom Sdp. 91—92° wurde vernachlässigt.

Eigenschaften der Hauptfraktion vom Sdp. 90—91° (0,3 mm).

Physikalische Daten. $d_4^{20} = 0,9358$; $n_D^{20} = 1,5005$; M_D gef. 64,90 $EM_D = +1,17$. Bei $\lambda = 295 \mu$, $\log \epsilon = 2,85$ entspr. einem Gehalt von 6% β -Iron.

Phenylsemicarbazon. Durch 1½stündiges Behandeln von 1 g Keton mit 0,85 g Reagens (freie Base) in 8 cm³ Methanol am kochenden Wasserbad und nachheriges Abkühlen auf 10° erhielt man 1,2 g Phenylsemicarbazon vom Smp. 150—160°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol lag der Smp. bei 161—162°. Aus der Mutterlauge vom Ansatz wurden nach Abdampfen des Methanols, Aufarbeiten mit Chloroform und verdünnter Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Sodalösung weitere 0,35 g Derivat der gleichen Qualität gewonnen. Beim weitem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nur noch sehr langsam (Unterschied gegenüber dem Präparat von der Cyclisation mit Phosphorsäure). In Methanol war das Phenylsemicarbazon leichter löslich als in Äthanol. Beim Digerieren der Krystalle vom Smp. 161—162° mit heissem Methanol blieben ca. 20 mg Körner vom Smp. 169—170° ungelöst zurück, welche bei der Mischprobe mit dem früher beschriebenen Präparat aus *d, l*- α -Iron vom Smp. 171—172°, das in Methanol löslich war, eine starke Schmelzpunktserniedrigung zeigte. Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—162° besass nach 6maliger Reinigung den Smp. 167—168°. Dieses Präparat zeigte bei der Mischprobe mit einem gleichschmelzenden Vergleichspräparat von der Cyclisation mit Phosphorsäure keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Aus den Mutterlaugen wurden Phenylsemicarbazone der Smp. 160—161° (Hauptmenge), von ca. 155° und 140° isoliert.

¹⁾ B. 54, 2786 (1921).

²⁾ Helv. 31, 1108 (1948).

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 167—168° lieferte beim Umsetzen mit Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid in methanolischer Lösung ein Produkt, das in Form orange gefärbter Krystalle vom Smp. 88—90° aus der Ansatzlösung ausfiel. Sie wurden in Benzol aufgenommen, die Benzollösung filtriert und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert. Nach 1maliger Reinigung betrug der Smp. 114—115°. Beim weiteren Umkrystallisieren konnte ein schwerlöslicher Anteil vom Smp. 120—125° abgetrennt werden. Dieser bestand aus einem Gemisch der beiden Produkte vom Smp. 117—118° bzw. 148—149° (siehe weiter unten). Aus den leichter löslichen Anteilen erhielt man ein Produkt vom Smp. 108—110°, welches nach weiterer 3maliger Reinigung konstant bei 117—118° schmolz. Es erwies sich als identisch mit dem früher beschriebenen Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 120—121° von *d,l*- α -Iron von der Cyclisation mit Phosphorsäure. Aus den Mutterlaugen wurden noch Präparate der Smp. 115° bzw. 90—95° isoliert.

Das nicht einheitliche Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—162° lieferte bei zehnmütiger Behandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid in Methanol bei 40—50° ein Derivat, das im Rohzustand Klumpen bildete. Nach Abgiessen der methanolischen Mutterlauge, Aufnehmen in Benzol, Filtrieren der Benzollösung und Lösen des Rückstandes der Benzollösung in Methanol konnte beim Abkühlen mit Kältemischung ein gelbes Pulver vom Smp. 135—137° erhalten werden. Nach 2 weiteren Umkrystallisationen aus Methanol mit Zusatz von wenig Essigester lag der Schmelzpunkt konstant bei 148—149°. Bei einer vierten Umkrystallisation fiel das Derivat plötzlich in Form zinnoberroter Kryställchen aus, die bei 105° unter Hellerfärbung zusammenfielen und darauf wiederum bei 148—149° schmolzen. Es liegt wahrscheinlich Dimorphismus vor. Die Mutterlaugen enthielten unscharf zwischen 60 und 80° schmelzende Produkte, welche etwa die Hälfte der Gesamtmenge ausmachten. Das Präparat vom Smp. 148—149° wurde analysiert.

3,748 mg Subst. gaben 8,523 mg CO₂ und 2,249 mg H₂O

C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,05 H 6,71%

Ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 159° ergab ein Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 147—148°, welches mit dem obigen, vom um 1° höhern Schmelzpunkt identisch war.

Die Mischprobe der Dinitrophenylhydrazone vom Smp. 117—118° bzw. 148—149° schmolz bei 115—125°.

Hydrierung der Hauptfraktion vom Sdp. 90—91° (0,3 mm).

Dihydroketon. Aus 5,1 g Keton erhielt man bei der Hydrierung mit 1,1 Mol Wasserstoff in Feinspritzlösung und in Gegenwart von Raney-Nickel ein Dihydroketon, dessen Semicarbazon nach Umkrystallisieren aus Benzol und z. T. aus Essigester folgende Fraktionen lieferte: 1. Smp. 146—147° 3,0 g; 2. 135—140° 1,1 g; 3. 130—135° 0,7 g; 4. schmierige Anteile. Auch bei besonders verdünntem Umkrystallisieren konnte keine Spur eines bei 170° schmelzenden Semicarbazons erhalten werden. Das Präparat vom Smp. 146—147° ist nach Mischprobe mit dem früher beschriebenen analogen Produkt identisch.

Tetrahydroketon. 3,24 g Keton wurden in Gegenwart von 0,17 g Platinosyd in 95-proz. Essigsäure zum Tetrahydro-*iol* hydriert (Sättigung gegenüber Tetranitromethan) und letzteres mit Chromsäure-Schwefelsäure zum Tetrahydro-*iron* oxydiert. Das Semicarbazon lieferte beim systematischen Umkrystallisieren: 1. 198—199° 0,7 g; 2. 188—190° 0,4 g; 3. 175—180° 0,2 g; 4. ca. 160° 1,1 g; 5. 150—155° 0,2 g; 6. ca. 145° 0,5 g.

Der Anteil an hochschmelzendem Semicarbazon ist hier grösser als bei der Tetrahydroverbindung des Irons von der Cyclisation mit Phosphorsäure. Die beiden Hauptpräparate vom Smp. 198—199° bzw. ca. 160° ergaben mit den entsprechenden Semicarbazonen von Tetrahydro-*iron* aus *d,l*- α -Iron der Smp. 198—199° und 160—161° von der Cyclisation mit Phosphorsäure keine Erniedrigungen der Schmelzpunkte.

Das Semicarbazon vom Smp. 198—199° gab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 127,5—128,5° und zeigte mit dem früher erhaltenen analogen Präparat vom Smp. 128—129° keine Schmelzpunkterniedrigung.

Hydrierung des Nachlaufs vom Sdp. 92—94° (0,3 mm) zum Dihydroketon.

4,4 g Keton wurden wie oben zur Dihydrostufe reduziert. Das roh bei 140—143° schmelzende Semicarbazon zeigte schon nach 1maligem Umkrystallisieren aus Benzol den Smp. 146—147°. Bei weiterem Umkrystallisieren stieg aber hier der Schmelzpunkt allmählich. Vom Smp. 155° an wurde das Derivat aus Essigester umkrystallisiert, wobei er wieder schneller stieg und nach im ganzen 7maliger Reinigung 170—171° erreichte. Die Ausbeute an diesem Präparat betrug kaum 100 mg.

3,685 mg Subst. gaben 9,173 mg CO₂ und 3,380 mg H₂O

C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,27% Gef. C 67,93 H 10,26%

Hierauf wurde das Präparat nochmals umkrystallisiert und wieder analysiert.

3,709 mg Subst. gaben 9,236 mg CO₂ und 3,392 mg H₂O

Gef. C 67,96 H 10,23%

Aus den vereinigten Mutterlaugen gewann man 3,0 g Semicarbazon vom Smp. 146—147°, ferner isolierte man Zwischenfraktionen mit Smp. 150—155° 0,05 g, 135—140° 0,6 g und ca. 1 g schmierige Anteile. Das Derivat vom Smp. 146—147° war identisch mit den schon beschriebenen Präparaten des gleichen Schmelzpunkts von Dihydro-*d,l*- α -iron. Auch bei Umkrystallisieren aus stark verdünnter Lösung stieg der Schmelzpunkt dieser Kristallfraktion nicht mehr.

Dihydro-*d,l*- α -iron aus den Semicarbazonen vom Smp. 171—172°
und 146—147°.

Zwecks Gewinnung von mehr Dihydro-*d,l*- α -iron-semicarbazon vom Smp. 170—171° wurden Nachläufe von Pseudoiron, welche bei der Darstellung einer grossen Menge dieses Ketons abgetrennt worden waren, als Ausgangsmaterial benutzt. 12,5 g Pseudoiron vom Sdp. 92—115° (0,02 mm), welche aus Methylgeraniol nach *Oppenauer* in Gegenwart von Aluminium-isopropylat gewonnen worden waren, gaben bei der Cyclisation mit Bortrifluorid 5,4 g Cycloketon. $d_4^{20} = 0,9399$; $n_D^{20} = 1,5024$.

Das Dihydroketon aus 4,55 g des obigen *d,l*- α -Irons gab ein Semicarbazon, von dem nach 3maligem Umkrystallisieren 1 g bei 171—172° schmolz. Von den tiefer schmelzenden Anteilen zeigten 1,2 g den Smp. 143—145°. Das Präparat vom Smp. 171—172° war nach Mischprobe mit dem weiter oben beschriebenen vom Smp. 170—171° identisch.

Wenn man vom Nachlauf eines Pseudoirons ausging, das mit Aluminium-phenolat hergestellt worden war, war das Resultat etwas verschieden. Die aus 3 g Cycloketon erhaltene Dihydroverbindung gab nur 0,35 g Semicarbazon vom Smp. 171—172°. Daneben wurden 1,8 g vom Smp. 145—146° isoliert.

Durch Hydrolyse von 1 g Semicarbazon vom Smp. 171—172° mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom erhielt man 1,05 g Dihydro-*d,l*- α -iron vom Sdp. 82—83° (0,1 mm); $d_4^{20} = 0,9315$; $n_D^{20} = 1,4828$; M_D ber. für C₁₄H₂₄O₇ 64,19; gef. 63,87; $EM_D = -0,32$.

In gleicher Weise gewann man aus dem Semicarbazon vom Smp. 146—147° das entsprechende stereoisomere Keton vom Sdp. 78—79° (0,08 mm); $d_4^{20} = 0,9282$; $n_D^{20} = 1,4803$; M_D gef. 63,81; $EM_D = -0,38$.

Tetrahydro-*d,l*-iron aus Dihydro-*d,l*- α -iron (Semicarbazon 171—172°).

1 g Dihydro-*d,l*- α -iron aus Semicarbazon vom Smp. 171—172° wurde in Eisessig und in Gegenwart von Platinoxid-katalysator zu Tetrahydro-iron hydriert und dieses zu Tetrahydro-iron zurückoxydiert. Das Tetrahydroketon lieferte ein Semicarbazon, von dem 0,7 g bei 198—199° schmolzen. Dieses Präparat zeigte bei der Mischprobe mit dem Semicarbazon des Tetrahydroketons aus *d,l*- α -Iron (Pseudoiron mit Isopropylat dargestellt und mit Phosphorsäure cyclisiert), sowie mit demjenigen von *d*-Tetrahydro-iron vom Smp. 203—204¹⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung. Aus den Mutterlaugen liessen sich folgende,

¹⁾ Helv. **24**, 1443 (1941).

nicht konstant schmelzende Krystallfraktionen gewinnen: 1. Smp. 190–195° 0,1 g; 2. 174–175° 0,04 g; 3. 165–166° 0,02 g.

Das Semicarbazon vom Smp. 198–199° gab ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das in gelben Nadelchen krystallisierte und bei 128–129° schmolz. Dieses war mit dem früher erhaltenen, analogen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt aus *d,l*-Tetrahydro-iron (Pseudoiron mit Aluminium-isopropylat hergestellt und mit Phosphorsäure cyclisiert) identisch.

E. Cyclisation von Pseudoiron (aus Methyl-citral) mit Bortrifluorid und mit Phosphorsäure.

Pseudoiron aus Methyl-citral¹⁾ und Aceton.

Das durch Kondensation von Methyl-citral und Aceton in Gegenwart von Bariumhydroxyd dargestellte Pseudoiron wurde durch fraktionierte Destillation bei 0,12 mm in 3 Anteile zerlegt:

Vorlauf 98–105° 17,7 g; $d_4^{18} = 0,9038$; $n_D^{18} = 1,5285$

Hauptfraktion 105–110° 36,0 g; $d_4^{18} = 0,9048$; $n_D^{18} = 1,5310$

Nachlauf 110–114° 7,5 g; $d_4^{18} = 0,9092$; $n_D^{18} = 1,5277$

Aus 0,85 g der Hauptfraktion wurden folgende konstant schmelzende 2,4-Dinitrophenylhydrazone gewonnen: a) Smp. 154–155° 0,65 g; b) 141–142° 0,10 g; c) 124–125° 0,35 g. Das Verhältnis der 3 Krystallfraktionen a–c war ungefähr gleich wie bei dem durch Oxydation nach *Oppenauer* gewonnenen Pseudoiron.

Aus dem Vor- und Nachlauf wurde die Krystallfraktion b nicht isoliert, da mit kleinen Mengen gearbeitet wurde. Das Verhältnis der Dinitrophenylhydrazone a:c war beim Vorlauf 1:3, beim Nachlauf ca. 8:1.

Das Derivat vom Smp. 154–155° gab bei der Mischprobe mit dem Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 148–149° aus *d,l*- α -Iron (durch Umsetzen des Phenylsemicarbazons vom Smp. 161–162° gewonnen) einen unter 140° liegenden Mischschmelzpunkt.

Cyclisation der Hauptfraktion des Pseudoirons mit Bortrifluorid.

20,6 g Pseudoiron der Hauptfraktion lieferten bei der Cyclisation mit Bortrifluorid in Benzollösung (Ausführung wie weiter oben beschrieben) 16,3 g 2mal destilliertes Cycloketon vom Sdp. 85–88° (0,05 mm); $d_4^{18} = 0,9453$; $n_D^{18} = 1,5021$; M_D gef. 65,10; $EM_D = +1,37$.

5 g wurden mit *Girard*-Reagens P gereinigt und dabei 4,8 g Keton gewonnen. $d_4^{20} = 0,9334$; $n_D^{20} = 1,5021$; M_D gef. 65,23; $EM_D = +1,50$. Absorptionskurve: Inflexion bei $\lambda = 295$ m μ , $\log \epsilon = 3,05$, entspr. 10% β -Iron²⁾.

Der mit *Girard*-Reagens nicht behandelte Teil (11 g) wurde zur möglichsten Abtrennung des β -Irons 2mal fraktioniert destilliert und die Nachläufe verworfen. Das so gereinigte Produkt wog dann noch 6,5 g und zeigte Sdp. 68–70° (0,04 mm); $d_4^{18} = 0,9362$; $n_D^{18} = 1,5023$; M_D gef. 65,06; $EM_D = +1,33$; Inflexion bei $\lambda = 295$ m μ , $\log \epsilon = 2,85$, entspr. 6% β -Iron²⁾.

Phenylsemicarbazon. 1 g Keton lieferte ein Phenylsemicarbazon, von dem nach mehrmaligem Umkrystallisieren 0,05 g konstant bei 170–171° und 0,12 g bei 169–170° schmolzen. Aus den Mutterlaugen isolierte man folgende Fraktionen: 1. Smp. 166–168° 0,5 g; 2. 163–164° 0,3 g; 3. 160–161° 0,1 g.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. 0,085 mg Phenylsemicarbazon vom Smp. 160–161° gaben 0,016 g Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 146–147°, das nach der Mischprobe mit dem weiter oben beschriebenen Derivat vom Smp. 148–149° identisch war. Aus der Mutterlauge wurden Krystalle vom Smp. 110–112° gewonnen.

¹⁾ Das Methyl-citral verdanken wir der Firma *Firmenich & Cie.*, Genf.

²⁾ Vgl. Helv. **32**, 1746 (1949), Anm. 4.

Dihydroketon. 5 g Keton wurden in Gegenwart von *Raney*-Nickel in Feinspritzlösung zur Dihydrostufe reduziert. Das Semicarbazon schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 147—148°. Nach 6 weiteren Krystallisationen aus dem gleichen Lösungsmittel und nachher aus Methanol wurden 0,075 g Nadelchen vom Smp. 170—171° und 0,06 g vom Smp. 168—169° gewonnen. Die Hauptmenge war leichtlöslich und lieferte: 1. Smp. 147—148° 2 g; 2. 146—147° 2,45 g; 3. 142—143° 0,3 g.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus dem Semicarbazon vom Smp. 168—169° war ein gelbes Krystallpulver vom Smp. 128—129° (aus Alkohol-Essigester).

3,726 mg Subst. gaben 8,434 mg CO₂ und 2,402 mg H₂O

C₂₀H₂₈O₄N₄ Ber. C 61,83 H 7,24% Gef. C 61,77 H 7,21%

Tetrahydroketon. 2 g Iron wurden, wie schon mehrmals beschrieben, zu Tetrahydroiron hydriert und dieses zu Tetrahydro-iron oxydiert. Die 2 Hauptfraktionen des aus dem Tetrahydroketon erhaltenen Semicarbazons waren: 1. Smp. 198—199° 0,27 g; 2. 160—161° 0,9 g.

Cyclisation der Hauptfraktion des Pseudoirons mit Phosphorsäure.

14 g Pseudoiron der Fraktion 105—110° (0,12 mm) wurden, wie früher beschrieben¹⁾, mit konz. Phosphorsäure cyclisiert. Nach 2maliger fraktionierter Destillation erhielt man neben 1,5 g Vorlauf 9,5 g α -Iron vom Sdp. 87—89° (0,2 mm). 3,5 g hiervon lieferten bei der Reinigung mit *Girard*-Reagens P 3,0 g Keton. $d_4^{18} = 0,9359$; $n_D^{18} = 1,5001$; M_D gef. 64,92; $EM_D = +1,12$.

Phenylsemicarbazon. 1 g Keton lieferte ein Derivat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren in folgende Anteile getrennt wurde: 1. 172—173° 0,54 g; 2. 169—170° 0,13 g; 3. 161—163° 0,25 g.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 161—163° wurde 5 Minuten bei 30—40° mit der theoretischen Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid (Vermeidung eines Überschusses von Salzsäure) behandelt. Das erhaltene Derivat lieferte nach Umkrystallisieren aus Methanol-Essigester orange gefärbte Nadeln vom Smp. 104—105°. Die Mischprobe mit einem Präparat aus *d,l*- α -Iron (Cyclisation des Pseudoirons mit 62,5-proz. Schwefelsäure) vom gleichen Schmelzpunkt zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

3,834 mg Subst. gaben 8,735 mg CO₂ und 2,313 mg H₂O

C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,17 H 6,75%

Aus der Mutterlauge wurde eine sehr geringe Menge eines Produktes vom Smp. 115—120° (130° klar) isoliert, das nach Umkrystallisieren aus Methanol 5 mg Krystalle vom Smp. 142—143° (noch nicht konstant) lieferte. Diese waren identisch mit dem weiter oben beschriebenen Präparat vom Smp. 148—149°.

Cyclisation des Pseudoiron-Vorlaufs mit Bortrifluorid.

10,7 g des Pseudoiron-Vorlaufs lieferten bei der Cyclisation mit Bortrifluorid in Benzol 8,5 g cyclisches Keton. Nach Reinigung mit *Girard*-Reagens P zeigte das Produkt: $d_4^{20} = 0,9331$; $n_D^{20} = 1,5014$; M_D Gef. 65,19; $EM_D = +1,46$.

¹⁾ Aus 2 g Keton erhielt man die Phenylsemicarbazone: 1. 170—171° 1,0 g; 2. 166—168° 0,5 g; 3. 164—165° 0,65 g; 4) 158—159° 0,2 g.

Cyclisation des Pseudoiron-Nachlaufs mit Bortrifluorid.

7,0 g Pseudoiron-Nachlauf gaben 4,1 g Cycloketon. $d_4^{20} = 0,9340$; $n_D^{20} = 1,5025$; M_D gef. 65,24; $EM_D = +1,51$.

Phenylsemicarbazon. 1 g Keton gab 1,52 rohes Phenylsemicarbazon, welches durch Umkrystallisieren in folgende Fraktionen zerlegt wurde: 1. Smp. 162—163° 0,4 g;

¹⁾ Helv. **30**, 1814 (1947).

2. 161—163° 0,55 g; 3. 155—157° 0,06 g. Ausserdem erhielt man 0,2 g eines in Methanol schwer löslichen Krystallpulvers vom Smp. 178—179°, welches bei der Mischprobe mit dem Phenylsemicarbazon von *d*- γ -Iron eine Schmelzpunktserniedrigung von 8° zeigte.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon. Aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 162—163° wurde das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt, wobei ein Überschuss von Salzsäure vermieden wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Essigester und zuletzt aus Äthanol erhielt man orangefarbige Blättchen vom Smp. 151—152°, die mit dem früher erhaltenen Präparat vom Smp. 148—149° auf Grund der Mischprobe identisch waren. Aus der Mutterlauge wurde ein Präparat vom Smp. 100—101° isoliert, welches mit dem früher beschriebenen, gleichschmelzenden Derivat von *d*, *l*- α -Iron (Pseudoiron nach *Oppenauer* mit Aluminium-phenolat dargestellt und mit Phosphorsäure cyclisiert) identisch war. Das Derivat vom Smp. 100—101° wurde analysiert.

3,654 mg Subst. gaben 8,310 mg CO₂ und 2,149 mg H₂O
 C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,06 H 6,58%

Dihydroketon. 1 g Keton wurde in die Dihydroverbindung übergeführt. Das Semicarbazon wurde durch Umkrystallisieren aus Methanol in einen schwer löslichen Teil vom Smp. 171—172° (0,33 g) und einen leicht löslichen Teil vom Smp. 146—147° (0,45 g) getrennt. Das Semicarbazon vom Smp. 171—172° war mit den schon beschriebenen analogen Präparaten vom Smp. 170—171° bzw. 171—172° aus Dihydro-*d*, *l*- α -iron identisch.

3,767 mg Subst. gaben 9,352 mg CO₂ und 3,421 mg H₂O
 C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,26% Gef. C 67,75 H 10,16%

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

Zusammenfassung.

A. Unsere unter dem Datum des 28. Juni 1946 veröffentlichte Synthese ist die erste künstliche Darstellung des *d*, *l*- α -Irons, bei der gleichzeitig eindeutig gezeigt wird, dass die beschriebene Verbindung mit einer der Komponenten des Ketons aus der Iris-Wurzel identisch ist. Die früheren synthetischen Arbeiten, sowohl diejenigen aus unserem Laboratorium (1940), wie auch die bis Oktober 1947 publizierten Arbeiten von *Naves* und Mitarbeitern, enthalten keine Andeutung eines Identitätsbeweises.

B. Das aus Methyl-geraniol nach *Oppenauer* gewonnene Pseudoiron gibt, wie früher schon beschrieben, bei der Cyclisation mit Phosphorsäure ein sterisch nicht einheitliches *d*, *l*- α -Iron. Das Dihydro-*d*, *l*- α -iron lieferte ein Semicarbazon vom Smp. 146—147°. Das Tetrahydroketon gibt 2 Semicarbazone der Smp. 198—199° und 160—161°, von denen das zweite vorherrscht.

C. Das aus dem gleichen Pseudoiron mit konz. Schwefelsäure erhaltene *d*, *l*- β -Iron ist einheitlich. Alle Derivate stimmen nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit denen des *d*- β -Irons überein. Das Semicarbazon des Dihydroderivates schmilzt bei 162—162,5°. Das Tetrahydroketon gibt die gleichen Semicarbazone wie das bei B, aber in umgekehrtem Mengenverhältnis. Bei der Cyclisation des Pseudoirons mit 62,5-proz. Schwefelsäure entsteht ein *d*, *l*-Iron, das zum grössten Teil aus der α -Form besteht.

D. Das durch Cyclisation des gleichen Pseudoirons mit Bortrifluorid dargestellte *d,l*- α -Iron gibt mehr tiefschmelzendes Phenylsemicarbazon als bei B erhalten wurde. Diesem entspricht ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 148—149°. Das Dihydroketon liefert neben dem Semicarbazon vom Smp. 146—147° einen sehr geringen Anteil eines hochschmelzenden Isomeren. Viel grössere Mengen des letztern Derivates vom Smp. 171—172° wurden erhalten, als man zur Hydrierung ein *d,l*- α -Iron verwendete, welches aus einem Nachlauf des Pseudoirons gewonnen worden war.

E. Durch Kondensation von Methyl-citral und Aceton in Gegenwart von Bariumhydroxyd entsteht ein reineres Pseudoiron als aus Methyl-geraniol nach *Oppenauer*. Bei der Cyclisation mit Bortrifluorid lieferte die Hauptfraktion des so dargestellten Pseudoirons ein ähnliches Gemisch von Stereoisomeren wie bei D erhalten worden war. Der Nachlauf des Pseudoirons ergab mehr von dem Cycloketon mit tiefschmelzendem Phenylsemicarbazon und aus dem Cycloketon eine grössere Menge des Dihydroderivates, dessen Semicarbazon bei 171—172° schmilzt. Das Dihydro-*d,l*- α -iron aus dem Semicarbazon vom Smp. 171—172°, welches eine etwas grössere Dichte und einen etwas höhern Brechungsindex besitzt als das isomere Keton aus dem Semicarbazon vom Smp. 146—147°, lieferte bei der Weiterhydrierung ein Tetrahydroketon, aus dem fast ausschliesslich das Semicarbazon vom Smp. 198—199° entstand.

F. Das verschiedene Verhältnis der Stereoisomeren (2,6-cis- und 2,6-trans-Form) in den durch Cyclisation mit Phosphorsäure einerseits und mit Borfluorid andererseits hergestellten Präparaten von *d,l*- α -Iron hat auf den Geruch keinen wesentlichen Einfluss. Die Behauptung *Naves*', nur das mit Borfluorid erhaltene Produkt besitze den Geruch des Ketons aus der Iriswurzel, kann von uns nicht bestätigt werden. Die von uns gefundene Menge des Dihydro-irons, dem ein Semicarbazon vom Smp. 171—172° entspricht, ist viel kleiner als bei *Naves*. In einer tabellarischen Übersicht werden die Vergleiche der Derivate von Tetrahydro-iron aus natürlichem und synthetischem Iron zusammengestellt.

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