

Acetat. 50 mg des Alkohols VII werden mit einem Tropfen Pyridin und 0,5 cm³ Acetanhydrid 1 Stunde auf 90° erwärmt. Aus Chloroform-Methanol gewinnt man Nadeln vom Smp. 138°. Das Analysenpräparat wurde vor dem Verbrennen im Hochvakuum geschmolzen.

3,510 mg Subst. gaben 10,532 mg CO₂ und 3,499 mg H₂O

C₃₂H₅₂O₂ Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 81,89 „ 11,15%

[α]_D = +105° (c = 1,21)

Es liegt das Δ^{12,13}-Oleanen-ol-(30)-acetat VIIa vor.

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

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

34. Veilchenriechstoffe.

22. Mitteilung¹⁾.

Über den Abbau von Dihydro-iron und Dihydro-iran

von *L. Ruzicka* und *C. F. Seidel*.

(19. XII. 47.)

Iron sollte durch partielle Hydrierung in Gegenwart von Nickelkatalysator ähnlich wie α-Jonon²⁾ in das in der Seitenkette gesättigte Dihydro-keton C₁₄H₂₄O übergeführt werden können. Da das natürliche Iron aus einem Gemisch von γ- und α-Form (I und II) besteht³⁾, müssten im Dihydroprodukt die beiden entsprechenden Verbindungen (III und IV) vorhanden sein.

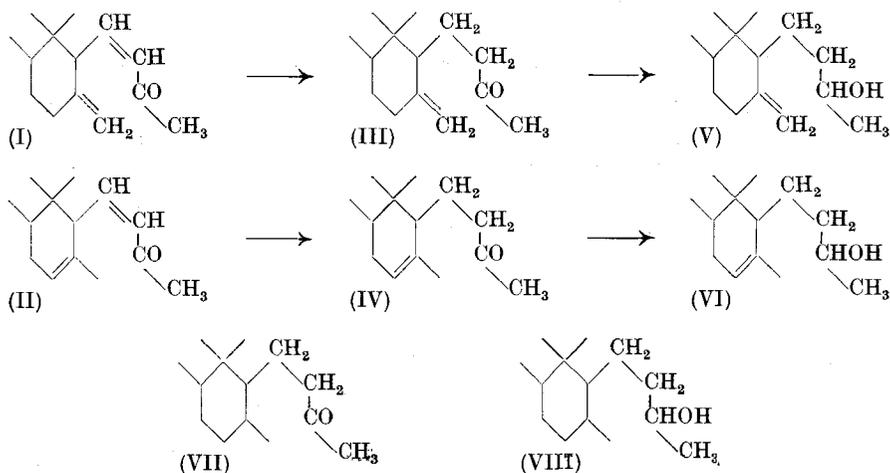
Bei der partiellen katalytischen Reduktion des α-Jonons einerseits und des Irons andererseits zeigt sich insofern ein Unterschied, als sich im ersten Falle als Nebenprodukt nur etwas Dihydro-α-jonon bildet, im zweiten aber neben Dihydro-iron (III und IV) und Dihydro-irol (V und VI) stets erhebliche Mengen Tetrahydro-iron (VII) und Tetrahydro-irol (VIII) entstehen. Dies ist offenbar dadurch bedingt, dass die Weiterreduktion an der semicyclischen Doppelbindung des Dihydro-γ-irons (III) leichter erfolgt als an der Ringdoppelbindung des Dihydro-α-jonons (und daher auch des Dihydro-α-irons IV). Die bei der Hydrierung entstandenen Alkohole können durch Chromsäure zu den Ketonen zurückoxydiert werden. Das Tetrahydro-iron lässt sich auf Grund der Schwerlöslichkeit des Semicarbazons in Alkohol vom Gemisch der Dihydroketone abtrennen.

¹⁾ 21. Mitt. Helv. **31**, 134 (1948).

²⁾ *L. Ruzicka*, Helv. **2**, 352 (1919); *J. Kandel*, A. Ch. **11**, 73 (1939).

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

Die beiden Dihydro-irone (III und IV) konnten durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone nicht voneinander getrennt werden. Es liessen sich zwar zwei verschiedene Semicarbazone der gleichen Bruttozusammensetzung isolieren, deren Schmelzpunkte bei 180—181° (Hauptmenge) bzw. 170—172° lagen. Beide Präparate erwiesen sich jedoch als Gemische der Derivate von (III) und (IV)¹.



Das aus dem Semicarbazon vom Smp. 180—181° regenerierte Keton zeigte:

$$\alpha_D = +19,9^\circ; d_4^{20} = 0,9317; n_D^{20} = 1,4836,$$

dasjenige aus dem bei 170—172° schmelzenden Derivat:

$$\alpha_D = +22,3^\circ; d_4^{20} = 0,9301; n_D^{20} = 1,4830.$$

Das Semicarbazongemisch liefert bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* den Kohlenwasserstoff „Dihydro-iran“, der aus den Isomeren (IX) und (X) besteht.



Wir haben je eine Abbaureihe mit Dihydro-iron (Abschnitt A) und mit Dihydro-iran (Abschnitt B) ausgeführt. Bei Beginn dieser Arbeit war uns die richtige Konstitution des Irons noch nicht bekannt und eine heptacyclische Struktur schien damals noch nicht ausgeschlossen. Die nachstehend beschriebenen Versuche ergaben nun die folgenden wichtigen Resultate:

¹) Dies geht für das erste Präparat aus den Abbauresultaten des daraus gewonnenen Dihydro-irans hervor; für das zweite Präparat wurde es durch Bestimmung der beim Ozonisieren des Ketons gebildeten Formaldehydmenge bewiesen.

1. Das Dihydro-iron (und folglich auch das Iron) besitzt einen Sechsring¹⁾.
2. Das Dihydro-iron besteht aus zwei isomeren Formen (γ und α)²⁾.
3. Die eine der beiden Formen, die γ -Form, besitzt eine semi-cyclische Methylengruppe³⁾.

A. Oxydativer Abbau des Dihydro-irons (Gemisch von III und IV).

Als Ausgangsmaterial wurde ein Ketongemisch verwendet, wie es durch Spaltung des nach der partiellen Hydrierung erhaltenen rohen Semicarbazons gewonnen wird. Das darin noch vorhandene Tetrahydro-keton stört hierbei nicht, da es schon nach der ersten Operation unverändert eliminiert wird.

Bei der Ozonisation dieses Ketongemisches (III, IV und VII) in Eisessig und Nachoxydation mit Chromsäure erhielt man aus den neutralen Reaktionsprodukten neben unverändertem Tetrahydro-iron (VII) ein cyclisches Diketon $C_{13}H_{22}O_2$, allerdings in nicht ganz reiner Form, dessen Disemicarbazon bei 209–210° schmilzt. Diese Verbindung muss durch Aboxydation der semicyclischen Methylengruppe aus Dihydro- γ -iron (III) entstanden sein und Konstitution (XI) besitzen.

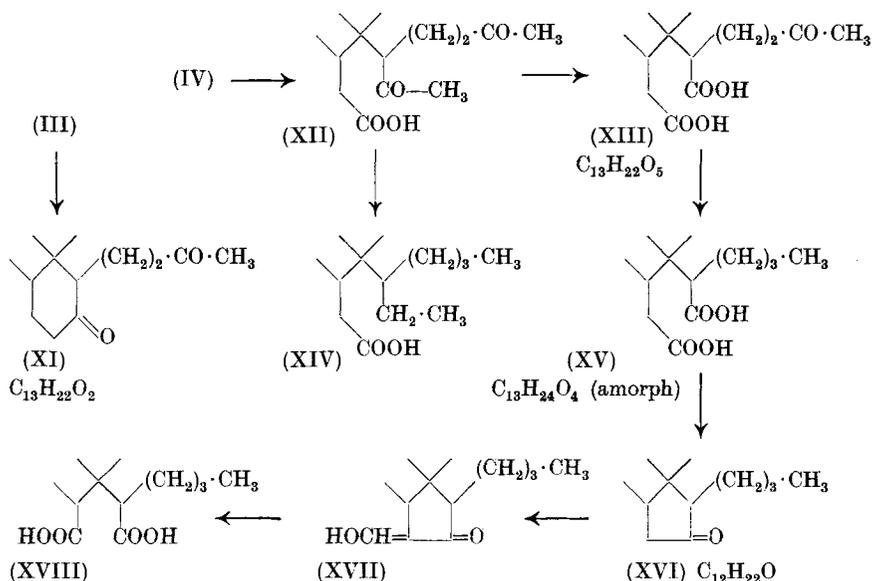
Die sauren Anteile wurden verestert. Durch fraktionierte Destillation der Methylester konnte ein Ketodicarbonester der ungefähren Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_5$ erhalten werden. Die entsprechende Säure $C_{13}H_{22}O_5$ musste wohl aus dem Dihydro- α -iron (IV) über die Diketomonocarbonsäure (XII) entstanden sein und somit Konstitution (XIII) besitzen. Die Verbindung (XII) wurde nicht gefasst, schien jedoch in (XIII) als Verunreinigung enthalten zu sein. Die durch Verseifung des nicht ganz reinen Esters $C_{15}H_{26}O_5$ erhaltene Säure (XIII) ergab bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure nach *Clemmensen* eine Säure $C_{13}H_{24}O_4$ (XV), welche mit einer kleinen Menge der Verbindung (XIV) vermenget war. Annähernde Reindarstellung wurde durch fraktionierte Destillation der Methylester bewirkt. Ausserdem enthielt das Reduktionsprodukt noch eine gewisse Menge einer Säure $C_{11}H_{20}O_2$, die nicht näher untersucht wurde⁴⁾. Die Abtrennung erfolgte auch hier in Form des Esters.

¹⁾ Es wurden auch beim Abbau des Tetrahydro-irons eine Anzahl Produkte erhalten, die eindeutig für das Vorliegen eines Sechsringes sprechen, vgl. *L. Ruzicka, C. F. Seidel und W. Brugger, Helv. 30, 2168 (1947)*.

²⁾ Vgl. *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, Helv. 30, 1807 (1947)*.

³⁾ Dies wurde auch am Iron selbst durch Bestimmung des beim Ozonisieren gebildeten Formaldehyds festgestellt, vgl. *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer, l. c.*

⁴⁾ Diese Säure entstand wohl aus dem im rohen Hydrierungsgemisch in kleiner Menge anwesenden α, β -ungesättigten Dihydro-iron.



Die durch Verseifen des gereinigten Dimethylesters gewonnene Dicarbonsäure (XV) lieferte bei der trockenen Destillation des Thoriumsalses ein Keton $C_{12}H_{22}O$, welchem Formel (XVI) eines 1-n-Butyl-2,2,3-trimethyl-cyclopentanons-(5) zukommen muss. Das Semicarbazon schmilzt bei 178–179°. Das Oxymethylen-keton (XVII) lieferte bei der Ozonisation eine Dicarbonsäure der wahrscheinlichen Konstitution (XVIII); diese Substanz konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

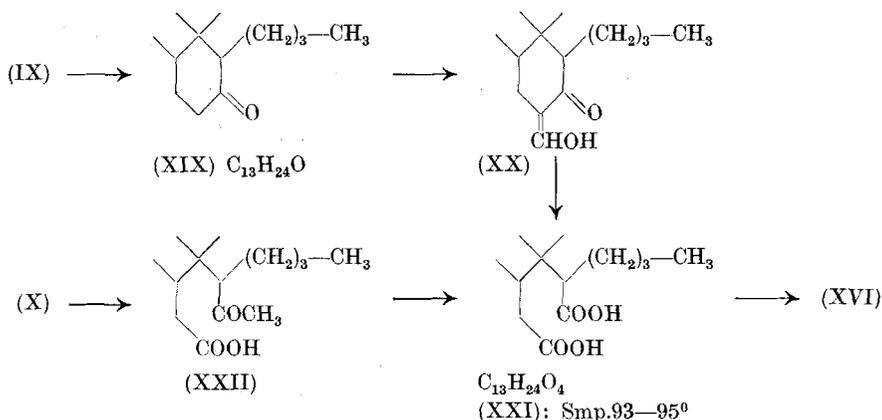
Wurde als Ausgangssubstanz ein Ketongemisch verwendet, das aus einem durch Kochen mit Schwefelsäure isomerisierten Iron gewonnen worden war, erhielten wir einen ca. 10mal geringeren Betrag an Diketon (XI). Da sich diese Verbindung nur aus Dihydro- γ -iron (III) bilden kann, wird dadurch gezeigt, dass das γ -Iron durch die energische Säurebehandlung zum grössten Teil isomerisiert wird (zu α - und z. T. auch zu β -Iron)¹).

B. Oxydativer Abbau des Dihydro-irans (Gemisch von IX und X).

Zur Reduktion nach *Wolff-Kishner* wurde das Semicarbazon vom Smp. 180–182° verwendet. Das in 60-proz. Ausbeute erhaltene rohe Kohlenwasserstoffgemisch (IX und X) war noch mit Dihydro-iron (V und VI) verunreinigt²); durch Behandeln mit Triäthylborat wurde es davon befreit.

¹) Vgl. *L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich, Helv. 24, 1434 (1941).*

²) Bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* bilden sich neben Kohlenwasserstoff immer gewisse Mengen des dem Keton entsprechenden Alkohols.



Bei der Ozonisation (ohne Nachoxydation) dieses Kohlenwasserstoffgemisches erhielten wir aus den neutralen Spaltprodukten über das Semicarbazon vom Smp. 199—201° ein cyclisches Keton $C_{13}H_{24}O$, das durch Verlust eines Kohlenstoffatoms entstanden ist. Es leitet sich vom Kohlenwasserstoff (IX) mit semicyclischer Doppelbindung, dem Dihydro- γ -iran ab und muss deshalb Konstitution (XIX) besitzen. Die daraus hergestellte Oxymethylenverbindung (XX) konnte durch Einwirkung von Ozon in die Dicarbonsäure $C_{13}H_{24}O_4$ (XXI) vom Smp. 93—95° übergeführt werden. Diese ergab bei der trockenen Destillation des Thoriumsalzes ein cyclisches Keton $C_{12}H_{22}O$ (Semicarbazon Smp. 176—178°), das sich mit dem bei A beschriebenen 1-n-Butyl-2,2,3-trimethyl-cyclopentanon-(5) (XVI) als identisch erwies.

Die sauren Ozonidspaltprodukte enthielten eine amorphe¹⁾ Dicarbonsäure vom Sdp. 165—167° (0,06 mm) und der ungefähren Zusammensetzung $C_{13}H_{24}O_4$ (XV). Sie enthielt eine Ketosäure, wahrscheinlich (XXII), als Verunreinigung, von der sie — nach vorhergehender Veresterung — mit Semicarbazidacetat befreit wurde. Die so gereinigte Säure lieferte bei der trockenen Destillation des Thoriumsalzes wiederum das Keton $C_{12}H_{22}O$ (XVI)²⁾. Ferner wurde auch hier (wie bei A) unter den sauren Ozonidspaltprodukten eine flüssige Säure $C_{11}H_{20}O_2$ isoliert, die wir nicht näher untersuchten.

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

¹⁾ Es wurde in diesem Falle nicht danach getrachtet, die Säure in kristallisiertem Zustand zu erhalten. Über den Unterschied zwischen den kristallisierten (XXI) und den amorphen Präparaten (XV) der Dicarbonsäure $C_{13}H_{24}O_4$ aus den Abschnitten A und B sind wir nicht genau orientiert. Es ist denkbar, dass (XV) ein Stereoisomeres von (XXI) oder Begleitstoffe anderer Zusammensetzung (z. B. XXII) enthält.

²⁾ Die von uns in einer früheren Publikation, *L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich, Helv. 24, 1434 (1941)*, angenommene Bruttoformel $C_{14}H_{26}O_4$ für die Säure XXI kann somit nicht richtig sein und ist durch $C_{13}H_{24}O_4$ zu ersetzen.

Experimenteller Teil¹⁾.**Darstellung des Dihydro-iron-Gemisches (III und IV).**

110 g durch sorgfältige fraktionierte Destillation von Irisöl gewonnenes Iron wurden in dem doppelten Volumen Alkohol gelöst und in 2 Portionen in Gegenwart von je 5,5 g eines nicht besonders aktiven Nickelkatalysators hydriert. Es dauerte eine Woche, bis die Hydrierung nach Aufnahme von ungefähr 1,1 Mol Wasserstoff stehen blieb. Das Hydrierungsprodukt wurde mit Semicarbazid-acetat behandelt. Das erhaltene Semicarbazongemisch konnte durch systematisches fraktioniertes Umkrystallisieren aus Alkohol in das schwerer lösliche Derivat des Tetrahydro-irons und das leichter lösliche des Dihydro-iron-Gemisches getrennt werden. Man erhielt so als schwer lösliche Anteile 22,4 g Semicarbazon vom Smp. 198—200° und 5,3 g vom Smp. 191—193°, die aus ziemlich reinem Tetrahydroprodukt bestanden. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methanol konnte der Smp. auf 205—206° erhöht werden. Die Mischprobe mit Tetrahydro-iron-semicarbazon zeigte keine Depression. Auch die Analysenwerte stimmten (Gef. C 67,41 und H 10,66%).

Systematische Krystallisation der Semicarbazone aus der Mutterlauge lieferte folgende gut krystallisierte Präparate: 1. 45 g vom Smp. 180—182°; 2. 1,4 g vom Smp. 171—176°; 3. 8,1 g vom Smp. 168—173° und 4. 1,7 g vom Smp. 150—155°.

Von den Semicarbazonen 1 und 3 wurden durch nochmaliges Umlösen Analysenpräparate vom Smp. 180—181° bzw. 170—172° hergestellt.

Semicarbazon 180—181°.

3,381 mg Subst. gaben 8,43 mg CO₂ und 3,05 mg H₂O

C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,25%

Gef. „ 68,00 „ 10,10%

Semicarbazon 170—172°

3,537 mg Subst. gaben 8,82 mg CO₂ und 3,22 mg H₂O

Gef. C 68,01 H 10,19%

2,8 g Semicarbazon vom Smp. 181—183° ergaben bei der Spaltung mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom 2,2 g Dihydro-iron vom Sdp. 86—87° (0,1 mm).

$\alpha_D = +19,9^\circ$; $d_4^{20} = 0,9317$; $n_D^{20} = 1,4836$; M_D Ber. für C₁₄H₂₄O $\bar{1}$ 64,19 Gef. 63,94.

1 g Semicarbazon vom Smp. 170—172° lieferte bei der gleichen Behandlung 0,6 g Dihydro-iron vom Sdp. 85—86° (0,1 mm).

$\alpha_D = +22,3^\circ$; $d_4^{20} = 0,9301$; $n_D^{20} = 1,4830$

Oxydation der nicht-ketonischen Anteile mit Chromtrioxyd. Die öligen Anteile aus den Semicarbazon-Mutterlaugen wurden einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Der amorphe Kolbenrückstand (16,5 g) besteht in der Hauptsache aus Iron-semicarbazon. Das nicht mit Semicarbazid reagierende Öl aus dem Wasserdampfdestillat erwies sich als ein Gemisch von viel Dihydro- und wenig Tetrahydro-iron. Dasselbe wurde mit einer 1,5 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Chromtrioxyd in 20-proz. Schwefelsäure, anfangs unter Kühlung, geschüttelt. Aus dem nach der Aufarbeitung erhaltenen neutralen Öl vom Sdp. 135—140° (10 mm) wurde das Semicarbazon hergestellt, das nach Umkrystallisieren bei 181—182° schmolz und mit dem oben beschriebenen Präparat des Dihydro-iron-semicarbazons vom gleichen Schmelzpunkt identisch war.

Bestimmung der Methylenform in Dihydro-iron aus Semicarbazon vom Smp. 170—172°. 0,478 g Dihydro-iron vom Sdp. 85—86° (0,075 mm) aus Semicarbazon vom Smp. 170—172° wurden in 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert, wobei das entweichende Gas zur Absorption des gebildeten Formaldehyds durch ein nachgeschaltetes Röhrchen mit Wasser geleitet wurde. Das Ozonid wurde durch Erhitzen mit wenig Wasser am Rückflusskühler zersetzt; entweichende flüchtige Produkte wurden in gekühlten Vor-

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

lagen aufgefangen. Hierauf vereinigte man die wässrige Schicht mit dem Waschwasser des Nachschaltrohres von der Ozonisation, versetzte mit Dimedon und erwärmte am Wasserbad, bis sich das schwerlösliche Kondensationsprodukt mit Formaldehyd quantitativ gebildet hatte. Dasselbe wog nach Abfiltrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen 0,0632 g und schmolz bei 187—188°. Der Schmelzpunkt änderte sich nach Umkrystallisieren aus Alkohol nicht. Die Mischprobe mit einem gleich schmelzenden, aus Formaldehyd hergestellten Vergleichspräparat zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,730 mg Subst. gaben 9,532 mg CO₂ und 2,772 mg H₂O

C ₁₇ H ₂₄ O ₄	Ber. C	69,83	H	8,27%
	Gef. „	69,74	„	8,32%

Die Menge des obigen Kondensationsproduktes entspricht 9,4% der theoretisch möglichen Menge Formaldehyd. Da bei einem Kontrollversuch mit Dextropimarsäure, die zu 100% aus der Methylenform besteht, unter den gleichen Bedingungen 34%¹⁾ der theoretisch möglichen Menge Formaldehyd erfasst wurden, berechnet sich der Prozentgehalt unseres Ketons an Dihydro- γ -iron zu 28%.

A. Oxydativer Abbau des Dihydro-irons (Gemisch von III und IV).

1. Vorversuch.

Behandlung von Dihydro-iron-Gemisch mit Ozon und Nachoxydation mit Chromsäure.

Das Ausgangsmaterial bestand aus einem Gemisch von Dihydro- und Tetrahydro-iron, wie es aus dem nach der partiellen Hydrierung des Irons erhaltenen Rohsemicarbazon erhalten wird. Die hydrolytische Spaltung wurde durch Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom bewirkt.

Der Gehalt des auf diese Weise gewonnenen Ketongemisches an Dihydro-iron wurde mit Benzopersäure (Rücktitration mit Thiosulfat) bestimmt. Die Bildung des Epoxydes war z. B. mit einer 0,25 norm. Benzopersäurelösung in Chloroform bei 0° nach 14 Stunden beendet.

3,8 g des Gemisches von 60% Dihydro- und 40% Tetrahydro-iron wurden in Eisessig bis zur Brombeständigkeit ozonisiert und hierauf mit 7,5 cm³ einer 25-proz. Lösung von Chromtrioxyd in verdünntem Eisessig (zuletzt bei 60°) nachoxydiert. Nach Absaugen des Eisessigs erhielt man je 1,6 g Saures und Neutrales.

Die neutralen Teile ergaben bei der fraktionierten Destillation: 1. 138—140° (10 mm), 1,2 g; 2. 90—120° (0,2 mm), 0,1 g; 3. 120—135° (0,2 mm), 0,3 g.

Fraktion 1 lieferte ein Semicarbazon, das nach Smp. (199—200°) und Mischprobe mit Tetrahydro-ironsemicarbazon identisch war.

Die sauren Teile wurden mit Diazomethan verestert, die Ester destilliert und dabei folgende Fraktionen aufgefangen: 1. 100—125° (0,2 mm), 0,3 g; 2. 125—135°, 0,7 g; 3. 135—155°, 0,5 g.

Von Fraktion 2 wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 120—122° (0,07 mm) analysiert.

3,591 mg Subst. gaben 8,40 mg CO₂ und 3,01 mg H₂O

13,34 mg Subst. wurden 5 Stunden mit 2,5 cm³ 0,3-n. KOH gekocht. Verbrauch 0,871 cm³ 0,1-n. KOH.

7,47 mg Subst. wurden 3 Stunden mit 6,5 cm³ 0,1-n. KOH gekocht. Verbrauch 0,499 cm³ 0,1-n. KOH.

C ₁₅ H ₂₆ O ₅	Ber. C	62,91	H	9,15%	Äquiv.Gew.	143
	Gef. „	63,80	„	9,38%	„	153; 150

Die Substanz (Dimethylester der Ketodicarbonsäure XIII) ist wahrscheinlich mit dem Ester der Säure (XII) verunreinigt. Das Semicarbazon des Keto-dicarbonesters ist schmierig.

¹⁾ Dieser Wert stimmt mit den Angaben in der Literatur überein, vgl. *Clemo und Macdonald, Soc. 1935, 1294.*

Reduktion der Keto-dicarbonsäure (XIII) nach *Clemmensen*.

0,4 g des unreinen Keto-dicarbonesters vom Sdp. 125—135° (0,2 mm) wurden während 12 Stunden mit 10 g amalgamiertem Zink und 8 cm³ konz. Salzsäure bei einer Ölbadtemperatur von 160—170° reduziert; von der zweiten Stunde an wurde ab und zu Chlorwasserstoff eingeleitet, um die Konzentration an Mineralsäure konstant zu halten. Man erhielt 0,2 g einer zähen Säure und 0,1 g neutrales Öl. Beide Anteile wurden mit alkoholischer Kalilauge einzeln verseift. Die erhaltene Säure (0,25 g) war nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Cyclisation der Dicarbonsäure (XV). Bei der trockenen Destillation des Thoriumsalzes obiger amorpher Säure erhielt man aus den neutralen Anteilen ein Semicarbazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 174—175° schmolz. Dieses Produkt wurde im Hauptversuch (2) näher untersucht.

2. Hauptversuch.

Isolierung des Diketons C₁₃H₂₂O₂ (XI) aus den neutralen Oxydationsprodukten des Dihydro-iron-Gemisches.

54 g eines Gemisches von 57% Dihydro- und 43% Tetrahydro-iron wurden wie im Vorversuch (1) behandelt. Die erhaltenen neutralen Oxydationsprodukte bestanden zum größten Teil aus Tetrahydro-iron vom Sdp. 86—90° (0,1 mm). Aus den Nachläufen dieser Neutralteile erhielt man bei der fraktionierten Destillation: 1. 75—80° (0,05 mm), 0,8 g; 2. 80—90°, 0,3 g; 3. 90—95°, 1,2 g; 4. 100—120°, 0,4 g; 5. 120—125°, 0,9 g.

Fraktion 1 bestand noch grösstenteils aus Tetrahydro-iron und wurde durch Smp. (204—205°) und Mischprobe des Semicarbazons identifiziert. 0,4 g der Fraktion 5 gaben beim Kochen mit überschüssiger methylalkoholischer Lösung von Semicarbazidacetat ein anfangs amorphes Semicarbazon, das nach Digerieren mit Äther ein krystallines Pulver lieferte. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 209—210°. Ausbeute an krystallisiertem Produkt 0,1 g, entspr. 4%, bezogen auf das neutrale Ausgangsöl.

3,664 mg Subst. gaben 7,646 mg CO₂ und 2,761 mg H₂O

1,703 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C₁₅H₂₈O₂N₆ (aus C₁₃H₂₂O₂) Ber. C 55,53 H 8,70 N 25,91 %
Gef. „ 56,95 „ 8,43 „ 25,64 %

Reduktion der Ketosäure C₁₃H₂₂O₅ (XIII) aus den sauren Oxydationsprodukten nach *Clemmensen* zur Dicarbonsäure C₁₃H₂₄O₄ (XV).

Die mit Diazomethan dargestellten Methylester der sauren Anteile ergaben folgende Fraktionen: 1. 70—90° (10 mm), 0,7 g; 2. 90—140°, 1,0 g; 3. 140—165°, 0,8 g; 4. 105—118° (0,05 mm), 1,2 g; 5. 118—123°, 8,2 g; 6. 123—140°, 1,8 g; Rückstand etwa 2 g. Fraktion 5 ergab bei nochmaliger fraktionierter Destillation: 5a) 115—120° (0,05 mm), 7,2 g; 5b) 120—130°, 0,9 g. Fraktion 5a wurde durch zweistündiges Kochen mit 6 g KOH in 300 cm³ Methanol verseift und es wurden 5,6 g braune, zähflüssige Säure erhalten.

Die 5,6 g Säure wurden nach dem gleichen Verfahren reduziert, wie beim entsprechenden Ester (Vorversuch) beschrieben wurde. Man erhielt 4 g zähflüssige Säure und 1,2 g neutrales Öl. Beim Extrahieren der sauren Wasser mit Äther wurden weitere 0,2 g Säure gewonnen. Nach Veresterung der sauren Teile mit Diazomethan wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1. 118—130° (10 mm), 0,75 g; 2. 130—145°, 0,2 g; 3. 145—155°, 2,3 g; 4. 155—165°, 0,5 g; 5. 130—135° (0,1 mm), 0,75 g. Von Fraktion 3 wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 94—95° (0,07 mm) analysiert.

3,452 mg Subst. gaben 8,52 CO₂ und 3,30 mg H₂O

17,97 mg Subst. wurden 6 Stunden mit 2,5 cm³ 0,3-n. alkoholischer KOH gekocht; der Verbrauch war 1,095 cm³ 0,1-n. KOH.

C₁₅H₂₈O₄ Ber. C 66,13 H 10,36% Äquiv.Gew. 136
Gef. „ 67,31 „ 10,70% „ 164

Die Substanz (Dimethylester von XV) enthält wahrscheinlich eine gewisse Menge des Methylesters $C_{15}H_{30}O_2$ (entspr. der Monocarbonsäure XIV) als Verunreinigung. Durch Verseifen der gesamten Fraktion 3 mit alkoholischer Kalilauge erhielt man 1,8 g amorphe Säure.

Aus Fraktion 1 wurde nach dreimaliger fraktionierter Destillation eine bei 110—115° (10 mm) siedende Fraktion und hieraus eine Analysenfraktion vom Sdp. 110—113° gewonnen.

4,137 mg Subst. gaben 10,87 mg CO_2 und 4,18 mg H_2O

13,09 mg Subst. wurden 8 Stunden mit 2,5 cm^3 0,3-n. alkoholischer KOH gekocht; der Verbrauch war 0,643 cm^3 0,1-n. KOH.

$C_{11}H_{20}O_2$	Ber. C 71,66	H 10,96%	Äquiv.Gew. 184
	Gef. „ 71,66	„ 11,31%	„ 204

Aus Fraktion 5 wurde durch nochmaliges Destillieren unter Abtrennung von etwas Vor- und Nachlauf eine Fraktion vom Sdp. 130—133° (0,18 mm) gewonnen.

3,713; 3,712 mg Subst. gaben 8,518; 8,524 mg CO_2 und 3,048; 3,035 mg H_2O

16,15 mg Subst. wurden mit 2,5 cm^3 0,3-n. alkoholischer KOH 8 Stunden gekocht; der Verbrauch war 1,219 cm^3 0,1-n. KOH.

$C_{15}H_{26}O_5$	Ber. C 62,91	H 9,15%	Äquiv.Gew. 143
	Gef. „ 62,61; 62,67	„ 9,19; 9,15%	„ 132

Diese Fraktion besteht demnach aus nicht reduziertem Ketodicarbonester (entspr. Säure XIII).

1-Butyl-2,2,3-trimethyl-cyclopentanon-(5) (XVI).

Die 1,8 g amorphe Säure aus der unreinen Esterfraktion 3 von oben wurden wie im Vorversuch (1) über das Thoriumsals cyclisiert. Das Semicarbazon schmolz nach Umkrystallisieren aus Benzol konstant bei 178—179° und war mit dem oben erwähnten Produkt vom Smp. 174—175° identisch.

3,568; 3,761 mg Subst. gaben 8,518; 8,993 mg CO_2 und 3,339; 3,510 mg H_2O

$C_{13}H_{25}ON_3$ (aus $C_{12}H_{22}O$)	Ber. C 65,23	H 10,53%
	Gef. „ 65,15; 65,25	„ 10,47; 10,44%

Das Semicarbazon vom Smp. 175—178° wurde mit Oxalsäure im Dampfstrom gespalten. Siedepunkt nach zweimaliger Destillation 107—108° (10 mm).

$d_4^{24,5} = 0,8851$; $n_D^{24,5} = 1,4489$; M_D Ber. für $C_{12}H_{22}O$ 55,42 Gef. 55,25

3,880; 3,740 mg Subst. gaben 11,216; 10,805 mg CO_2 und 4,188; 4,052 mg H_2O

$C_{12}H_{22}O$	Ber. C 79,63	H 12,48%
	Gef. „ 78,89; 78,84	„ 12,08; 12,12%

Aus der Mutterlauge des Semicarbazons vom Smp. 175—178° wurden mit Oxalsäure noch 0,2 g Keton vom gleichen Siedepunkt und $d_4^{22} = 0,8915$ gewonnen.

Oxymethylenketon $C_{13}H_{22}O_2$ (XVII).

0,1 g Natriumpulver, welches mit 2 cm^3 absolutem Äther bedeckt war, wurde mit 0,2 g absolutem Alkohol in Natriumäthylat übergeführt und hierauf mit einem Gemisch von 0,4 g Keton und 0,5 g Ameisensäure-isoamylester versetzt. Das Natriumäthylat löste sich unter Erwärmung und Braunfärbung auf. Nach zweitägigem Stehenlassen wurde das Gemisch mit wenig Wasser versetzt, die alkalische Lösung abgetrennt und mit wenig Äther gewaschen. Die Oxymethylenverbindung wurde hierauf mit 0,3 g Eisessig ausgefällt, in Äther aufgenommen und destilliert. Sdp. 85—86° (0,2 mm), 0,4 g. Zur Analyse wurde das Produkt nochmals destilliert. Sdp. 131—132° (10 mm).

3,323 mg Subst. gaben 9,04 mg CO_2 und 3,07 mg H_2O

$C_{13}H_{22}O_2$	Ber. C 74,22	H 10,56%
	Gef. „ 74,19	„ 10,34%

Ozonisation des Oxymethylenketons. 0,3 g davon wurden wie üblich in Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert und nach der Zersetzung des Ozonids 0,15 g saure und 0,1 g neutrale Teile erhalten. Die sauren Teile waren nicht zum Krystallisieren zu bringen.

3. Versuch mit Dihydro-iron-Gemisch aus einem isomerisierten Iron.

9,1 g eines Gemisches von 71% Dihydro- und 29% Tetrahydro-iron, hergestellt aus Iron, welches durch Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure isomerisiert und über das krystallisierte Phenylsemicarbazon gereinigt worden war, wurden in Eisessig ozonisiert und mit Chromtrioxyd nachoxydiert. Die nach der üblichen Aufarbeitung erhaltenen 5,2 g Neutrale gaben bei der fraktionierten Destillation: 1. 133—138° (10 mm), 2,7 g; 2. 138—145° (10 mm), 0,8 g; 3. 90—120° (0,07 mm), 0,4 g; 4. 120—130° (0,07 mm), 0,5 g.

Fraktion 1 bestand aus Tetrahydro-iron.

Aus Fraktion 4 wurde eine sehr geringe Menge (0,008 g = 0,4%, bezogen auf das neutrale Öl) eines Semicarbazons vom Smp. 213—215° erhalten. Die Mischprobe mit dem bei 2. erhaltenen Disemicarbazon vom Smp. 209—210° des Diketons $C_{13}H_{22}O_2$ (XI) gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Die sauren Anteile wurden hier nicht untersucht.

B. Oxydativer Abbau des Dihydro-irans (Gemisch von IX und X).

Darstellung und Ozonisation des Dihydro-irans.

Darstellung des Dihydro-irans $C_{14}H_{26}$ (IX und X) nach *Wolff-Kishner*. 42 g Dihydro-iron-semicarbazon vom Smp. etwa 182° wurden in Portionen von 2,5 g mit einer Lösung von je 2 g Natrium in 25 cm³ absolutem Alkohol in verschlossenen Röhren während 10 Stunden auf 170—200° erhitzt. Die farblose Lösung wurde mit wenig Wasser versetzt, die Hauptmenge des Alkohols unter Anwendung einer *Widmer*-Kolonne abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Zweimalige fraktionierte Destillation im *Widmer*-Kolben bei 10 mm lieferte neben einem geringen Vorlauf und 7 g aus Dihydro-iron bestehendem Nachlauf (Sdp. 142—150°) ungefähr 20 g Hauptfraktion vom Sdp. 105—108°. Diese wurde durch einstündiges Erhitzen mit 5 g Triäthylborat auf 150—160° und nachheriges Abdestillieren im Vakuum von wenig Dihydro-iron befreit; bei der weiteren Destillation des Produktes bei 10 mm erhielt man 19 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 104—106° (10 mm). Eine Mittelfraktion vom Sdp. 104,5—105° (10 mm) wurde analysiert. Da die Substanz noch ungefähr 0,7% Sauerstoff enthielt, destillierte man sie über Natrium, wonach sich eine Analysenfraktion von unverändertem Siedepunkt als reiner Kohlenwasserstoff erwies.

$\alpha_D = +26,6^\circ$; $d_D^{20} = 0,8474$; $n_D^{20} = 1,4700$; M_D Ber. für $C_{14}H_{26}$ \bar{I} 64,18 Gef. 63,98
 2,861 mg Subst. gaben 9,11 mg CO_2 und 3,40 mg H_2O
 $C_{14}H_{26}$ Ber. C 86,51 H 13,49%
 Gef. „ 86,84 „ 13,30%

Ozonisation des Dihydro-irans (IX und X) und Isolierung des Ketons $C_{13}H_{24}O$ (XIX) aus den neutralen Spaltprodukten. Aus 18 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden bei der Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgender Zersetzung des Ozonids 13,1 g neutrale und 7,5 g saure Produkte (Anteil a)¹⁾ erhalten. Der neutrale Teil lieferte bei der Nachoxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° (Verbrauch entspr. $\frac{1}{3}$ Atom Sauerstoff) und nachherigem 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln des vom Aceton befreiten Öls mit 5-proz. Natronlauge unter Erwärmen weitere 4 g saurer Produkte (Anteil b)¹⁾, während 8,4 g Neutrale zurückgewonnen wurden. Die neutralen Teile (8,4 g) wurden einer fraktionierten Destillation unterworfen: Vorlauf bis 115° (10 mm), 0,3 g; 1. 115—125° (10 mm), 3,7 g; 2. 125—140° (10 mm), 1,4 g; 3. 110—130° (0,4 mm), 1,5 g.

Fraktion 1 lieferte ein schön krystallisiertes Semicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 199—201° schmolz.

¹⁾ Vgl. darüber den übernächsten Abschnitt.

3,811 mg Subst. gaben 9,258 mg CO₂ und 3,634 mg H₂O

2,776 mg Subst. gaben 0,416 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

C₁₄H₂₇ON₃ Ber. C 66,35 H 10,74 N 16,59%
Gef. „ 66,30 „ 10,67 „ 16,59%

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle wurde in geringer Menge ein bei 185—186° schmelzendes Semicarbazon der gleichen Zusammensetzung erhalten, welches in Form von Nadelchen krystallisierte.

3,768; 3666 mg Subst. gaben 9,168; 8,911 mg CO₂ und 3,564; 3,461 mg H₂O

C₁₄H₂₇ON₃ Ber. C 66,35 H 10,74%
Gef. „ 66,40; 66,33 „ 10,58; 10,56%

Keton C₁₃H₂₄O (XIX). Das Semicarbazon vom Smp. 199—201° wurde zusammen mit etwas unreineren Anteilen (im ganzen 0,8 g) mit Oxalsäure im Dampfstrom gespalten, wobei man 0,5 g Keton vom Sdp. 117—118° (10 mm) erhielt.

d₄¹⁵ = 0,9103; n_D¹⁵ = 1,4658; M_D Ber. für C₁₃H₂₄O 60,04 Gef. 59,73

3,898 mg Subst. gaben 11,347 mg CO₂ und 4,281 mg H₂O

C₁₃H₂₄O Ber. C 79,53 H 12,32%
Gef. „ 79,44 „ 12,28%

Abbau des Ketons C₁₃H₂₄O (XIX) zur Dicarbonsäure C₁₃H₂₄O₄ (XXI) und zum Keton C₁₂H₂₂O (XVI).

Oxymethylenketon (XX). Die aus dem Keton C₁₃H₂₄O (XIX) in der üblichen Weise mit Isoamylformiat und Natriumäthylat hergestellte Oxymethylen-Verbindung siedete bei 87—89° (0,07 mm). Sie gab mit alkoholischer Eisen(III)-chloridlösung intensive Violettfärbung. Nach Abtrennung von etwas Vor- und Nachlauf wurde eine bei 93—94° (0,15 mm) siedende Fraktion analysiert.

3,777 mg Subst. gaben 10,362 mg CO₂ und 3,621 mg H₂O

C₁₄H₂₄O₂ Ber. C 74,95 H 10,78%
Gef. „ 74,86 „ 10,73%

Dicarbonsäure C₁₃H₂₄O₄ (XXI). 0,4 g Oxymethylenverbindung (XX) wurden in Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert. Nach Zersetzen des Ozonids trennte man in neutrale (0,1 g) und saure Teile (0,3 g). Letztere krystallisierten, nachdem sie einige Male mit wenig Wasser verrieben wurden. Zur weiteren Reinigung löste man die Krystalle in wenig warmem Hexan und versetzte die Lösung mit Petroläther, wobei die Säure anfangs ölig ausfiel, jedoch nach kurzem Stehen krystallisierte. Nach viermaligem Umkrystallisieren lag der Smp. bei 93—95°.

3,734 mg Subst. gaben 8,734 mg CO₂ und 3,293 mg H₂O

C₁₃H₂₄O₄ Ber. C 63,90 H 9,90%
Gef. „ 63,83 „ 9,87%

Keton C₁₂H₂₂O (XVI). 0,23 g dieser Säure wurden ins Thoriumsalz übergeführt und dieses bei 310—320° zersetzt. Das erhaltene neutrale Öl (0,11 g vom Sdp. 103—105° bei 10 mm) lieferte ein Semicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 176—177° schmolz.

3,662 mg Subst. gaben 8,766 mg CO₂ und 3,421 mg H₂O

C₁₃H₂₅ON₃ Ber. C 65,23 H 10,53%
Gef. „ 65,33 „ 10,45%

Dieses Produkt ist auf Grund der Mischprobe mit dem unter A beschriebenen Semicarbazon vom Smp. 178—179° identisch.

Untersuchung der sauren Anteile von der Ozonisation des Dihydro-irans.

Saurer Anteil a. Die vorliegenden 7,5 g¹⁾ wurden mehrmals fraktioniert destilliert: Vorlauf bis 140° (10 mm), 0,2 g; 1. 140—160° (10 mm), 0,35 g; 2. 115—125° (0,15 mm), 1,0 g; 3. 125—160° (0,15 mm), 1,2 g; 4. 160—170° (0,1 mm), 2,0 g; 5. 170 bis etwa 190° (0,1 mm), 0,5 g.

¹⁾ Vom vorvorhergehenden Abschnitt.

Saurer Anteil b. Die erhaltenen 4 g ergaben: 1. 115—125° (0,15 mm), 1,1 g; 2. 160—170° (0,05 mm), 0,8 g.

Die Fraktionen vom Sdp. 115—125° (0,15 mm) von a und b zusammen wurden nochmals destilliert und dabei eine Analysenfraktion vom Sdp. 113—114° (0,13 mm) abgetrennt.

$C_{11}H_{20}O_2$	Ber. C 71,69	H 10,94%
	Gef. „ 72,29	„ 10,93%

Die ganze, zweimal destillierte Fraktion vom Sdp. 115—125° (0,15 mm) wurde darauf in einen sodalöslichen (1 g) und einen laugelöslichen (0,8 g) Anteil getrennt. Eine Spur blieb auch in Natronlauge ungelöst und wurde mit Äther abgetrennt. Der in Soda unlösliche, in Natronlauge jedoch lösliche Teil könnte aus einem Lacton bestehen.

Der mit Diazomethan dargestellte Methylester des sodalöslichen Teils siedete bei 127—132° (10 mm).

$$d_4^{24} = 0,9141; n_D^{21} = 1,4520$$

3,729; 3,559 mg Subst. gaben 9,98; 9,50 mg CO₂ und 3,72; 3,58 mg H₂O
7,910 mg Subst., mit 2,5 cm³ 0,3-n. alkoholischer NaOH 30 Minuten gekocht, verbrauchten 0,405 cm³ 0,1-n. NaOH.

$C_{12}H_{22}O_2$	Ber. C 72,68	H 11,18%	Äquiv.Gew. 198
	Gef. „ 72,99; 72,80	„ 11,16; 11,26%	„ 195

Die Fraktion vom Sdp. 160—170° (0,06 mm) der ursprünglichen sauren Teile (Fraktion 4 von a und Fraktion 2 von b) wurde nochmals destilliert und davon eine Mittelfraktion (Sdp. 165—167°, 0,06 mm) analysiert:

3,950 mg Subst. gaben 9,40 mg CO₂ und 3,51 mg H₂O

$C_{13}H_{24}O_4$ (XXI)	Ber. C 63,90	H 9,90%
	Gef. „ 64,90	„ 9,94%

Das Säuregemisch wurde dann mit Diazomethan verestert und zur Abtrennung von Ketoester (wahrscheinlich entsprechend der Säure XXII) mit Semicarbazid-acetat behandelt. Zweimalige Behandlung mit diesem Reagens lieferte nur wenig Semicarbazon. Der in Petroläther lösliche Anteil ergab beim Destillieren bei 0,1 mm: 1. 100—105°, 1,3 g; 2. 105—120°, 0,2 g; 3. 120—130°, 0,3 g.

Von Fraktion 1 wurde eine Mittelfraktion vom Sdp. 102—103° (0,1 mm) analysiert.

3,211; 3,554 mg Subst. gaben 7,877; 8,725 mg CO₂ und 3,009; 3,331 mg H₂O

$C_{15}H_{28}O_4$	Ber. C 66,13	H 10,36%
	Gef. „ 66,95; 67,00	„ 10,49; 10,49%

Cyclisation der amorphen Säure C₁₃H₂₄O₄ zum Keton C₁₂H₂₂O (XVI).

Die aus dem eben beschriebenen Dimethylester vom Sdp. 100—105° (0,1 mm) (Fraktion 1) durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge gewonnene amorphe Säure wurde ins Thoriumsalz übergeführt und dieses bei 310—330° zersetzt. Die neutralen Anteile des bei der Zersetzung überdestillierten Öls ergaben ein Semicarbazon, das roh bei 165—166° und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 178—179° schmolz.

3,652; 3,800 mg Subst. gaben 8,724; 9,056 mg CO₂ und 3,457; 3,587 mg H₂O
2,496; 1,606 mg Subst. gaben 0,392 cm³ N₂ (20°, 728 mm); 0,256 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

$C_{13}H_{25}ON_3$	Ber. C 65,23	H 10,53	N 17,56%
	Gef. „ 65,19; 65,04	„ 10,59; 10,56	„ 17,53; 17,66%

Die Mischproben mit dem Derivat (Smp. 176—177°) des durch Abbau des Ketons C₁₃H₂₄O (XIX) erhaltenen Ketons C₁₂H₂₂O (XVI), sowie diejenige mit dem unter A beschriebenen Präparat (Smp. 178—179°) zeigten keine Schmelzpunktserniedrigungen.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren Dr. M. Furter und W. Manser ausgeführt.

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