

Eignung der von zwei Herstellerfirmen bezogenen Citralsorten, den ich nicht bestätigen konnte.

Bezüglich der Haltbarkeit der Cyclocitralsorte ist zu erwähnen, daß nach halbjährigem Aufbewahren in Glasflaschen die Brechung beim α -Isomeren durchweg in der 4. Dezimale höher, beim β -Isomeren niedriger gefunden wurde. Ferner wurde bei wiederholter, langsamer Fraktionierung von nahezu reinem β -Cyclocitral unter starker Dephlegmation mehrfach ein Sinken des n_D^{20} -Wertes statt der erwarteten Erhöhung beobachtet. Anscheinend wird hierbei die Umlagerung in geringem Maße durch dem Glase von der Reinigung her anhaftende Spuren von Alkali oder die Alkalität des Glases selbst bewirkt.

Die von mir ermittelten und für die Berechnung des Gehaltes an β -Form benutzten Werte $n_D^{20} = 1.4691$ für α - und $n_D^{20} = 1.4953$ für β -Cyclocitral sind nicht unerheblich niedriger bzw. höher als die bisher gefundenen¹⁰⁾, dürften jedoch bei völlig isomerenfreien Präparaten noch etwas weiter auseinanderliegen.

α -Isomethyljonon und Na-Alkoholat: Käufliches α -Isomethyljonon („Iraldein Gamma rein“) wurde unter Rückfluß 12 Stdn. mit sulfithaltiger Bisulfittlösung gekocht. Die ätherlöslichen Anteile (95%) wurden durch eine Kolonne fraktioniert. Sdp. $_{4.4} 105-110^\circ$; $n_D^{20} = 1.4994$. Nach 1-, 2- und 35-tägigem Aufbewahren in 1.5 Mol. alkohol. Na-Alkoholat bei 20° und der üblichen Aufarbeitung wurde unverändertes α -Isomethyljonon wiedererhalten. Gef. $n_D^{20} = 1.4996$. Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. 203° . Destillations-Rückstand max. 8.6%.

α -Isomethyljonon und alkohol. Kalilauge: Eine Probe des gleichen Präparates wurde 11 Tage bei 20° in 10-proz. alkohol. Kalilauge aufbewahrt. Gef. $n_D^{20} = 1.4995$; Destillations-Rückstand unter 8%.

β -Isomethyljonon und Na-Alkoholat: Ein in der oben beschriebenen Weise aus käuflichem β -Isomethyljonon („Iraldein Delta rein“) dargestelltes Präparat, Sdp. $_{4.5} 103-110^\circ$, $n_D^{20} = 1.5019$, zeigte nach 1- und 9-tägigem Aufbewahren $n_D^{20} = 1.5010$ bzw. 1.5008. Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. 183° . Destillations-Rückstand max. 20%.

103. Hans Köster: Über β -Iron, IV. Mitteil. über Riechstoffe der Jonongruppe*).

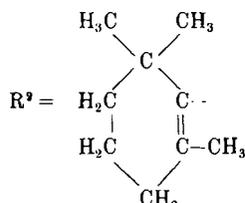
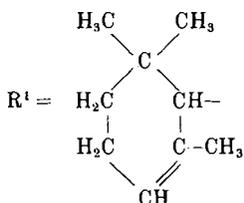
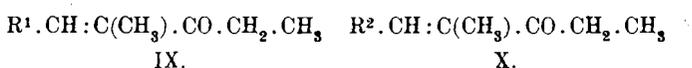
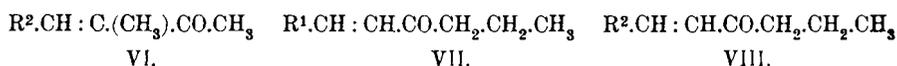
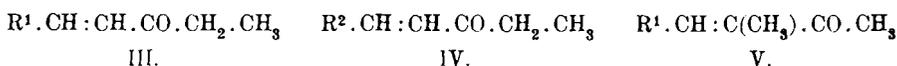
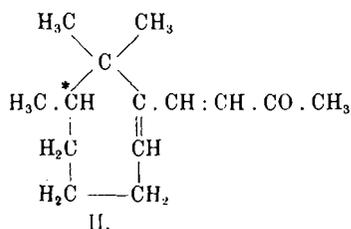
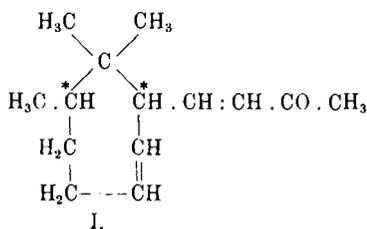
[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Haarmann & Reimer, Holzminden.]
(Eingegangen am 27. Juni 1944.)

Die von L. Ruzicka und seinen Mitarbeitern bewiesene Formel I für α -Iron wurde nicht dem Iron schlechthin, sondern nur einem wesentlichen Bestandteil des Naturstoffes zugeschrieben, der offenbar ein Gemisch von Isomeren ist. L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich¹⁾ vermuteten die Anwesenheit eines β -Irons (II), das jedoch nicht gefaßt werden konnte.

Im folgenden werden zwei einfache Verfahren zur Darstellung des bisher unbekanntes β -Irons beschrieben und, unter Einbeziehung der am β -Iron und einigen Jononen angestellten Beobachtungen, die Isomeriemöglichkeiten der Irone erörtert. Diese sind: 1) *cis-trans*-Isomerie, 2) Doppelbindungsisomerie (α - β -Isomerie), 3) optische Isomerie.

*) III. Mitteil. s. vorangehende Arbeit.

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



Die krystallisierten Derivate des α -Irons zeigen das Verhalten nicht einheitlicher Stoffe²⁾. Für das Urteil darüber, welche Arten von Isomerie diesem Verhalten zugrunde liegen, ist es wesentlich, daß bei den Derivaten sämtlicher bisher untersuchten α -Jonone mit gerader Seitenkette ähnliche Erscheinungen zu verzeichnen waren.

So erhielt F. Tiemann³⁾ Semicarbazone des α -Jonons vom Schmp. 107 bis 108° und 137—138°. Der Schmelzpunkt eines von mir hergestellten α -Jonon-semicarbazons wurde gegen 143° annähernd konstant, in Übereinstimmung mit der Angabe von Y. R. Naves und P. Bachmann⁴⁾. (Der reinen, hochschmelzenden Form dieser Verbindung dürfte, nach den bei den vier Methyljononen (III—VI), den 1.3-Dimethyl-jononen (IX, X)⁵⁾ und den Ironen beobachteten Verhältnissen, ein Schmelzpunkt zukommen, der oberhalb 150°, dem Schmp. des Semicarbazons der β -Verbindung, liegt.) Das α -n-Methyljonon-semicarbazon vom Schmp. 147° erwies sich als ein Gemisch, aus dem eine bei 160—161° schmelzende Form isoliert wurde^{*)}. Das Semicarbazon des 1-Äthyl- α -jonons (VII) ließ sich bisher nicht krystallisieren⁵⁾.

Vermutlich sind diese α -Jonon-semicarbazone sämtlich Gemische von *cis-trans*-Isomeren. Hierfür spricht, daß zum Unterschied von den Verbindungen mit gerader Seitenkette die Semicarbazone des α -iso-Methyljonons (V) und des 1.3-Dimethyl- α -jonons (IX)⁵⁾ anscheinend einheitlich

²⁾ L. Ruzicka, C. F. Seidel u. H. Schinz, *Helv. chim. Acta* 16, 1143 [1933].

³⁾ F. Tiemann, *B.* 31, 1738 [1898].

⁴⁾ Y. R. Naves u. P. Bachmann, *Helv. chim. Acta* 26, 2151 [1943].

⁵⁾ S. spätere Mitteilung.

sind, was sich dadurch erklären läßt, daß infolge sterischer Beeinflussung durch die 3-Methyl-Gruppe eines der *cis-trans*-Isomeren stark überwiegt.

Bei Berücksichtigung der erwähnten Analogie und der Anwesenheit von Diastereomeren (s. u.) ist die Uneinheitlichkeit der Ironderivate kein ausreichender Grund mehr für die Annahme, das aus Irisöl über gereinigte, krystallisierte Derivate gewonnene Iron enthielte noch Doppelbindungs- oder Strukturisomere.

Ganz im Gegensatz zu den entsprechenden α -Verbindungen ergeben β -Jonon, β -*n*-Methyljonon (IV) und 1-Äthyl- β -jonon (VIII)⁵⁾ gut krystallisierende und, soweit bisher festgestellt werden konnte, einheitliche Semicarbazone. Danach ließ sich voraussehen, daß auch die β -Form des Irons gut definierbare Derivate ergeben würde, eine Erwartung, die sich bestätigte.

β -Iron stellte ich durch Alkaliumlagerung*) von aus Irisöl gewonnenem, über das Semicarbazon gereinigtem Iron ($n_D^{25} = 1.4982$) dar. Es gab ein konstant bei 166—167° schmelzendes Semicarbazon. Hiermit nach Schmp. und Misch-Schmp. identische Semicarbazone erhielt ich nach Alkalibehandlung von über die Phenylhydrazinsulfonsäure-Verbindung gereinigtem Iron ($n_D^{25} = 1.5020$), ferner nach Eintragen gleichen Irons in kalte Schwefelsäure.

Besonders deutlich tritt nach L. Ruzicka, C. F. Seidel und H. Schinz²⁾ die Uneinheitlichkeit des α -Irons bei seinem Thiosemicarbazon zu Tage, von dem verschiedene, z. Tl. sehr unscharf schmelzende Formen vorkommen. Mit Lauge und mit Schwefelsäure hergestellte β -Irone ergaben dagegen Thiosemicarbazone von nahezu gleichem, schon nach 2-maligem Umkrystallisieren konstantem Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt.

Der Verlauf der α - β -Umlagerung im alkalischen wie im sauren Medium unterstreicht erneut die nahe Verwandtschaft des Irons mit dem Jonon, das sich in beiden Fällen analog verhält*)⁶⁾. Für Jonon, *n*-Methyljonon und Cyclocitral ist bewiesen, daß die Umlagerung in dem Übergang der Ringdoppelbindung in die zur C : C bzw. C : O Doppelbindung der Seitenkette konjugierte Lage besteht. Daß für Iron das gleiche zutrifft, wird durch die Erhöhungen der Dichte und der Brechung beim Übergang der α - in die β -Form bestätigt, die in derselben Größenordnung liegen wie bei den Jononen und *n*-Methyljononen; sie sind zugleich eine weitere Bestätigung dafür, daß der Hauptbestandteil des natürlichen Irons, entsprechend den Befunden L. Ruzickas und seiner Mitarbeiter, als α -Form vorliegt.

Ein mit Schwefelsäure hergestelltes, über das Semicarbazon vom Schmp. 166—167° gereinigtes β -Iron besaß die folgenden Daten: Sdp.₂ 97—98°; d_4^{19} 0.9472; $n_D^{25} = 1.5160$; α_D : + 48.7°; ER_D ⁷⁾ = + 2.45. Reines, aus dem Phenylsemicarbazon regeneriertes α -Iron hat nach der Literatur¹⁾: Sdp._{0.5} 89°; d_4^{21} 0.9353; $n_D^{25} = 1.5001$; α_D : + 60°; $ER_D = + 1.06$.

Um die Möglichkeit einer weitergehenden Veränderung des Irons neben der α - β -Umlagerung, wie etwa einer Umwandlung des Siebenringes in einen Sechsring, auszuschalten, wurden die β -Irone katalytisch hydriert. Die Semicarbazone der erhaltenen Tetrahydroderivate stimmten

⁶⁾ F. Tiemann, B. 31, 879 [1898].

⁷⁾ ER_D = Exaltation der Molrefraktion.

mit den auf dieselbe Weise aus natürlichem Iron gewonnenen Tetrahydroiron-Semicarbazonen¹⁾ in den Schmelzpunkten und den Krystallformen (aus Methanol flache, langgestreckte Prismen, aus Chloroform nahezu quadratische Täfelchen) überein.

Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon eines Tetrahydroirons aus mit Schwefelsäure dargestelltem β -Iron schmolz um 2° tiefer als das aus nicht umgelagertem Iron erhaltene Präparat²⁾. Gemische beider ergaben jedoch keine Schmp.-Erniedrigung, was ebenfalls für die Strukturidentität des α - und β -Irons spricht.

Völlige Übereinstimmung in den Daten der obigen Derivate kann nicht gefordert werden. Es ist zunächst unsicher, ob α - und β -Iron selbst und damit die aus beiden gewonnenen Tetrahydroirone die gleiche *cis*- oder *trans*-Konfiguration besitzen, obwohl eine Gleichrichtung im Sinne der *cis-trans*-Isomerie durch die gleichartige Hydrierung möglich erscheint. (Vergl. hierzu den auf die hydrierten Jonone bezügl. Hinweis von Naves und Bachmann⁴⁾.) Vor allem aber waren solche Abweichungen nach den besonderen, recht interessanten Asymmetrieverhältnissen bei den Irenen und Tetrahydroironen zu erwarten.

Die Siebenring-Formel des α -Irons enthält, wie auch schon die alte Sechsring-Formel Tiemanns, 2 asymmetrische Kohlenstoffatome, von denen das eine $-(\overset{\bullet}{C}^1)-$ eine Methylgruppe, das andere $-(\overset{\bullet}{C}^2)-$ die Ketonseitenkette trägt. Für α -Iron wurden sehr verschiedene Drehungswerte angegeben. Ob eins der bisher untersuchten Präparate als optisch einheitlich angesprochen werden kann, ist fraglich; fast alle oder alle sind Gemische, die mehrere der 4 denkbaren Formen ($d^1, d^2, l^1, l^2, d^1, l^2, l^1, d^2$) enthalten, Gemische von Bestandteilen also, deren Derivate z. Tl. in Löslichkeit und Schmelzpunkt verschieden sein werden. Fraglos ist dies eine Ursache für das uneinheitliche Verhalten der α -Ironderivate, neben der wahrscheinlichen *cis-trans*-Isomerie.

Auch im Sinne der optischen Isomerie bedeutet nun der Übergang von α - in β -Iron eine Vereinheitlichung, da die Doppelbindung an $\overset{\bullet}{C}^2$ wandert und dessen Asymmetrie aufhebt. Rechtsdrehendes reines β -Iron kann somit nur noch *d*- β -Iron und *d, l*- β -Iron enthalten. (Eine geringe Schmp.-Differenz, die bei den aus Alkali- β -Iron und aus Säure- β -Iron dargestellten Thiosemicarbazonen auftrat, dürfte durch das unterschiedliche Mengenverhältnis von racemischem und aktivem Keton hinreichend erklärt sein.) Es ist zu hoffen, daß das neue, gegenüber der α -Form in zweifacher Hinsicht vereinheitlichte β -Iron sich als ein geeignetes Versuchsmaterial für die weitere Klärung des Ironproblems erweisen wird.

Stark rechtsdrehendes β -Iron erhielt ich bei 20—30 Min. dauernder Behandlung von natürlichem Iron mit kalter Schwefelsäure. 2-stdige. Einwirkung der Säure verursachte mäßige Abnahme der Rechtsdrehung; die Brechung blieb unverändert, die α - β -Umlagerung war also nach 1/2 Stde. bereits beendet.

Bei der Umlagerung mittels Lauge, die Präparate von etwas niedrigerem n_D lieferte, erhielt ich zunächst bei 20° ein Produkt von stark verminderter Rechtsdrehung. Verlängerte oder bei höherer Temperatur durchgeführte Laugebehandlung führte nicht, wie erwartet, zu *racem.* β -Iron, sondern die Rechtsdrehung ging allmählich in starke Linksdrehung (bis zu α_D : —77°) über.

Nun ist an der Formel I des α -Irons nach den Arbeiten L. Ruzickas und seiner Mitarbeiter, an der Formel II des β -Irons nach der Art seiner Herstellung aus α -Iron*)⁸⁾ kaum ein Zweifel möglich, so daß mit dem Vorhandensein eines zweiten aktiven C-Atoms im intakten Molekül des

β -Irons nicht zu rechnen ist. Die Voraussetzungen für eine asymmetrische Umlagerung, die das Zustandekommen der Linksdrehung erklären könnte, sind hier also nicht gegeben. Dagegen könnte sich sehr wohl eine solche Umlagerung in dem Anteil des Irons abspielen, der jeweils als α -Form vorliegt. Da bei dem Gleichgewichtszustand, der sich unter dem Einfluß des Alkalis hier wohl ebenso wie beim Jonon und n -Methyljonon*) einstellt, dauernd α - in β - und β - in α -Form übergeht, wäre schließlich auch die Bildung von optisch veränderten β -Iron begreiflich.

Es gelang mir indessen bisher nicht, aus den mit Lauge erhaltenen Reaktionsprodukten einheitliche krystallisierte Derivate linksdrehender Irone zu isolieren. Das daraus zuerst gewonnene Semicarbazon ergab nach Umkrystallisation bis zur Schmp.-Konstanz bei der Spaltung (+)- β -Iron ($\alpha_D: +33.4^\circ$, $n_D^{25} = 1.5160$). Das aus den Mutterlaugen regenerierte Ketongemisch wurde zwecks Vereinheitlichung im Sinne der α - β -Isomerie mit Schwefelsäure behandelt und ergab danach eine weitere Menge β -Ironsemicarbazon vom Schmp. $166\text{--}167^\circ$, aus dem wiederum (+)- β -Iron ($\alpha_D: +44.4^\circ$, $n_D^{25} = 1.5159$) erhalten wurde. Erst die aus den Mutterlaugen dieser Fraktion gewonnenen, nicht mehr einheitlichen Anteile lieferten bei der Spaltung linksdrehende Öle.

Die katalytische Hydrierung der mittels Lauge und der mittels Säure dargestellten β -Irone mit Pd ergab im wesentlichen (+)-Tetrahydroiron ($\alpha_D: +13^\circ$ bzw. $+26^\circ$). Bei dieser Hydrierung wird die Asymmetrie des C^2 wiederhergestellt. Auch in diesem Falle ist also die Möglichkeit einer asymmetrischen Umlagerung in Betracht zu ziehen. Zweifellos führt einerseits die Hydrierung der optisch verschiedenen β -Irone, die unter Neubildung eines asymmetrischen C verläuft, andererseits die Hydrierung des bereits 2 aktive C enthaltenden α -Irons zu verschiedenen Gemischen von Diastereomeren, wodurch die beobachteten Unterschiede im Schmp. bzw. Misch-Schmp. der Derivate ihre Erklärung finden.

Die auf das beschriebene linksdrehende Umlagerungsprodukt, das möglicherweise außer Iron noch andere Ketone enthält, und die auf Tetrahydroiron bezügl. Angaben bedürfen der Nachprüfung an Hand möglichst isomerenfreier, über krystallisierte Derivate gewonnener Stoffe und größerer Mengen Ausgangsmaterials, als mir bisher zur Verfügung standen; sie sind daher als vorläufige Mitteilungen aufzufassen.

Über die Riechstoffeigenschaften der besprochenen Verbindungen wird in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

(+)- α -Iron: Ein mehr als 30 Jahre altes, über das Semicarbazon gereinigtes Iron aus Iriswurzelöl wurde fraktioniert. Rückstand etwa 5%. Hauptfraktion 80%, Sdp._{4.2} $118\text{--}125^\circ$, $n_D^{25} = 1.4982$, $\alpha_D: +52^\circ$.

Ein ungefähr ebenso altes, über die Phenylhydrazinsulfonsäureverbindung dargestelltes Präparat ergab 2–3% Rückstand und 76% Hauptfraktion, Sdp._{3.9} $109\text{--}114^\circ$, $n_D^{25} = 1.5020$, $\alpha_D: +46^\circ$ bis $+47^\circ$. Das zweite Präparat enthält, nach n_D zu schließen, etwa 21% β -Iron, das wohl bei der Darstellung des ersten Präparates in den Mutterlaugen des Semicarbazons verblieben ist. Hypojoditprobe⁵⁾ positiv.

⁵⁾ H. Köster, Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 252 [1935].

(+)-Tetrahydroiron⁹⁾ (aus Iron, $\alpha_D : + 46.2^{\circ}$: $n_D^{25} = 1.4741$, $\alpha_D : + 30.8^{\circ}$. Semicarbazon¹⁾: Schmp. 203° ; flache Prismen aus Methanol, nahezu quadratische Täfelchen aus Chloroform. 2,4-Dinitrophenylhydrazon¹⁾: Schmp. $112-114^{\circ}$.

H₂SO₄-(+)- β -Iron: Iron ($n_D^{25} = 1.5020$, $\alpha_D : + 46.2^{\circ}$) wurde nach dem für die Herstellung von β -Jonon aus Pseudojonon üblichen Verfahren mit kalter Schwefelsäure behandelt. Aufarbeitung nach insgesamt 30 Min. Versuchsdauer ergab 78% β -Iron, das (nach $n_D^{25} = 1.4982$ für α - und $n_D^{25} = 1.5160$ für β -Iron) nur noch etwa 5% α -Form enthält. Sdp. $_{4.2} 116-118^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.5152$, $\alpha_D : + 50.7^{\circ}$. Hypojoditprobe positiv.

(Gleiche, jedoch 2 Stdn. fortgesetzte H₂SO₄-Behandlung führte zu einem β -Iron mit den folgenden Konstanten: Sdp. $_{4.6} 118-119^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.5153$, $\alpha_D : + 35.7^{\circ}$. (Bei dieser und allen folgenden Angaben ist α_D der doppelte Wert des mit dem 50-mm-Rohr ermittelten Drehungswinkels.)

Semicarbazon: 15 g des durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Schwefelsäurebehandlung dargestellten Öls ergaben 18 g rohes Semicarbazon, Schmp. 163° , das nach 1- und 3-maligem Umkrystallisieren aus wäbr. Methanol bei 166° bis 167° schmolz. Ausb. 13.3 g = 70% d. Theorie. Die Spaltung des bis zur Schmp.-Konstanz umkrystallisierten Semicarbazons mit überschüss. Phthalsäureanhydrid im Dampfstrom ergab in fast quantitativer Ausbeute reines β -Iron vom Sdp. $_{2} 97-98^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.5160$, $\alpha_D : + 48.7^{\circ}$, $d_4^{25} 0.9472$; $R_D(C_{14}H_{22}O, 2 \bar{F})$ ber. 63.73, gef. 66.18; Exaltation $ER_D = + 2.45$.

Das Thiosemicarbazon, dargestellt durch 2-stdg. Kochen der Komponenten in wäbr. Alkohol, krystallisierte in 6-eckigen Täfelchen und schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Methanol konstant bei $164-165^{\circ}$. Fortgesetztes Kochen der Mutterlauge ergab eine weitere Menge der gleichen Verbindung.

C₁₅H₂₅N₃S. Ber. C 64.47, H 9.02, N 15.04. Gef. C 64.75, H 8.82, N 15.60.

4-Phenyl-semicarbazon: Schmp. 163° (aus absol. Alkohol).

(+)-Tetrahydroiron aus H₂SO₄- β -Iron: (+)- β -Iron ($\alpha_D : + 50.7^{\circ}$) nahm bei der Hydrierung in Eisessig mit Pd-Mohr als Katalysator nicht ganz 2 Mol. H₂ auf⁸⁾. Aufarbeitung mit Wasser, Äther und Sodälösung und Rektifikation ergaben rohes Tetrahydroiron, Sdp. $_{4.8} 122-125^{\circ}$, $n_D^{25} = 1.4735$, $\alpha_D : + 26.4^{\circ}$.

(Die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel bei der Hydrierung erscheint unbedenklich, da die Eisessiglösung von H₂SO₄- und von Alkali- β -Iron sowie deren Hydrierungsprodukte nach mehrstdg. Aufbewahren bei Zimmertemp. keine Änderung von α erkennen ließen. $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einer Eisessiglösung von rohem Alkali-Iron auf 95° im Einschlußrohr verminderte die Linksdrehung der Lösung von -6° auf -5° .)

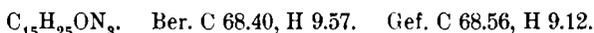
Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. mit dem weiter oben beschriebenen Tetrahydroiron-semicarbazon 203° ; Krystallformen wie oben.

C₁₅H₂₉ON₃. Ber. C 67.37, H 10.93, N 15.72. Gef. C 67.12, H 10.85; N 15.91.

⁹⁾ Die mit Pd-Mohr in Eisessig ausgeführte Hydrierung kam meist etwas vor der Aufnahme der vollen für 2 Mol. H₂ ber. Menge zum Stillstand.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 110—112° (aus Methanol). Misch-Schmp. mit dem Präparat aus natürl. Iron 112—114°.

Alkali- β -Iron: a) Darstellung bei gewöhnl. Temperatur: α -Iron (α_D : + 52°) wurde in 4 Gew.-Tln. einer 8.5-proz. Lösung von KOH in 84-proz. Alkohol gelöst. Nach 2-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemp. wurde die bräunliche Lösung in eine Mischung von Eiswasser und überschüss. Eisessig gegossen. Die übliche Aufarbeitung mit Sodalösung, Äther und Wasser ergab 76% eines Öles vom Sdp.₄ 111—118°, n_D^{25} = 1.5092, α_D : + 4°. Semicarbazon: Lange, dünne Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. mit H₂SO₄- β -Iron-semicarbazon 166—167°, nach 2- und 4-maligem Umkrystallisieren aus Methanol.



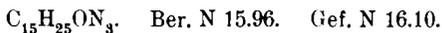
Die 3 Tage fortgesetzte, sonst gleiche Laugebehandlung einer anderen Ironprobe (α_D : + 46.2°, n_D^{25} = 1.5020, s. o.) führte zu einem linksdrehenden Produkt von Sdp._{4,3} 116—121°, n_D^{25} = 1.5092, α_D : — 45.2°. Ausb. 70%.

2 Tage bei Zimmertemp. in einer Lösung von Na-Alkoholat aufbewahrtes Iron (α_D : + 52°) war zu etwa 40% verharzt. Das wiedergewonnene Öl siedete bei 112—118°/3.8 mm und zeigte n_D^{25} = 1.5075, α_D : — 70°.

b) Darstellung durch Kochen mit Alkali: Iron (α_D : + 46.2°) wurde mit einer 0.86-proz. Lösung von KOH in 80-proz. Alkohol 10 Stdn. rückfließend gekocht. Um die Verharzung hintanzuhalten, wurde die verd. Lauge in großem Überschuß (60 Gew.-Tle.) angewandt. Zur Aufarbeitung wurde abgekühlt, dann mit Eisessig neutralisiert. Absieden des Alkohols im Vak., Aufnehmen mit Äther und Wasser und Fraktionieren ergab ein Öl von n_D^{25} = 1.5079, α_D : — 71° bis — 77°. Ausb. 63%. (Nach 5-stdg. Kochen: α_D : — 66°.)

Thiosemicarbazon: Schmp. 162—163°. Misch-Schmp. mit H₂SO₄- β -Iron-thiosemicarbazon 163—164°.

Semicarbazone: 11 g Öl (α_D : — 71°) wurden mit Semicarbazid behandelt. Ausb. an bis zur Schmp.-Konstanz umkryst. Semicarbazon (Schmp. und Misch-Schmp. mit Schwefelsäure- β -Iron-semicarbazon 166° bis 167°) 2.5 g.



Zur Darstellung von reinem Alkali- β -Iron wurden die 2.5 g mit überschüss. Phthalsäureanhydrid im Dampfstrom gespalten. Ausb. 1.9 g, Sdp._{1.5} 98—99°, n_D^{25} = 1.5160, α_D : + 33.4°.

Die Mutterlauge ergaben nach Abdestillieren im Vak. und Spaltung mit Phthalsäureanhydrid 8.5 g Öl (Sdp._{1.7} 94—98°, n_D^{25} = 1.5059, α_D : — 108°), von denen 7.9 g zwecks Vereinheitlichung im Sinne der α - β -Isomerie mit kalter Schwefelsäure behandelt wurden. Ausb. 7.1 g, Sdp._{2.5} 101—105°, n_D^{25} = 1.5099, α_D : — 64°. Hieraus wurden 7.3 g rohes Semicarbazon, Schmp. 140—150°, nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Essigester 3.0 g Semicarbazon, Schmp. 165—166°, erhalten. Diese 3 g ergaben bei neuerlicher Spaltung weitere 2.3 g (+)- β -Iron vom Sdp._{3.1} 106—110°, n_D^{25} = 1.5159, α_D : + 44.4°. Eine zweite, durch Abdampfen der 3 Essigesterlösungen und 3-maliges Umkrystallisieren des Rückstandes aus Methanol erhaltene Krystallfraktion (1.8 g, Schmp. etwa 140—160°) lieferte bei der

Spaltung 1.4 g eines Öls (Sdp.₃ 116—118.5°, $n_D^{25} = 1.5060$, $\alpha_D : -171^\circ$). Die restlichen Mutterlaugen hinterließen beim Abdampfen amorphe Rückstände, aus denen sich bei der Spaltung noch 3.1 g Öl (Sdp.₂ 100—104°, $n_D^{25} = 1.5059$, $\alpha_D : -100^\circ$) gewinnen ließen.

Gesamtausb. an aus den Semicarbazonen regenerierten Ölen gegen 85%.

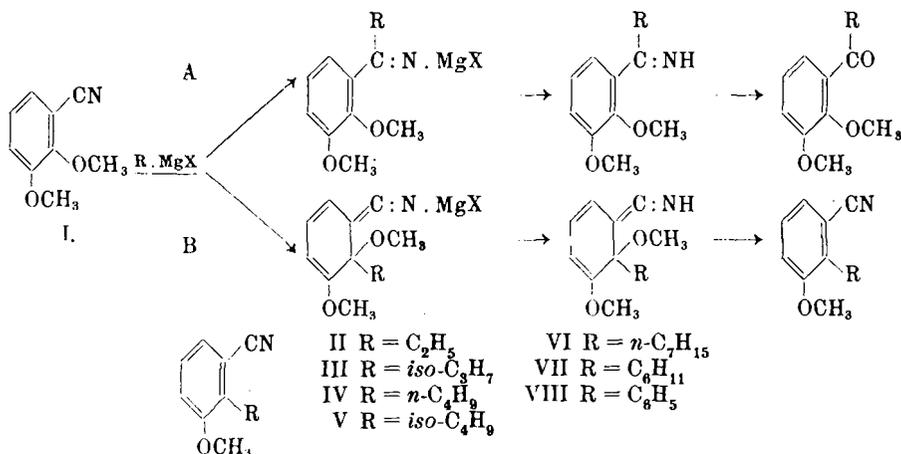
Tetrahydroiron aus Alkali- β -Iron: Das beim Kochen von natürl. Iron mit Lauge erhaltene Reaktionsprodukt ($\alpha_D : -77^\circ$) nahm bei 8-stdg. Behandlung mit H_2 und Pd in Eisessig etwa 2 Mol. H_2 auf; die Eigenschaften des erhaltenen Hydrierungsproduktes waren Sdp._{4,2} 113° bis 116°, $\alpha_D : +12.8^\circ$, $n_D^{25} = 1.4721$. Semicarbazon: Schmp. und Misch-Schmp. mit Tetrahydroiron-semicarbazon aus natürl. Iron 203°.

104. Hermann Richtzenhain und Peter Nippus: Substitutionsreaktionen mit metallorganischen Verbindungen, II. Mittel.: Über die Darstellung 2-substituierter 3-Methoxy-benzonitrile.

[Aus d. Chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 17. Juli 1944.)

Vor kurzem berichtete der eine von uns¹⁾, daß bei der Umsetzung von 2.3-Dimethoxy-benzonitril (I) mit Äthylmagnesiumhalogenid unter den üblichen Bedingungen einer Grignard-Reaktion 2-Äthyl-3-methoxy-benzonitril (II) entsteht. Mit Methylmagnesiumhalogenid entsteht dagegen nur das normalerweise zu erwartende Keton (2.3-Dimethoxy-acetophenon)²⁾. Es scheint also von der Natur der Grignard-Verbindung abzuhängen, ob aus dem 2.3-Dimethoxy-benzonitril nach der normalen Reaktion A über die Stufe des Ketimins ein Keton entsteht, oder ob sich nach der Reaktion B über ein in der I. Mittel. hypothetisch angenommenes Ketenimin ein Nitril bildet, in welchem die 2-ständige Methoxygruppe durch den Rest der Grignard-Verbindung ersetzt ist.



¹⁾ I. Mittel.: B. 77, 1 [1944].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1936, 346.