

Les spectres d'absorption ont été étudiés avec la collaboration technique de *Pierre Ardizio*, à l'aide d'un spectrophotomètre de *Beckman*.

RÉSUMÉ.

Les p-bromo-phénylhydrazones de la *d*-cis(2,6), α -irone, de la *dl*-néo- α -irone et de la cis(2,6), γ -irone ont été préparées et leurs points de fusion ont été déterminés. Il est difficile d'interpréter la nature des mélanges d'irones isomères d'après les points de fusion des mélanges des p-bromo-phénylhydrazones correspondants.

Laboratoires de recherches de
L. Givaudan & Cie, S.A., Vernier-Genève.

82. Hexahydro-julolidine

von **M. Protiva** und **V. Prelog**.

(10. II. 48.)

Vor kurzem haben *V. Boekelheide* und *G. P. Quinn*¹⁾ über ein Hexahydro-julolidin berichtet, welches sie durch Hydrierung von Julolidin²⁾ (II) mit *Raney*-Nickel in Alkohol bei 200° unter Druck hergestellt haben.

Wir haben vor einiger Zeit das Julolidin ebenfalls katalytisch hydriert, erhielten jedoch dabei Produkte, welche andere Eigenschaften besitzen als das Hexahydro-julolidin der amerikanischen Autoren. Diese beschreiben das Hexahydro-julolidin als eine ölige Base, welche ein amorphes Pikrat (Smp. 165–167°) gibt. Wir erhielten bei der Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig unter Zugabe von Bromwasserstoffsäure bei 60° und gewöhnlichem Druck ein Hydrierungsprodukt, welches ein uneinheitliches, krystallines Pikrat lieferte. Aus diesem konnten durch systematische fraktionierte Krystallisation zwei isomere Hexahydro-julolidin-pikrate A und B mit dem Smp. 186–187° bzw. 223–224° isoliert werden.

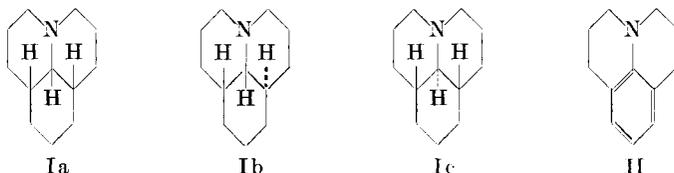
Das Hexahydro-julolidin A, welches sich unter den erwähnten Bedingungen als Hauptprodukt bildete, entstand auch als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Julolidin mit *Raney*-Nickel in Feinsprit bei 160° und 100 Atm.

¹⁾ Am. Soc. **70**, 2830 (1948).

²⁾ *D. B. Glass* und *A. Weissberger*, Org. Syntheses **26**, 40 (1946).

Die beiden erhaltenen Isomeren A und B stellen offenbar zwei von den drei theoretisch möglichen diastereomeren Formen des Hexahydro-julolidins (cis-cis, Ia; cis-trans, Ib; und trans-trans, Ic) dar.

Der eine von uns (*M. P.*) dankt den *Vereinigten Pharmazeutischen Werken*, Praha, für ein Stipendium.



Experimenteller Teil¹⁾.

Hydrierung des Julolidins.

a) mit Platinoxid-Katalysator.

10,0 g Julolidin (Sdp._{0,5 mm} 94–96°) wurden in 100 cm³ Eisessig mit einem Katalysator aus 0,98 g vorhydriertem Platinoxid unter Zusatz von 5,0 g 66-proz. Bromwasserstoffsäure hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach 7 Stunden beendet (Wasserstoffverbrauch berechnet 3,89 l (0°, 760 mm), gefunden 4,02 l). Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand lieferte nach der üblichen Aufarbeitung 9,6 g einer öligen Base vom Sdp._{13 mm} 115–125°.

Diese wurden in das Pikrat-Gemisch übergeführt (21,8 g), aus welchem sich durch systematische fraktionierte Krystallisation aus Alkohol 7,99 g reines Hexahydro-julolidin-pikrat A und 1,72 g reines Hexahydro-julolidin-pikrat B abtrennen liessen. Der Rest bildete ein schwer trennbares Gemisch.

b) mit *Raney*-Nickel.

1,0 g Julolidin wurde in 5 cm³ Feinsprit mit 1 g *Raney*-Nickel bei 160° und ungefähr 100 Atm. 7 Stunden hydriert. Aus dem Hydrierungsprodukt liessen sich nach dreimaligem Umkrystallisieren des Pikrates 0,69 g Hexahydro-julolidin-A-pikrat vom Smp. 186–187° gewinnen, welches mit dem früher erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Hexahydro-julolidin A.

Das Pikrat des Hexahydro-julolidins A krystallisiert in schönen blaugelben Prismen, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich sind; Smp. 186–187°.

4,075 mg Subst. gaben 7,928 mg CO₂ und 2,170 mg H₂O
 C₁₈H₂₄O₇N₄ Ber. C 52,93 H 5,92% Gef. C 53,09 H 5,96%

Die aus dem reinen Pikrat in Freiheit gesetzte Base wurde zweimal im Vakuum destilliert. Sie bildete ein „moderig“ riechendes Öl vom Sdp._{19 mm} 124° (*Hickman*-Kolben).

$d_4^{20} = 0,9606$; $n_D^{20} = 1,50088$; $n_D^{20} = 1,50375$; $n_D^{20} = 1,51093$; $n_D^{20} = 1,51652$.

3,496 mg Subst. gaben 10,320 mg CO₂ und 3,610 mg H₂O
 C₁₂H₂₁N Ber. C 80,38 H 11,81% Gef. C 80,56 H 11,56%

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind, wenn nichts anderes vermerkt, korrigiert.

Das Pikrolonat bildete aus Alkohol gelbe Krystallkörner vom Smp. 265—266° (Zers.).

3,768 mg Subst. gaben 8,230 mg CO₂ und 2,223 mg H₂O

C₂₂H₂₉O₅N₅ Ber. C 59,58 H 6,59% Gef. C 59,61 H 6,60%

Das Styphnat schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 177°.

3,742 mg Subst. gaben 6,962 mg CO₂ und 1,934 mg H₂O

C₁₈H₂₄O₈N₄ Ber. C 50,94 H 5,70 Gef. C 50,77 H 5,78%

Das Jodmethylat krystallisierte aus Alkohol-Essigester in farblosen Krystallen vom Smp. 299—300° (nicht kor., Zers.).

3,812 mg Subst. gaben 6,790 mg CO₂ und 2,603 mg H₂O

C₁₃H₂₄NJ Ber. C 48,60 H 7,53% Gef. C 48,61 H 7,64%

Hexahydro-julolidin B.

Das Pikrat des Hexahydro-julolidins B war in Alkohol leichter löslich als sein Isomeres und krystallisierte daraus in feinen Nadeln vom Smp. 223—224°.

3,729 mg Subst. gaben 7,239 mg CO₂ und 1,988 mg H₂O

C₁₈H₂₄O₇N₄ Ber. C 52,93 H 5,92% Gef. C 52,98 H 5,97%

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

Zusammenfassung.

Das Julolidin (II) gab beim Hydrieren mit dem Platinoxid-Katalysator in Eisessig-Bromwasserstoffsäure zwei isomere Hexahydro-julolidine, A und B. Das Hexahydro-julolidin A konnte auch beim Hydrieren mit *Raney-Nickel* in Alkohol unter Druck bei 160° gewonnen werden.

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

Errata.

Helv. **32**, 184 (Abhandlung No. 26) und 191 (Abhandlung No. 27) (1949), Titel, lies „von *C. A. Grob* und *M. W. Goldberg*“ (anstatt ... *W. A. Goldberg*).