

229. Veilchenriechstoffe.

30. Mitteilung¹⁾.

Die Bestimmung der semicyclischen Methylengruppe bei Substanzen der Iron- und Jonon-Reihe

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

(20. VI. 49.)

Der Abbau des Irons mit Ozon lieferte als wichtigste Spaltstücke β, β, γ -Trimethyl-pimelinsäure (nach Behandlung des Ozonids mit Chromsäure)²⁾ und Formaldehyd³⁾. Beide Produkte leiten sich von dem im genuinen Iron vorhandenen γ -Isomeren ab, das eine semicyclische Methylengruppe enthält.

Wie in einer früheren Mitteilung⁴⁾ ausgeführt wurde, bestimmten wir den Gehalt an γ -Iron in Gemischen mit dem α - und β -Isomeren mittels der bei der Ozonolyse gebildeten Menge Formaldehyd. Da nach unserer Arbeitsweise ca. 35 % der theoretischen Menge Formol erfasst wurden, multiplizierten wir jeweils die gefundenen Werte mit dem Korrekturfaktor 100/35.

Unsere Methode, die *Y. R. Naves* als untauglich erklärte⁵⁾, erhebt nicht den Anspruch auf höchste Präzision, leistet aber bei Substanzen vom Typ der Irone und Jonone sehr gute Dienste. Der erfasste Betrag von ca. 33–35 % der theoretischen Formaldehydmenge stimmt annähernd mit demjenigen überein, welchen *G. R. Clemo* und *J. Mc. L. Macdonald*⁶⁾ z. B. bei der Ozonisation des Limonens fanden. Das Formol bildete sich bei den Versuchen dieser Autoren, wie *Naves* richtig bemerkt, erst bei der Hydrolyse des Ozonids. Dass es aber in anderen Fällen schon während der Ozonisation in Freiheit gesetzt wird und aus der Ozonidlösung mit dem Gasstrom entweicht, wurde schon von *R. Escourrou*⁷⁾ beobachtet. Bei unseren früheren Versuchen entwich fast der gesamte Formaldehyd und wurde in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen. Bei später zum Teil an den gleichen Substanzen ausgeführten Bestimmungen war in der Vorlage weniger Formaldehyd vorhanden, dafür erhielt man grössere Mengen — bis zu 50 % — bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasser. Dieses

¹⁾ 29. Mitt., Helv. **32**, 39 (1949).

²⁾ *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz* und *M. Pfeiffer*, Helv. **25**, 188 (1942).

³⁾ Dieselben, Helv. **30**, 1807 (1947).

⁴⁾ *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz* und *Ch. Tavel*, Helv. **31**, 257 (1948).

⁵⁾ Helv. **31**, 257 (1948); **32**, 1151 (1949).

⁶⁾ Soc. **1935**, 1294.

⁷⁾ Bl. [4] **43**, 1088 (1928).

verschiedene Verhalten ist vielleicht auf Unterschiede der Ozonkonzentration zurückzuführen. Die gesamte Menge des Formaldehyds, als Dimedonderivat bestimmt, betrug aber auch hier ca. 35% der Theorie.

Auch die Dextropimarsäure ergab wieder den früher schon gefundenen Wert von ca. 34%. Der Einwand *Naves*, diese Verbindung sei als Modells substanz ungeeignet, ist also nicht begründet. Wir können für unsere Versuche in der Iron- und Jonon-Reihe jedoch ebenso gut die Bestimmung des γ -Irons als Test benutzen, da wir diese Substanz, regeneriert aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179°, in reiner Form besitzen.

Damit soll nicht gesagt sein, dass andere Verbindungen mit semi-cyclischer Doppelbindung, aber stark verschiedenem Bau, nicht vielleicht andere Formaldehydwerte liefern könnten. In solchen Fällen wäre an einer für den vorliegenden Typ geeigneten Modells substanz der Korrekturfaktor zu ermitteln.

Wir haben mehrere der schon früher ausgeführten Bestimmungen nachkontrolliert und eine Reihe weiterer Substanzen der Iron- und Jonon-Reihe untersucht. Die gefundenen Werte für Formaldehyd sind die Summe der Mengen aus der Wasservorlage und von der Hydrolyse des Ozonids. Zur Ausführung der Versuche wurden jeweils 0,2 bis 0,4 g Substanz angewandt und die Bestimmungen immer unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Auf diese Weise erhielt man bei gleichen Substanzen praktisch übereinstimmende Werte. Man darf aber bei neuen Substanzen nie auf einen einzigen Versuch abstellen. Die wichtigsten unserer zu zwei verschiedenen Zeitpunkten ausgeführten Bestimmungen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Daraus ergeben sich die folgenden Resultate:

Iron-Reihe.

Dextropimarsäure und γ -Iron geben ungefähr gleiche Werte, nämlich 34 bzw. 36% als Mittel von je 2 Bestimmungen.

Die genuinen Irone 3 bis 6 geben untereinander gut übereinstimmende Werte, entsprechend einem Gehalt von 70—75% γ -Iron. Die Präparate 7 und 8 zeigen, dass eine Reinigung über die *Girard*-Verbindung unter milden Bedingungen¹⁾ keine nennenswerte Änderung des Formaldehydwertes verursacht.

Die Substanzen 9 und 10 zeigen, dass der γ -Gehalt bei Behandlung mit 40-proz. wässriger Kalilauge überhaupt nicht und bei längerer Berührung mit 2-n. Salzsäure nur wenig sinkt.

¹⁾ Das Keton wurde aus der Lösung der *Girard*-Verbindung durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach kongosauren Reaktion und halbständiges Stehenlassen in Freiheit gesetzt.

Nr.	Substanz	% HCHO	% > C=CH ₂	
1	Dextropimarsäure Smp. 211—212°	34,5 33,6	100	
2	γ -Iron aus Phenylsemicarbazon, Smp. 177—179°	35,5 36,9	100	Helv. 31 , 270 (1948) (Präparat 1)
3	Iron, aus Wurzeln mit Petroläther extrahiert	25,9	74	Helv. 31 , 271 (1948) (Präparat 2)
4	Iron, aus Wurzeln durch Destil- lation mit Wasserdampf	25,7 24,6	73 70	Helv. 31 , 271 (1948) (Präparat 3)
5	Iron, Handelsprodukt	24,1	69	Helv. 31 , 272 (1948) (Präparat 4)
6	Iron aus Phenylsemicarbazon, Smp. 155—162°	24,0	69	Helv. 31 , 272 (1948) (Präparat 5)
7	Iron, über <i>Girard</i> -Verbindung ge- reignet; Kp _{0,02} 75—76°; $\alpha_D = +42,7^\circ$	27,2	78	
8	Iron, Handelsprodukt (Nr. 5) über <i>Girard</i> -Verbindung gereignet	26,5	76	Helv. 31 , 272 (1948) (aus Präparat 4)
9	Iron, mit 40-proz. KOH behan- delt	27,9	80	
10	Iron, mit 40-proz. KOH behan- delt und girardiert	23,6 23,9	67 68	
11	Iron, isomerisiert mit Oxalsäure	18	51	Helv. 31 , 272 (1948) (Präparat 6)
12	Iron, isomerisiert mit Ameisen- säure	0	0	Helv. 31 , 273 (1948) (Präparat 4)
13	Iron, isomerisiert mit alkoholi- scher KOH	0	0	Helv. 31 , 276 (1948) (Präparat 12)
14	Irol, durch Reduktion von Iron nach <i>Meerwein-Ponndorf</i>	22,8	65	Helv. 31 , 276 (1948)
15	Irol-acetat, durch Acetylieren von Irol mit Acetanhydrid und Pyridin	14,7	42	
16	Dihydro-irol, aus Iron mit Na und Alkohol	6,3	18	
17	Dihydro-irol-acetat (aus 16)	6,2	18	
18	Dihydro- γ -jonon aus Ambra über Semicarbazon, Smp. 189—190°	32	91	Helv. 31 , 827 (1948)
19	Dihydro- γ -jononol aus Dihydro- γ - jonon mit Na und Alkohol	22,4	64	
20	α -Jonon	2,1	—	
21	β -Jonon	1,8	—	

Beim Kochen eines 70% γ -Form enthaltenden Iron-Gemisches mit konz. wässriger Oxalsäurelösung sank der Gehalt auf 50% (Präparat 11).

Erwärmen eines natürlichen Iron-Gemisches mit Ameisensäure auf 100°, wie auch Behandlung mit wässrig-alkoholischer Kalilauge bewirkt Verschwinden der γ -Form (Präparate 12 und 13).

Bei der Reduktion von Iron zu Irol mit Aluminiumalkoholat tritt keine merkliche Verlagerung der Doppelbindung ein (Präparat 14); dagegen bewirkt Reduktion mit Natrium und Alkohol zu Dihydroirol eine starke Abnahme der γ -Form bis zu 18% (Präparat 16).

Jonon-Reihe.

Dihydro- γ -jonon, aus natürlichem grauem Ambra über das Semicarbazon vom Smp. 189—190° durch Behandeln mit Phtalsäureanhydrid im Dampfstrom regeneriert, besteht nahezu quantitativ aus der γ -Form (Präparat 18).

Bei der Reduktion von Dihydro- γ -jonon¹⁾ mit Natrium und Alkohol zu Dihydro-jonol²⁾ sinkt die Menge der γ -Form auf 64% (Präparat 19).

Auch ungesättigte Substanzen ohne semicyclische Methylen-Gruppe können beim Ozonisieren kleine Mengen Formaldehyd geben (α - und β -Jonon).

Besonders hervorzuheben sind die Versuche 9 und 10. *Y. R. Naves* isolierte die neutralen Bestandteile aus „Iris concrète“ durch Entfernen der Fettsäuren mit 40-proz. Kalilauge. Ferner führt er bei der Reinigung des Irons mit *Girard*-Reagens P die Hydrolyse des wasserlöslichen Hydrazons in stark saurem Milieu durch (2-n. Salzsäure). Er glaubte, dass unter diesen Bedingungen eine starke Anreicherung der α - und β -Form auf Kosten des γ -Isomeren stattfindet. Unsere Versuche zeigen, dass diese Annahme nicht richtig ist.

Interessant ist ferner, dass wir bei allen untersuchten Sorten genuiner Irone immer ungefähr den gleichen Gehalt von 70—75% an γ -Form fanden. Präparate mit gar keinem oder wenig γ -Iron und die fast aus reiner α -Form bestanden, wie sie *Naves* beschreibt, haben wir bei keinem unserer Muster angetroffen.

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

¹⁾ Hergestellt durch Oxydation von Ambrein mit Kaliumpermanganat nach *E. Lederer, F. Marx, D. Mercier* und *G. Pérot*, *Helv.* **29**, 1354 (1946).

²⁾ Das Präparat wurde uns von den Herren *Dr. O. Jeger* und *R. Rüegg* zur Verfügung gestellt. Zur Aufarbeitung wurde die alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes in Wasser ausgegossen, angesäuert und das Dihydro-jonol in Äther aufgenommen. (Unterschied gegenüber Dihydro-irol, siehe experimenteller Teil.)

Experimenteller Teil¹⁾.**Bestimmung des Formaldehyds.**

Es folgt hier die mit geringen Abänderungen versehene, früher²⁾ mitgeteilte Arbeitsweise.

0,2–0,4 g Substanz werden in der 20fachen Menge trockenem Kohlenstofftetrachlorid bei 0° ozonisiert. Geschwindigkeit des Ozonstromes 1,6–1,8 l pro Stunde; Konzentration 8%. Die Substanz befindet sich in einem 30 cm³ fassenden Destillierkölbehen, dessen Kühlrohr rechtwinklig abgebogen ist. Dieses taucht in ein Präparatenglas mit 15 bis 20 cm³ Wasser, die zur Absorption des vom Gasstrom mitgeführten Formaldehyds dienen.

Nach beendigter Ozonisation (Prüfung mit Bromlösung oder Tetranitromethan) wird das Wasser der Vorlage mit einer alkoholischen Lösung von Dimedon versetzt und kurze Zeit erwärmt. Das Kondensationsprodukt fällt in der Hitze flockig aus. Es wird bei ca. 40–50° abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Formaldehyds in der Ozonidlösung wird der Inhalt des Destillierkölbechens mit 5–10 cm³ Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler gekocht, wobei das Entbindungsrohr des Kölbechens mit einem kleinen Kork verschlossen wird. Nach Abkühlen trennt man die Schichten im Scheidetrichter. Hierauf spült man Kühler und Kölbehen zweimal mit einigen Kubikzentimetern Wasser nach und wäscht die Kohlenstofftetrachlorid-Lösung damit. Die vereinigten wässrigen Lösungen werden zur Entfernung von suspendiertem Kohlenstofftetrachlorid einmal mit wenig Petroläther geschüttelt und dann mit Dimedon erwärmt, bis das Kondensationsprodukt vollständig ausgefallen ist. Dieses schmilzt manchmal etwas zu tief und wird nötigenfalls aus wenig Alkohol umkrystallisiert. 0,2302 g reines, aus dem Phenylsemicarbazon Smp. 177–179° durch Hydrolyse mit Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom regeneriertes γ -Iron lieferten 0,1204 g Kondensationsprodukt vom Smp. 187–188°, entsprechend 36,9% der Theorie. Ein Versuch mit 0,416 g Dextropimarsäure vom Smp. 211–212° ergab 0,1353 g Formaldehyd-Dimedon-Verbindung, entsprechend 33,6% der theoretischen Menge.

Isolierung von Iron.

Isolierung der neutralen Teile aus „Iris-concrète“. 100 g concrète (aus Iris florentina) wurden in 120 cm³ Benzol gelöst und langsam unter Rühren und Kühlen mit Wasser zu 70 g 40-proz. wässriger Kalilauge zulaufen gelassen. Man rührte noch $\frac{3}{4}$ Stunden und liess über Nacht stehen. Die abgeschiedenen Kaliumsalze waren nicht filtrierbar. Sie wurden deshalb in Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit Äther geschüttelt. Zur Trennung der entstandenen Emulsion liess man über Nacht stehen. Nach Abtrennen der Seifenlösung wurde die Ätherlösung nochmals mit wenig Kalilauge und hierauf mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Die wässrigen Lösungen extrahierte man im Apparat von *Kutscher-Stuedel* mit Äther. Die neutralen Teile wogen 16 g und wurden zweimal fraktioniert destilliert.

1) 0,05 mm, 50–75°, 1 g; 2) 0,01 mm, 70–73°, 10,7 g;

3) 0,05 mm, 73–93°, 1,7 g. Fraktion 2 zeigte: $d_4^{15} = 0,9400$; $n_D^{15} = 1,5010$; $\alpha_D = +2,3^{\circ}$.

Isolierung von Iron mit *Girard*-Reagens P. 18 g in der oben beschriebenen Weise aus Iris concrète erhaltene Neutralteile wurden mit 20 g Reagens P 1 Stunde mit 160 cm³ einer 10-proz. Lösung von Eisessig in Methanol gekocht. Nach Ausgiessen in Eiswasser, welches die zur Neutralisation der Essigsäure nötige Menge 2-n. Natronlauge enthält, wurden die nichtketonischen Teile mit Äther ausgeschüttelt. Hierauf versetzte man die wässrige Lösung mit so viel konz. Salzsäure, dass eine 2-n. Lösung entstand und liess 2 Stunden stehen. Extrahieren mit Äther, Waschen mit Sodalösung und Wasser lieferte 14 g ketonische Teile; zweimalige fraktionierte Destillation ergab 7,8 g vom Sdp. 78–80° (0,06 mm). $d_4^{20} = 0,9367$; $n_D^{20} = 1,5016$; $\alpha_D = +42,9^{\circ}$.

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

²⁾ *L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und Ch. Tavel, Helv. 31, 270 (1948).*

Dihydro-irol.

In die siedende Lösung von 3,5 g Iron in 50 cm³ absolutem Alkohol wurden 3,5 g Natrium eingetragen. Nachdem die Hauptreaktion vorbei war, wurden zur vollständigen Lösung des Natriums noch 20 cm³ absoluter Alkohol zugegeben. Nach Versetzen mit 20 cm³ Wasser destillierte man den Alkohol im partiellen Vakuum ab, nahm das Dihydro-irol in Äther auf und wusch mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Die Destillation lieferte folgende Fraktionen: (12 mm) 135—137°, 0,3 g; 137—139°, 1,7 g; 139—141°, 0,9 g.

Acetylierung. Das Gemisch von 1,3 g Dihydro-irol, 1,3 g Acetanhydrid und 1 g Pyridin wurde 2 Tage stehengelassen und dann 1 Stunde auf 50—60° erwärmt. Nach Versetzen mit Wasser wurde das Öl in Äther aufgenommen, mit Salzsäure, Wasser und Soda-lösung gewaschen. Bei der Destillation erhielt man 1 g Destillat vom Sdp. 141—143° (12 mm).

Zusammenfassung.

Die schon früher von uns beschriebene Methode zur Bestimmung der semicyclischen Methylengruppe im Iron und verwandten Substanzen mittels der beim Ozonisieren gebildeten Menge Formaldehyd liefert brauchbare Werte.

Die von uns untersuchten Muster genuiner Irone enthielten alle 70—75% des γ -Isomeren.

Es wird der Einfluss organischer und anorganischer Säuren sowie von wässrigem und wässrig-alkoholischem Alkali auf den Gehalt an γ -Form an einer Reihe von Substanzen aus der Iron und Jonon-Reihe untersucht.

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

230. Veilchenriechstoffe.

31. Mitteilung¹).

Weitere Versuche mit natürlichem Iron

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

(20. VI. 49.)

A) γ -Iron.

Wie wir schon mehrmals erwähnten²), bestanden alle von uns untersuchten Muster des natürlichen Iriswurzelketons aus ca. 75% γ -Iron und ca. 25% α -Iron. Die γ -Form lässt sich als Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—179° abtrennen. Dazu ist oftmaliges Umkrystallisieren nötig und das Verfahren deshalb verlustreich.

Das freie γ -Iron, welches durch Hydrolyse des Phenylsemicarbazons erhalten wird, haben wir ebenfalls schon früher beschrieben³).

¹) 30. Mitteilung, Helv. **32**, 1739 (1949).

²) Helv. **31**, 257 (1948); **32**, 1739 (1949).

³) Helv. **16**, 1152 (1933); vgl. **31**, 257 (1948), dort als Präparat 1 bezeichnet.