

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.

Ein seither auf gleiche Weise in noch grösserer Reinheit hergestelltes Präparat zeigt: $\alpha_D = +8^\circ$; $d_4^{20} = 0,9368$; $n_D^{20} = 1,5006$; $EM_D = +1,0^1$). Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei $130\text{--}131^\circ$ ²⁾.

Das Dihydroketon gewannen wir indirekt. Natürliches, aus dem Gemisch der γ - und α -Form bestehendes Iron wurde mit Natrium und Alkohol zu Dihydro-iron reduziert und letzteres mit Chromsäure zu Dihydro-iron oxydiert. Dieses lieferte ein Semicarbazon, von dem ein geringer Anteil kristallisierte und bei $199\text{--}200^\circ$ schmolz, während die Hauptmenge amorph blieb. Aus dem Präparat vom Smp. 199 bis 200° wurde ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. $108\text{--}109^\circ$ erhalten. Es lagen hier wahrscheinlich die Derivate des Dihydro- γ -irons vor³⁾. Das Gemisch der tieferschmelzenden Semicarbazone des Dihydro- α -irons und Dihydro- β -irons⁴⁾ blieb im amorphen Anteil.

B) α -Iron.

Y. R. Naves gibt an, aus seinen ersten Irisölmustern reines α -Iron isoliert zu haben. Er erhielt in 90-proz. Ausbeute ein Phenylsemicarbazon vom konstanten und scharfen Smp. $162\text{--}163^\circ$ ⁵⁾. Erst später untersuchte Proben enthielten auch γ -Iron⁶⁾. Wir haben gezeigt⁷⁾, dass weder Behandlung mit wässrigem Alkali, noch längerer Kontakt mit 2-n. Salzsäure eine wesentliche Abnahme des Gehaltes an γ -Iron bewirkt. Man könnte deshalb annehmen, dass die ersten Muster *Naves*' schon im genuinen Zustand aus α -Iron bestanden hatten⁸⁾.

Auch wir erhielten aus unsern Ironmustern in der Regel Phenylsemicarbazone, deren Schmelzpunkt im Rohzustand, allerdings unscharf, bei ca. $163\text{--}166^\circ$ lagen. Beim Umkrystallisieren liessen sich diese Produkte aber in viele Fraktionen zerlegen⁹⁾. Dabei war das Resultat das gleiche, ob das Derivat durch Kochen in neutraler alkoholischer Lösung¹⁰⁾ oder unter Zusatz von Eisessig¹¹⁾ hergestellt wurde. In letzterem Fall war die Ausbeute etwas höher.

Wir haben α -Iron auf anderem Weg erhalten. Wie wir früher¹²⁾ zeigen konnten, verschwindet die γ -Form vollständig bei Behandlung

¹⁾ Wir fanden früher die Daten: $\alpha_D = +22^\circ$; $d_4^{15} = 0,939$; $n_D^{15} = 1,505$.

²⁾ *Naves*, Helv. **31**, 912 (1948), gibt den Smp. $146\text{--}146,5^\circ$ an.

³⁾ *Naves*, l.c., gibt für das Semicarbazon den Smp. $199,5\text{--}200^\circ$, für das Dinitrophenylhydrazon $109\text{--}110^\circ$ an.

⁴⁾ Die Verschiebung der Doppelbindung in die β -Stellung hatte sich zum grössten Teil durch die Behandlung mit alkoholischem Alkali vollzogen.

⁵⁾ Helv. **30**, 1612, 2222, 2233 (1947).

⁷⁾ Helv. **32**, 1739 (1949).

⁶⁾ Helv. **31**, 893 (1948).

⁸⁾ Vgl. *Naves*, Helv. **32**, 1058 (1949).

⁹⁾ Vgl. Helv. **31**, 268, Anm. 3.

¹⁰⁾ Bei allen von uns früher beschriebenen Phenylsemicarbazonen wurde die Umsetzung in neutraler Lösung ausgeführt, um unerwünschte Isomerisierung zu vermeiden.

¹¹⁾ *Naves* führt die Umsetzungen in 5-proz. alkoholischer Essigsäurelösung durch, vgl. z.B. Helv. **30**, 2230 (1947).

¹²⁾ Helv. **31**, 257 (1948).

mit Ameisensäure oder alkoholischen Alkalien. Dabei bildet sich aber immer gleichzeitig auch β -Iron, das besonders abgetrennt werden muss. Wir haben ein solches Verfahren ausgearbeitet und auf diese Weise ein d - α -Iron sowie ein l - α -Iron — wenn auch in schlechter Ausbeute — hergestellt¹⁾.

d - α -Iron. Bei der Isomerisierung des natürlichen Irongemisches mit 100-proz. Ameisensäure entstand ein Ketongemisch, das aus ca. 80% α - und 20% β -Iron besteht²⁾. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation wurde vorerst die tiefersiedende α -Form angereichert. Der Gehalt an β -Iron sank dabei auf ca. 12%. Das Keton wurde darauf ins Phenylsemicarbazon umgewandelt und dieses umkrystallisiert, wobei ein konstant bei 153—154° schmelzender Teil und einige Fraktionen mit tieferen Schmelzpunkten erhalten wurden. Die oberhalb 151° schmelzenden, lichtbeständigen³⁾ Anteile unterwarf man in Gegenwart von Phtalsäureanhydrid der Hydrolyse im Wasserdampfstrom. Das nach der UV.-Absorptionskurve noch ca. 5% β -Iron⁴⁾ enthaltende Keton zeigte: $\alpha_D = +114^\circ$; $d_4^{20} = 0,9358$; $n_D^{20} = 1,5013$; $EM_D = +1,26$. Das Produkt war sterisch nicht einheitlich, denn es konnte kein konstant schmelzendes 2,4-Dinitrophenylhydrazon gewonnen werden.

Durch Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von *Raney*-Nickel wurde das Dihydroderivat hergestellt. Aus dem daraus gewonnenen Semicarbazon liess sich ein schwerlöslicher Anteil vom Smp. 171—172°⁵⁾ in reiner Form abtrennen. Ein tieferschmelzendes Isomeres vom Smp. 147—149° schien dagegen nicht ganz einheitlich zu sein und eine gewisse Menge des schwerer löslichen Präparates zu enthalten. Das dem hochschmelzenden Semicarbazon entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte den Smp. 128,5—129°⁶⁾.

l - α -Iron. Durch Isomerisieren von natürlichem Iron mit alkoholischem Alkali erhält man ein Gemisch von d - β -Iron und l - α -Iron⁷⁾. Das erstere wurde durch das krystallisierte Semicarbazon abgetrennt. Die amorphen Semicarbazonanteile ergaben bei der Hydrolyse mittels Phtalsäureanhydrid ein unreines l - α -Iron⁸⁾. Dieses wurde ins Phenylsemicarbazon übergeführt und letzteres bis zum Smp. 164—165° um-

¹⁾ Vgl. *L. Ruzicka*, *Industrie de la Parfumerie* **3**, 374 (1948).

²⁾ Ebenda, als Präparat 7 bezeichnet.

³⁾ Phenylsemicarbazone, die grössere Mengen β -Form enthalten, färben sich am Licht schnell gelb, vgl. *Helv.* **31**, 261 (1948).

⁴⁾ In Wirklichkeit dürfte das Präparat noch weniger β -Iron enthalten. Kontrollversuche mit künstlichen Gemischen von α - und β -Jonon zeigten, dass die aus der Inflexion der UV.-Absorptionskurve bei 295 m μ ermittelten Werte für den Gehalt an β -Form bis fast um das Doppelte zu hoch ausfallen können, wenn der wahre Prozentsatz unter 5 liegt. In den Bereichen von 20% sind dagegen die Werte genauer.

⁵⁾ *Naves*, *Helv.* **31**, 1103 (1948), findet für das Semicarbazon den Smp. 172—173°.

⁶⁾ *Naves*, l. c., findet 130—131°.

⁷⁾ *Helv.* **31**, 260, 275 (1948); vgl. *H. Köster*, *B.* **77**, 559 (1945).

⁸⁾ In unserer frühern Abhandlung, *Helv.* **31**, 257 (1948), als Präparat 12 bezeichnet.

krystallisiert. Dieses lichtbeständige¹⁾ Präparat ergab bei der Hydrolyse ein Keton mit folgenden Daten: $\alpha_D = -79,5^0$; $d_4^{20} = 0,9318$; $n_D^{20} = 1,4973$; $EM_D = +1,10^2$). Nach dem UV.-Spektrum enthielt es noch ca. 10% β -Iron³⁾. Dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 164—165⁰ entspricht ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 103—104⁰.

Das Dihydroderivat ergab ein Semicarbazon vom Smp. 143,5 bis 144,5⁰. Ein höherschmelzendes Isomeres war hier nicht vorhanden. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon zeigte den Smp. 114,5—115⁰.

C) β -Iron.

In einer frühern Mitteilung beschrieben wir die Darstellung von d - β -Iron aus natürlichem Iriswurzelketon durch Isomerisieren mit alkoholischer Kalilauge⁴⁾. In besserer Ausbeute erhält man das Produkt unter Verwendung von konz. Schwefelsäure⁵⁾. Das so dargestellte und über das Semicarbazon vom Smp. 166—167⁰ gereinigte Keton zeigte, mit Ausnahme des Drehvermögens, ungefähr die gleichen Daten wie das frühere Präparat: $\alpha_D = +11,3^0$; $d_4^{20} = 0,9444$; $n_D^{20} = 1,5178$; $EM_D = +2,34$. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 131—132⁰.

Das Dihydroketon ergab ein Semicarbazon vom Smp. 161—162⁰ und ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 104—105⁰.

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

Experimenteller Teil⁶⁾

Isolierung von d - γ -Iron aus Iriswurzelöl.

Reinigung mit *Girard*-Reagens. 31,1 g eines Handelsirons der Firma *Roure-Bertrand, Fils*, Grasse, das ca. 20% Benzylacetat enthielt⁷⁾, wurde mit *Girard*-Reagens P durch 1stündiges Kochen in 10-proz. Eisessig-Methanollösung umgesetzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man 22,7 g Keton vom Sdp. 85—88⁰ (0,06 mm); $n_D = 1,5013$.

Phenylsemicarbazon in saurer Lösung. 5 g über die *Girard*-Verbindung gereinigtes Iron wurden mit 4,25 g Phenylsemicarbazid in 50 cm³ Alkohol, welcher 2,5 cm³ Eisessig enthielt, 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten konnten 7,1 g Krystalle vom Smp. 163—166⁰ gewonnen werden. Die Mutterlauge wurde unter vermindertem Druck stark eingeeengt, der Rückstand mit Chloroform ausgezogen und die Chloroformlösung der Reihe nach mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Sodalösung und nochmals Wasser gewaschen. Durch Krystallisation aus Chloroform-Methanol gewann man weitere 0,97 g Krystalle mit Schmelzpunkten zwischen 100 und 150⁰. Gesamtausbeute 8,07 g, entspricht 97,5% der Theorie.

¹⁾ Vgl. S. 1746, Anm. 3.

²⁾ In unserer frühern Mitteilung, i. c., als Präparat 13 bezeichnet. Dort wurde zur Darstellung des Ketons jedoch ein Phenylsemicarbazon vom Smp. 162—163⁰ verwendet und eine viel höhere Drehung $\alpha_D = -144,6^0$ gefunden.

³⁾ Vgl. S. 1746, Anm. 4.

⁴⁾ Helv. **31**, 257 (1948), in Anlehnung an eine Vorschrift von *H. Köster*, B. **77**, 559 (1945).

⁵⁾ *H. Köster*, i. c.

⁶⁾ Bei den Angaben der Schmelzpunkte ist die Fadenkorrektur nicht berücksichtigt.

⁷⁾ Das gleiche Produkt wurde früher, Helv. **31**, 273 (1948), zur Isomerisierung mit Ameisensäure verwendet.

Phenylsemicarbazon in neutraler Lösung. Eine Lösung von 17,5 g Iron und 1,1 Mol. Phenylsemicarbazid in 140 cm³ Alkohol wurde 2 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten erhielt man 20,2 g Krystalle vom Smp. 163—166^o und 0,9 g vom Smp. 159—162^o. Die Mutterlauge lieferte bei der oben beschriebenen Verarbeitung 4,2 g Derivat vom Smp. 150—159^o und wenig amorphe Anteile. Gesamtausbeute an kristallisiertem Produkt 25,3 g entspr. 88% der Theorie.

Phenylsemicarbazon des γ -Irons. 25 g Phenylsemicarbazon vom Smp. 163 bis 166^o wurden in warmem Chloroform gelöst und mit einem Überschuss von absolutem Alkohol versetzt. Sofort trat Auskrystallisation ein. Nach 8maliger Reinigung wurden 1,4 g Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—178^o und 2,65 g vom Smp. 176—177^o gewonnen. Ausserdem erhielt man grössere Mengen Derivat mit Schmelzpunkten zwischen 165 und 173^o. Die Hauptmenge bestand aus Fraktionen, die zwischen 140 und 162^o schmolzen. Bei Anwesenheit von viel Chloroform fiel das Derivat als körniges Pulver aus. Wurde dagegen mehr Alkohol zugesetzt, erhielt man das Phenylsemicarbazon als voluminöse, filzige Masse.

Spaltung des Phenylsemicarbazons. Das Derivat wurde mit der 3—5fachen Menge Phtalsäureanhydrid verrieben, mit Wasser übergossen und dieses zum Sieden erhitzt. Ungefähr alle 20 Minuten wurde das freigesetzte Keton durch Wasserdampfdestillation aus dem Gemisch entfernt. Die Hydrolyse dauerte 2 Tage. Das aus dem Destillat gewonnene Keton enthielt mitgerissenes Phtalsäureanhydrid. Es wurde deshalb einer zweiten Destillation mit Wasserdampf unterworfen, welche nur kurze Zeit in Anspruch nahm. Aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 177—178^o erhielt man ein γ -Iron mit folgenden Daten: $\alpha_D = +8^o$; $d_4^{20} = 0,9368$; $n_D^{20} = 1,5006$; M_D ber. für C₁₁H₂₂O $\bar{2}$ 63,73; gef. 64,73; $EM_D = +1,0$. Das aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 176—177^o regenerierte Keton zeigte: $\alpha_D = +11^o$; $d_4^{20} = 0,9372$; $n_D^{20} = 1,5022$; M_D gef. 64,98; $EM_D = +1,25$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. 180 mg Keton aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 176—177^o gaben mit 190 mg Dinitrophenylhydrazin in 4-proz. methanolischer Salzsäure ein Derivat, das schon nach $\frac{1}{2}$ Minute bei Zimmertemperatur auszukrystallisieren begann. Man erhielt 300 mg (84%) vom Smp. 122—128^o. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform-Methanol und zuletzt aus Methanol allein wurde ein orange-farbenes Derivat vom Smp. 128—129^o erhalten. Wenn man das Phenylsemicarbazon direkt mit dem Reagens umsetzt und zwecks Vermeidung einer eventuellen Isomerisierung nur gerade die theoretisch nötige Menge Salzsäure verwendete, erhielt man ein Präparat vom Smp. 130—131^o, das bei der Mischprobe mit demjenigen vom Smp. 128—129^o keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

3,742 mg Subst. gaben 8,536 mg CO₂ und 2,237 mg H₂O

2,892 mg Subst. gaben 0,373 cm³ N₂ (18^o, 722 mm)

C₂₀H₂₆O₄N₄ Ber. C 62,16 H 6,78 N 14,50%

Gef. „ 62,25 „ 6,69 „ 14,37%

Thiosemicarbazon. Dieses schmolz nach Umkrystallisieren aus Chloroform-Benzin bei 127,5—128,5^o und zeigte mit dem früheren Präparat vom Smp. 125—127^o keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dihydro- γ -iron aus Dihydro-irol.

4,85 g Dihydro-irol, welches durch Verseifen von Dihydro-irolacetat¹⁾ mit alkoholischer Kalilauge gewonnen worden war, wurden mit einer Lösung von 2,2 g Chromtrioxyd in 14 cm³ 20-proz. Schwefelsäure 1 Stunde bei 0^o und darauf $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Reaktionsprodukt lieferte bei der Trennung mit *Girard*-Reagens T 2,1 g ketonische Anteile vom Sdp. 86—88^o (0,2 mm). Diese ergaben ein Semicarbazon, von dem nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 0,3 g bei 184—185^o schmolzen. Nach weiterer, 4maliger Reinigung wurde der Smp. 199—200^o erreicht.

¹⁾ Das Dihydro-irolacetat war durch Acetylieren von Dihydro-irol, und dieses durch Reduktion von Naturiron mit Natrium und Alkohol dargestellt worden, vgl. 30. Mitt., Helv. 32, 1739 (1949).

3,688 mg Subst. gaben 9,167 mg CO₂ und 3,381 mg H₂O
 3,687 mg Subst. gaben 9,179 mg CO₂ und 3,381 mg H₂O
 C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,26%
 Gef. „ 67,83; 67,95 „ 10,26; 10,27%

Das Semicarbazon gab beim Umsetzen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid ein Derivat vom Smp. 108–109°.

Darstellung von *d*- α -Iron.

Isolierung von Iron aus „Iris concrète“. 200 g „Iris concrète“ wurden in 2 Ansätzen wie folgt verarbeitet: Man löste die Masse in Äther, wusch die Säuren mit Sodalösung und die Phenole mit verdünnter Natronlauge aus. Es wurden 38 g neutrales Rohöl erhalten, die nach 3maliger Destillation aus einem *Vigreux*-Kolben 21 g eines Produktes vom Sdp. 79–83° (0,05 mm) und $n_D^{20} = 1,4971$ lieferten.

Isomerisierung mit Ameisensäure. 22,7 g Iron, zum Teil aus „Iris concrète“, zum Teil aus den oben erhaltenen Fraktionen von Phenylsemicarbazon mit Schmelzpunkten zwischen 140 und 162° durch Hydrolyse gewonnen, wurden durch 2stündiges Erwärmen mit 70 cm³ 100-proz. Ameisensäure während 2 Stunden isomerisiert¹⁾. Nach der Aufarbeitung erhielt man 18 g destilliertes Öl und nach der Trennung mit *Girard*-Reagens P 14,65 g ketonische Anteile. Die UV.-Absorptionskurve zeigte bei 295 m μ eine Inflexion von $\log \epsilon = 3,42$, was einem Gehalt von 24% β -Iron entspricht. $n_D^{20} = 1,5059$.

Reinigung des α -Irons. Zuerst wurde das α -Iron durch 4malige, langsame fraktionierte Destillation (8 Tropfen pro Minute) aus einem *Widmer*-Kolben mit eingeschlifener Spirale angereichert. Neben β -reicheren Nachläufen erhielt man auf diese Weise 4,65 g α -ironreiches Ketongemisch. Die UV.-Absorptionskurve zeigte bei 295 m μ eine Inflexion, $\log \epsilon = 3,12$, entspricht 11,7% β -Iron. Dieses Produkt lieferte 6,62 g Phenylsemicarbazon, von dem ein Teil bei 148–149°, ein anderer Teil bei 146,5–147,5° schmolz. 1,02 g blieben amorph. Beim systematischen Umkrystallisieren wurden 3,06 g vom Schmelzpunkt über 151° erhalten. Eine reinste Fraktion zeigte den konstanten Smp. 153–154°. Die übrigen Anteile schmolzen zwischen 137 und 148°. 2,9 g des Phenylsemicarbazons vom Smp. über 151° gaben bei der Hydrolyse in Gegenwart von Phthalsäureanhydrid 1,50 g Keton der folgenden Daten: $\alpha_D = +114,1^\circ$; $d_4^{20} = 0,9358$; $n_D^{20} = 1,5013$; $M_D = 64,99$; $EM_D = +1,26$. Die UV.-Absorptionskurve besitzt bei 295 m μ eine Inflexion von $\log \epsilon = 2,75$, entspricht einem Gehalt von 5% β -Iron.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Weder aus dem Keton selbst noch durch Umsetzen des Phenylsemicarbazons mit Phenylhydrazin-hydrochlorid konnte ein einheitliches Derivat erhalten werden. Es schieden sich immer feine, rote Nadelchen neben einem gelben Pulver ab. Versuche zur fraktionierten Krystallisation aus Methanol, Essigester, Benzol-Petroläther und andern Lösungsmitteln führten nicht zum Ziel. Einige mechanisch ausgelesene Nadelchen zeigten den Smp. 129–131°; nach Umkrystallisieren stieg er auf 140–141°. Die Produkte aus den Mutterlaugen schmolzen sehr unscharf. Auch durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd konnte keine Trennung erzielt werden.

Hydrierung des *d*- α -Irons zum Dihydroderivat.

1,08 g *d*- α -Iron wurden in Gegenwart von *Raney*-Nickel (aus 0,33 g 60-proz. Legierung) in Feinspritzlösung bis zur Aufnahme von 1,1 Mol. Wasserstoff hydriert. Die Absorption nahm dann stark ab. Das Hydrierungsprodukt lieferte 1,08 g Semicarbazon vom Smp. 153,5–156,5°. Aus 0,9 g dieses Rohproduktes wurden durch Krystallisieren aus Methanol und dann aus Essigester Extremfraktionen mit folgenden Schmelzpunkten abgetrennt: 1. 171–172°, 45 mg; 2. 164–165° und 165–166°, 110 mg; 3. 148–149°, 15 mg; 4. 147–149°, 110 mg. Die Hauptmenge schmolz bei 155°. Präparat 1 und 3 wurden analysiert.

¹⁾ Vgl. unsere Vorschrift, *Helv.* **31**, 273 (1948).

Präp. 1:	3,726 mg Subst. gaben 9,273 mg CO ₂ und 3,418 mg H ₂ O
	2,465 mg Subst. gaben 0,353 cm ³ N ₂ (21°, 722 mm)
Präp. 3:	3,510 mg Subst. gaben 8,709 mg CO ₂ und 3,196 mg H ₂ O
	2,232 mg Subst. gaben 0,319 cm ³ N ₂ (20°, 724 mm)
	C ₁₅ H ₂₇ ON ₃ Ber. C 67,88 H 10,26 N 15,83%
Präp. 1	Gef. „ 67,92 „ 10,27 „ 15,80%
Präp. 3	Gef. „ 67,70 „ 10,19 „ 15,86%

Präp. 1 zeigte $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 6^{\circ}$ ($c = 2,616$ in Chloroform); Präp. 3 $[\alpha]_{\text{D}}^{22,5} = + 46^{\circ}$ ($c = 2,735$ in Chloroform).

Bei der Umwandlung des einheitlichen Semicarbazons vom Smp. 171—172° ins Dinitrophenylhydrazon wurde ein Derivat erhalten, welches nach 4maliger Umkrystallisation aus Methanol bei 128,5—129° schmolz.

3,644 mg Subst. gaben 8,258 mg CO ₂ und 2,365 mg H ₂ O
2,848 mg Subst. gaben 0,374 cm ³ N ₂ (22°, 725 mm)
C ₂₀ H ₂₈ O ₄ N ₄ Ber. C 61,83 H 7,27 N 14,42%
Gef. „ 61,84 „ 7,27 „ 14,49%

Präparat 3 gab dagegen kein homogenes 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Ein Teil war amorph. Ein Teil der Krystalle schmolz bei 95—96° (nur wenige mg), ein anderer Teil sehr unscharf zwischen 110 und 128°. Offenbar war hier noch von dem Derivat vorhanden, welches dem Semicarbazon mit hohem Schmelzpunkt entspricht.

Darstellung von *l*- α -Iron.

Isomerisierung von Naturiron mit Alkali. 20 g Iron aus „Iris concrète“ wurden nach unsern frühern Angaben¹⁾ mit alkoholisch wässriger Kallilauge isomerisiert. Man erhielt 14,5 g destilliertes Rohprodukt und nach der Trennung mit *Girard*-Reagens P 10,85 g Keton vom Sdp. 79—81° (0,09 mm).

Phenylsemicarbazon. Das α -Iron wurde, wie früher angegeben²⁾, als krystallisiertes Semicarbazon abgetrennt. Man erhielt 5,15 g Semicarbazon vom Smp. 158—160°, 2,15 g mit Schmelzpunkt zwischen 140 und 158° und 0,51 g nur teilweise krystallisierte Anteile. Alles übrige war amorph. Mit den verschiedensten Lösungsmitteln konnten keine Krystalle mehr erhalten werden. Bei der Hydrolyse dieser amorphen Semicarbazone mittels Phtalsäure wurden 3,80 g gelbes Öl vom Sdp. 76—84° (0,06 mm) gewonnen. Diese ergaben bei 2-stündigem Kochen mit Phenylsemicarbazid in alkoholischer Lösung 4,66 g Derivat vom Smp. 152,5—153,5°. Die Mutterlauge lieferten noch 0,28 g vom Smp. 135°, sowie 0,43 g amorphe Teile. Durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform-Äthanol erhielt man: 1. Smp. 164—165°, 2,36 g, farblos; 2. Smp. 150—152°, 1,19 g, schwach gelb; 3. 127—145°, 1,38 g, gelb. Präparat 1 zeigte eine UV.-Absorptionskurve mit einem Maximum bei 278 m μ , $\log \epsilon = 4,53$ und einem Nebenmaximum bei 236 m μ , $\log \epsilon = 4,21$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon. Bei der Einwirkung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid auf das Phenylsemicarbazon vom Smp. 164—165° während 15 Minuten bei 45° ($\frac{1}{3}$ überschüssige HCl) wurde ein Derivat vom Smp. 92,5—94,5° erhalten. Nach Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Smp. auf 103—104°.

3,718 mg Subst. gaben 8,469 mg CO ₂ und 2,223 mg H ₂ O
3,073 mg Subst. gaben 0,400 cm ³ N ₂ (20°, 729 mm)
C ₂₀ H ₂₆ O ₄ N ₄ Ber. C 62,16 H 6,78 N 14,50%
Gef. „ 62,16 „ 6,69 „ 14,55%

Freies Keton. Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 164—165° lieferte bei der Hydrolyse mit Phtalsäure ein Keton folgender Daten: $\alpha_{\text{D}} = - 79,5^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9318$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4973$; M_{D} gef. 64,83; $EM_{\text{D}} = + 1,10$.

¹⁾ Helv. 31, 275 (1948).

²⁾ l. c.

Hydrierung des *l*- α -Irons zum Dihydroderivat.

Aus 0,86 g *l*- α -Iron wurde durch Hydrieren mit 1,1 Mol. Wasserstoff in Gegenwart von *Raney*-Nickel und in Feinspritzlösung das Dihydroderivat hergestellt. Das Semicarbazon krystallisierte schon nach wenigen Minuten. Es wurden folgende Fraktionen gewonnen: 1. Smp. 142–143°, 0,61 g; 2. 140–141°, 0,14 g; 3. 126–129°, 0,09 g; 4. amorph 130 mg.

Durch Umkrystallisieren aus Methanol wurde ein konstant bei 143,5–144,5° schmelzendes Präparat erhalten. $[\alpha]_D^{22,5} = -28^\circ$ ($c = 1,805$ in Äthanol).

3,708 mg Subst. gaben 9,225 mg CO₂ und 3,398 mg H₂O

2,729 mg Subst. gaben 0,379 cm³ N₂ (19°, 729 mm)

C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,26 N 15,83%

Gef. „ 67,89 „ 10,25 „ 15,57%

Von der höher schmelzenden Form (171–172°) wurde keine Spur gefunden.

Das Semicarbazon vom Smp. 142–143° gab bei der Einwirkung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid in alkoholischer Lösung ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 114,5–115,5° schmolz.

3,552 mg Subst. gaben 8,020 mg CO₂ und 2,243 mg H₂O

1,641 mg Subst. gaben 0,212 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₂₀H₂₈O₄N₄ Ber. C 61,83 H 7,24 N 14,42%

Gef. „ 61,62 „ 7,06 „ 14,35%

Darstellung von *d*- β -Iron und dessen Dihydroverbindung.

d- β -Iron. Die Isomerisierung mit konz. Schwefelsäure erfolgte nach den Angaben von *H. Köster*¹⁾. Zur Verarbeitung gelangten 12 g Iron aus einem Extrakt von *Iris florentina*. Das Semicarbazon schmolz bei 166–167°. Durch Hydrolyse mit Phtalsäure im Wasserdampfstrom erhielt man 5,8 g β -Iron. Sdp. 86–87° (0,1 mm); $\alpha_D = +11,3^\circ$; $d_4^{20} = 0,9444$; $n_D^{20} = 1,5178$; M_D gef. 66,07; $EM_D = +2,34$. Das Keton lieferte ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, welches nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 131–132° schmolz.

Hydrierung. 4,3 g *d*- β -Iron wurden in Gegenwart von *Raney*-Nickel hydriert. Nach Aufnahme von 1,1 Mol. Wasserstoff hatte die Schnelligkeit der Absorption noch kaum abgenommen. Nach Aufnahme von 1,3 Mol. kam sie jedoch praktisch zum Stillstand. Das Reaktionsgemisch wurde mit *Girard*-Reagens T behandelt. Die ketonischen Anteile lieferten 0,2 g Semicarbazon vom Smp. 197–198°. Die Mischprobe mit einem Präparat aus Tetrahydro-iron vom Smp. 204–205°²⁾ ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Aus der Mutterlauge krystallisierte das Semicarbazon des Dihydro- β -Irons. Nach Umkrystallisieren aus Methanol lag der Smp. bei 161–162°. Ein etwas unreinerer Anteil von 0,6 g schmolz bei 159–160°.

3,660 mg Subst. gaben 9,091 mg CO₂ und 3,334 mg H₂O

C₁₅H₂₇ON₃ Ber. C 67,88 H 10,26% Gef. C 67,79 H 10,20%

Das entsprechende 2,4-Dinitrophenylhydrazon krystallisierte aus Methanol in Form von orange gefärbten Blättchen vom Smp. 104–105°.

3,720 mg Subst. gaben 8,414 mg CO₂ und 2,416 mg H₂O

C₂₀H₂₈O₄N₄ Ber. C 61,83 H 7,24% Gef. C 61,73 H 7,26%

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

¹⁾ B. 77, 559 (1944).

²⁾ Tetrahydro-iron aus natürlichem Iron, vgl. Helv. 30, 2168 (1947).

Zusammenfassung.

Es wird die Darstellung eines *d*- γ -Irons, eines *d*- α -Irons, eines *l*- α -Irons und eines *d*- β -Irons beschrieben.

Das Dihydroderivat des *d*- α -Irons gibt neben tieferschmelzenden Anteilen ein Semicarbazon vom Smp. 171—172°. Das Semicarbazon der Dihydroverbindung aus *l*- α -Iron schmilzt bei 143,5—144,5°. Das schon länger bekannte *d*- β -Iron gibt ein Dihydroprodukt, dessen Semicarbazon den Smp. 161—162° zeigt.

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

231. Welkstoffe und Antibiotica.

13. Mitteilung¹⁾.

Über die Konstitution des Patulins und der Desoxy-patulinsäure

von B. G. Engel, W. Brzeski und Pl. A. Plattner.

(20. VI. 49.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit²⁾ über die Konstitution des Patulins haben wir auf die Schwierigkeit hingewiesen, zwischen den Formeln I³⁾ und II zu entscheiden, ohne dort unsere Versuche zur Abklärung dieser Frage zu beschreiben. Wir möchten diese nun, zusammen mit einer kurzen Besprechung der chemischen Eigenschaften der Desoxy-patulinsäure (III)²⁾, veröffentlichen.

Das Merkmal der Formel I von *Woodward* und *Singh*³⁾ ist die freie Oxy-Gruppe, welche als Halbacetal-Hydroxyl sehr reaktionsfähig sein sollte. Wir haben versucht, diese hypothetische Gruppe durch chemische Reaktionen zu fassen, und zwar:

1. durch milde Oxydation mit Chromsäure,
2. durch Verätherung mit methylalkoholischer Schwefelsäure.

In beiden Fällen wurde das Patulin grösstenteils unverändert zurückgehalten.

Ferner haben wir die Einwirkung von Cyanwasserstoff in alkoholischer Lösung in Anwesenheit von Tripropylamin als Katalysator nach *Lapworth* und *Manske*⁴⁾ untersucht, um festzustellen, ob nach Formel II die Keto-Gruppe oder nach Formel I die potentielle Aldehyd-Gruppe eine Reaktion eingehen würde. Es trat zwar Reaktion

¹⁾ 12. Mitt., Helv. **32**, 1166 (1949).

²⁾ B. G. Engel, W. Brzeski und Pl. A. Plattner, Helv. **32**, 1166 (1949).

³⁾ R. B. Woodward und G. Singh, Am. Soc. **71**, 758 (1949).

⁴⁾ A. Lapworth und R. H. F. Manske, Soc. **1923**, 2533; **1930**, 1976.