

286. Veilchenriechstoffe.

34. Mitteilung.¹⁾

Über das Mengenverhältnis von γ - und α -Iron im Irisöl

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

(6. IX. 49.)

Wir haben zur *Bestimmung des Gehaltes von γ -Iron im natürlichen Iron* die aus dem Ozonid entstehende Menge Formaldehyd benützt²⁾. Es handelt sich dabei um eine Arbeitsmethode, die in verschiedener Form wiederholt zur Bestimmung von Methylengruppen benützt wurde, welche an einer Doppelbindung sitzen. Die Brauchbarkeit dieser Methode für unseren Fall wurde kontrolliert an Hand von Substanzen, die zu 100% (oder wenigstens nahe an 100%) eine doppelt gebundene Methylengruppe enthalten. Es ergab sich so für das natürliche Irongemisch — wie wir es aus einigen Irisextrakten des Handels sowie aus in unserem Laboratorium, aus Iriswurzeln durch Extraktion oder Destillation mit Wasserdampf, hergestelltem Irisöl bereitet hatten — übereinstimmend ein Gehalt von ca. 75% (\pm ca. 5%) γ -Iron (I). Diese Methode benützten wir auch, um bei Reaktions- und Umwandlungsprodukten des Irons sowie bei synthetischen Produkten den Gehalt an der sogenannten „ γ -Form“ zu ermitteln.

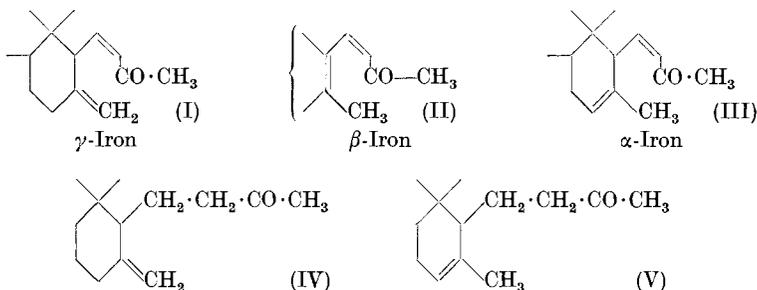
Der Gehalt an β -Form (II) kann an Hand des UV.-Absorptionsspektrums annähernd bestimmt werden. Eine gegenüber früher verbesserte Aufnahmemethodik des Infrarotspektrums, über die wir gleichzeitig berichten³⁾, erlaubte uns eine deutliche Trennung der für die α - und für die γ -Form charakteristischen Frequenzen, sowohl bei einheitlichen Substanzen wie auch bei Gemischen der α - und γ -Isomeren von Substanzen aus der Jonon- und Ironreihe. Die typische Verschiedenheit dieser Spektren legte es nahe, mit deren Hilfe eine Gehaltsbestimmung von α - und γ -Formen in Gemischen zu versuchen. Dazu eignen sich in erster Linie die für beide Arten der Doppelbindung typischen $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen bei ca. 812 (für α -) und ca. 890 cm^{-1} (für γ -). Die ebenfalls typischen $\nu(\text{CC})$ -Frequenzen bei ca. 1642 (für γ -) und ca. 1675 cm^{-1} (für α -) sind weniger brauchbar,

¹⁾ 33. Mitt. Helv. **32**, 2125 (1949).

²⁾ Seidel, Schinz und Ruzicka, Helv. **32**, 1739 (1949), wo auch die ältere Literatur angeführt ist und zahlreiche Beispiele gegeben werden.

³⁾ Günthard und Ruzicka, Helv. **32**, 2125 (1949).

da sie nicht so intensiv sind und ausserdem durch die Resonanz mit der benachbarten $\nu(\text{CO})$ -Frequenz beeinflusst werden¹⁾.



Die erste Voraussetzung einer quantitativen Methode ist das Vorhandensein der beiden reinen Formen (oder unter gewissen Voraussetzungen wenigstens der einen), deren Gehalt man in einem (wenigstens in der Hauptsache) binären Gemische bestimmen will. Zu diesem Zwecke benützten wir eine künstliche *Mischreihe von Dihydro- γ -jonon (IV) und Dihydro- α -jonon (V)*, die in genügend reiner Form bekannt sind. An den reinen Formen dieser beiden Dihydro-ketone bestimmten wir zunächst die Extinktionskonstanten (ϵ) bei Benützung von gleichen Flüssigkeitszellen (fast identische Schichtdicke!)²⁾ in beiden Versuchsreihen. Zur Kontrolle wurden je 2–3 verschiedene Zellen in jeder Reihe benützt.

Für die Analyse wurden die beiden Frequenzen bei 812 und 890 cm^{-1} gewählt, weil sich hier die Extinktionskonstanten der beiden Substanzen weitaus am stärksten unterscheiden.

Dihydro- α -jonon			Dihydro- γ -jonon		
Transmission bei	812 cm^{-1}	890 cm^{-1}	Transmission bei	812 cm^{-1}	890 cm^{-1}
Zelle a	69,7%	80,8%	Zelle a	100%	15,5%
Zelle b	71,3%	82,9%	Zelle b	100%	13,7%

Daraus berechnet man die Extinktionskonstanten

$$\epsilon = - \frac{1}{\delta} \cdot \frac{\lg T}{\lg e}$$

δ = Schichtdicke (ca. 0,02 mm oder kleiner) T = Transmission $e = 2,718$

¹⁾ Obwohl die Infrarot- und die *Raman*-Frequenzen prinzipiell übereinstimmen, ist die *Raman*-Methodik für quantitative Zwecke schlecht geeignet, da die üblichen photographischen Intensitätsbestimmungen beim *Raman*-Effekt viel weniger zuverlässig sind. In unserem Falle ist der *Raman*-Effekt auch noch deswegen ungeeignet, da dort die $\delta(\text{CH})$ -Frequenzen nur schlecht ausgebildet sind.

²⁾ Die Schichtdicke wurde natürlich immer genau (auf 0,001 mm) gemessen und bei der Berechnung berücksichtigt.

Dihydro- α -jonon	812 cm ⁻¹	890 cm ⁻¹	Dihydro- γ -jonon	812 cm ⁻¹	890 cm ⁻¹
ϵ (Zelle a) in cm ⁻¹	180	106	ϵ (Zelle a)	0	933
ϵ (Zelle b) „ „	168	95	ϵ (Zelle b)	0	975 ¹⁾
ϵ Mittel „ „	174	100	ϵ Mittel	0	951

Es wurden dann 5 verschiedene Mischungen von α - und γ -Dihydro-jonon auf diese Weise untersucht. Wir geben hier zwecks Raumerparnis die Hilfszahlen nur für eine dieser Mischungen, Mischung 1 (enthielt 8,7% γ - und 91,3% α -Form). Es wurden dabei 3 Messreihen durchgeführt (Zellen a—c).

cm ⁻¹	Zelle a	Zelle b	Zelle c	ϵ (a)	ϵ (b)	ϵ (c)	$\bar{\epsilon}$
812	71,6	71,6	72,5	167	167	161	164
890	70,3	68,4	67,2	176	190	199	195

Daraus folgt durch eine einfache Rechnung, unter Voraussetzung des *Lambert-Beer'schen* Gesetzes und bei Benützung der Mittelwerte der Extinktionskonstanten, für die Mischung 1 93% α - und 8% γ -Form ($\pm 2\%$).

Man kann die Rechnung auch mit der 890-cm⁻¹-Frequenz allein durchführen. Die Mittelwerte aller so erhaltenen Werte (einerseits aus 812 und 890, andererseits aus 890 allein), nach der Methode der kleinsten Quadrate, sind folgende:

Mischung	Prozentgehalt an		Gef. % α -Form	Gef. % γ -Form
	α -Form	γ -Form		
1	91,3	8,7	93,0	10,5 ²⁾
2	79,8	20,2	79,5	21,5
3	60,2	39,8	58,0	41,0
4	50,5	49,5	49,0	52,0
5	25,9	74,1	27,0	73,0

Nachdem die Methode sich bei diesem Spezialfall als genügend genau erwiesen hatte, sind wir zur *Untersuchung von Ironpräparaten* übergegangen. Als Vergleichssubstanzen wurden 2 verschiedene Präparate von γ -Iron benützt:

¹⁾ Die Schichtdicke war hier grösser als gewöhnlich (0,00204 cm).

²⁾ Es sind hier nicht die oben angeführten 8% ($\pm 2\%$) angegeben, da hier auch noch eine Berechnung unter alleiniger Berücksichtigung der Frequenz 890 cm⁻¹ mitberücksichtigt ist.

1. Ein Präparat¹⁾, das nach dem I.R.-Spektrum noch geringe Mengen α -Iron enthält, und für das wir danach versuchsweise ca. 95% γ -Form annahmen. Es liess sich unter Benützung des 100-proz. γ -Irons (siehe 2) rechnerisch nach obigem Verfahren bestätigen, dass im Präparat 1 wirklich ca. 95% γ -Form vorlagen.

2. Ein Präparat, das wir auf Grund seiner Eigenschaften²⁾, und insbesondere nach dem völligen Fehlen der für die α -Form typischen Banden im I.R. als praktisch 100-proz. bezeichnen dürfen (Präparat 2).

Wir haben jedes dieser γ -Iron-Präparate mit einem zu analysierenden Irongemisch verglichen: mit natürlichem Iron³⁾ (nach der Formaldehydmethode ca. 78% γ -Form enthaltend) (unten als Präparat 3 bezeichnet), und mit einem natürlichen Iron, das aus unten angegebenen Gründen mit 40-proz. wässriger Kalilauge geschüttelt und aus der *Girard*-Verbindung mit Salzsäure regeneriert war⁴⁾ (Präparat 4).

Unter Benützung der Frequenz bei 890 cm^{-1} , in einer Zelle mit einer Schichtdicke von ca. 0,02 mm, erhielt man folgendes Resultat:

γ -ironhaltige Substanz	Transmission	Extinktionskonstante	Gefunden % γ -Form	
			hier	aus CH_2O
Präparat 3 . .	20%	805 cm^{-1}	73%	78%
Präparat 1 . .	13%	1104 cm^{-1}	95%	100%

Da die Präparate nicht in ganz reiner Form vorlagen, ist der Wert der Extinktionskonstante nicht absolut genau. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung von Analysenresultaten, die aus Messungen der Extinktionskonstanten bei verschiedenen Frequenzen gefunden wurden⁵⁾:

Frequenz	Präparat 3	Präparat 1
810 cm^{-1}	78% γ	94% γ
890 cm^{-1}	76% γ	96% γ
795 cm^{-1}	73% γ	97% γ

¹⁾ Es ist dies das gleiche Präparat, das in Helv. **32**, 1741 (1949), als Nr. 2 der Tabelle angeführt ist (nach der CH_2O -Methode ca. 100% γ). Genauer beschrieben in Helv. **31**, 270 (1948) (daselbst als Präparat 1 bezeichnet).

²⁾ Beschrieben in Helv. **32**, 1748 (1949); vgl. das I.R. 63 in Helv. **32**, 2126 (1949) (vgl. daselbst Tabelle A sowie Figur 1).

³⁾ Aus Irisöl über die *Girard*-Verbindung gereinigt, $\alpha_D = +42,7^\circ$, in Helv. **32**, 1741 (1949), in der Tabelle als Nr. 7 angeführt.

⁴⁾ Beschrieben in Helv. **32**, 1743 (1949), $\alpha_D = +42,9^\circ$, ferner unter Nr. 10 in der Tabelle daselbst auf Seite 1741 erwähnt (nach der Formaldehyd-Methode ca. 67% γ -Form enthaltend).

⁵⁾ Die Werte bei 890 cm^{-1} sind in der folgenden Tabelle nicht die gleichen wie in der vorherigen, da hier eine neue Messung ausgeführt worden ist.

Die verschiedenen erhaltenen Werte stimmen aber befriedigend überein.

Der Vergleich der Präparate 2 und 4 ergab¹⁾ (bei 890 cm⁻¹):

γ -ironhaltige Substanz	Transmission	Gefunden % γ -Form	
		hier	aus CH ₂ O
Präparat 2 . .	26,9%	99%	100%
Präparat 4 . .	44,6%	61,5%	67%

Es folgt also aus diesen Resultaten eindeutig, dass die nach der Formaldehyd-Methode gefundenen Werte an γ -Form in einem Gemisch mit denen aus dem I.R.-Spektrum sich ergebenden gut übereinstimmen (\pm ca. 5%). Das natürliche Iron, das wir aus verschiedenen Handelsprodukten isolierten, enthielt also tatsächlich ca. 75% (ca. \pm 5%) γ -Iron.

Es wurde ausserdem noch der Gehalt zweier Präparate von Irol²⁾ und Irolacetat an γ -Form kontrolliert. Auf Grund der Extinktion des γ -Iron-Präparats 1 (siehe oben) ergab sich bei 890 cm⁻¹:

Substanz	Transmission	Gefunden % γ -Form	
		hier	aus CH ₂ O
Irol	40,1%	70%	65%
Irolacetat . .	42,2%	65%	— ³⁾

Auch hier stimmen die Werte, die wohl etwas weniger sicher sind als die oben angeführten (da uns kein reines γ -Irol als Vergleichssubstanz zur Verfügung stand), befriedigend überein.

Da wir so zu einem neuen Beweis dafür gekommen sind, dass alle von uns untersuchten Präparate von natürlichem Iron verschiedener Provenienz ca. 75% γ -Iron enthielten, so erscheint es ausserordentlich überraschend, dass *Naves* in den von ihm untersuchten Irisölen *zuerst* überhaupt kein γ -Iron aufgefunden hatte, wie sich z. B. aus seinen folgenden Ausführungen⁴⁾ ergibt:

“To *Ruzicka* and his collaborators, the presence of γ -irone in natural irone would result from the studies of degradation products and from obtaining formaldehyde by

¹⁾ Schichtdicke 0,0120 mm i. M.

²⁾ Es sind dies die Präparate, die in *Helv.* **32**, 2128 (1949), für I.R. 51 und I.R. 67 benützt wurden, und in *Helv.* **32**, 1741 (1949), in der Tabelle der Formaldehydbestimmungen als Nr. 14 und 15 erwähnt sind.

³⁾ Der in der Tabelle, *Helv.* **32**, 1741 (1949), aufgeführte Wert von 42% γ -Form im Irolacetat beruht sicherlich auf einem Fehler bei der Bestimmung des Formaldehyds. Es ist übrigens auch nicht zu erwarten, dass bei der milden Acetylierung des Irols, das nach beiden Methoden ca. 67% (\pm 3%) γ -Form enthält, dieser Prozentgehalt nennenswert sinken könnte.

⁴⁾ *Y. R. Naves*, *The Perfumery and Essential Oil Record* **38**, 368 (1947).

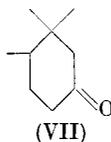
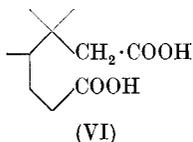
ozonolysis. *I must point out, for my part, that in my preparations of natural irone I have not come across any noticeable proportion of a product with ethylenic semicyclic linkage. The Raman spectrum in particular does not contain the characteristic effect that would result by that linkage, the frequency of which would be about 1640 cm^{-1} . It can be possible that this absence of γ -isomers might be due to the working conditions I have obtained.*"

Naves hat die „working conditions“, die zu einer sehr weitgehenden oder gar vollständigen Isomerisierung des γ -Irons führen, niemals genau angegeben. Abgesehen davon ist ein Isomerisierungsprodukt, das *Naves* nach dieser uns unbekanntem Methode aus γ -ironhaltigem natürlichem Irisöl erhalten hat, für Zwecke der Konstitutionsaufklärung (Ermittlung der Lage der Doppelbindung) des natürlichen Irons völlig unbrauchbar.

Erst später — aber längere Zeit nachdem wir wiederholt mit Nachdruck auf die Anwesenheit von ca. 75% γ -Iron im Irisöl hingewiesen hatten — gibt auch Naves zu, in manchen Irisölen γ -Iron gefunden zu haben. In diesen Angaben steigt der Gehalt an γ -Iron des Rohirons kontinuierlich von 5% zu 16%, 31%, 47% und 55%.

Im Zusammenhang mit der Besprechung des Mengenverhältnisses von γ - und α -Iron im natürlichen Iron müssen wir auch auf gewisse Fragen der *Konstitutionsaufklärung des natürlichen Irons* zurückkommen. Seitdem wir 1947 zeigten, dass der Hauptbestandteil des natürlichen Irisöls — mindestens in denjenigen Ölen, an Hand deren wir diese Konstitution aufklärten — das früher ganz unbekannte γ -Iron ist, bemüht sich *Naves* ausserordentlich häufig und mit grösster Hartnäckigkeit zu behaupten, er habe vor uns die Konstitution des Irons aufgeklärt, und zwar als α -Iron, (6-Methyl- α -jonon), ohne aber einen einzigen stichhaltigen Beweis dafür erbracht zu haben. Irgendwelche Abbaureaktionen, die etwas über die Konstitution dieses natürlichen α -Irons hätten aussagen können, hatte *Naves* weder damals noch später beschrieben.

Bei seiner sog. Konstitutionsaufklärung des natürlichen Irons, das nach seinen damaligen Aussagen aus 95–100% α -Iron bestand, machte Naves eine eigenartige Verwendung der Resultate unserer analytischen Untersuchung des natürlichen Irons, die uns ausschliesslich zu Abbauprodukten des γ -Irons führte. Er übernahm dabei einerseits von uns die 6-Stellung der Methyl-Gruppe, die sich aus dem Abbau des Irons zu β , β , γ -Trimethylpimelinsäure¹⁾ (VI) und zum Trimethyl-cyclohexanon



¹⁾ *Ruzicka, Seidel, Schinz und Pfeiffer, Helv. 25, 188 (1942), 30, 1807 (1947).*

(VII) ergibt, missachtete aber andererseits wieder diese Abbauprodukte, die sich nur aus dem γ -Iron bilden können, das nach seinen damaligen Angaben im Iris-Öl überhaupt nicht vorhanden war.

Den physikalischen Beweis der von ihm angenommenen Konstitution, d. h. der Ringdoppelbindung vom α -Typus, glaubte *Naves* mit Hilfe des *Raman*-Spektrums liefern zu können. Er verwendete dazu die bei ca. 1670 – 1675 cm^{-1} liegende Frequenz. Wir möchten hier der Einfachheit halber nur auf die neuerdings nach der verbesserten Methodik von *Naves* und *Bachmann* aufgenommenen *Raman*-Spektren hinweisen¹⁾. Aus der auf Seite 406 (l. c.) angegebenen Tabelle folgt aber klar, dass sowohl beim α -, wie beim β - und sogar²⁾ γ -Typus die 1670 – 1675 -Frequenz regelmässig und mit gleicher Intensität auftritt und daher nicht für einen dieser Typen charakteristisch sein kann. Es handelt sich ja bei dieser Schwingung um eine breite und daher wenig typische *Raman*-Linie, die eventl. durch Resonanz der Ringdoppelbindung mit der ungesättigten Seitenkette zustande kommt. Wir haben schon an anderer Stelle³⁾ hervorgehoben, dass die eindeutige Zuschreibung der Frequenz von ca. 1670 – 1675 cm^{-1} zum α -Typus nur dann erlaubt ist, wenn im Spektrum gleichzeitig auch die zugehörige, in typischer Bandenform auftretende $\delta(\text{CH})$ -Schwingung bei 812 cm^{-1} vorhanden ist, die im Infrarot ausserordentlich deutlich, im *Raman* Spektrum jedoch nicht oder nur sehr undeutlich ausgebildet ist⁴⁾.

Wir wären auf die völlig unberechtigten Prioritätsforderungen von *Naves* nicht näher eingegangen, wenn wir dabei nicht gleichzeitig auf einen klassischen Fall unerlaubter Anwendung physikalischer Methoden hätten hinweisen können.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass sich mit Hilfe gewisser Infrarot-Frequenzen der Gehalt des natürlichen Irons an der γ -Form recht genau ausrechnen lässt. Dieser Methode kommt eine allgemeine Bedeutung zu in allen ähnlichen Fällen, wo wenigstens eine Komponente eines zu analysierenden Gemisches in reiner Form bekannt ist.

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

¹⁾ Helv. **32**, 394 (1949).

²⁾ Beim γ -Typus daneben die 1642 -Frequenz.

³⁾ Helv. **32**, Abhandlung No. 277 dieses Faszikels (1949).

⁴⁾ Die 812 -Frequenz fehlte auch im *Raman*-Spektrum des Dihydro-irons, das seinerzeit von *Naves* und *Bachmann*, Helv. **30**, 2235 (1947), mitgeteilt wurde.