

schüssigen Hydrids eingetragen und der Niederschlag mit 30 cm³ 10-proz. Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die Ätherlösung des Reduktionsproduktes lieferte nach Waschen mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Entfernung des Lösungsmittels 710 mg α -Bicyclo-farnesol (V). Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von tiefgekühltem Aceton und wenig Wasser schmolz der Alkohol (Va) bei 64–65°¹⁾.

3,786 mg Subst. gaben 11,226 mg CO₂ und 3,975 mg H₂O
 C₁₅H₂₆O Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,92 H 11,75%

Flüssiges α -Bicyclo-farnesol (Vb).

1,71 g flüssige Bicyclo-farnesyssäure IIIb wurden mit 700 mg LiAlH₄ hydriert. Nach Zersetzung des Reaktionsproduktes wurden 1,28 g Säure zurückgewonnen und nur 0,30 g Neutralteile erhalten. Diese (Vb) destillierte man im *Vigreux*-Kolben. Sdp. 110° (0,2 mm); n_D²⁰ 1,5128.

5,094 mg Subst. gaben 15,100 mg CO₂ und 5,309 mg H₂O
 C₁₅H₂₆O Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 80,89 H 11,66%

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

Zusammenfassung.

Farnesyssäure wurde mit Ameisensäure in α -Bicyclo-farnesyssäure übergeführt. Diese, ein Gemisch von mehreren Stereoisomeren, wurde in einen festen und einen flüssigen Anteil getrennt. Bei der Reduktion mit LiAlH₄ wurden die entsprechenden bicyclischen Alkohole erhalten.

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

334. Veilchenriechstoffe.

35. Mitteilung²⁾.

Bemerkungen zur Publikation von *Y.-R. Naves* über die Bestimmung des γ -Irons

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

(29. X. 49.)

Y.-R. Naves wirft uns in seiner letzten Abhandlung³⁾ erneut vor, dass unsere Bestimmungsmethode des γ -Irons, die auf der aus dem

¹⁾ *M. Stoll* und *A. Commarmont* stellten durch Reduktion von β -Bicyclofarnesal mit LiAlH₄ β -Bicyclo-farnesol dar, Smp. 86–88°; Helv. **32**, 1836 (1949).

²⁾ **34. Mitt. Helv.** **32**, 2198 (1949).

³⁾ Helv. **32**, 2186 (1949); vgl. auch Helv. **31**, 893 (1948); **32**, 1151 (1949).

Ozonid entstehenden Menge Formaldehyd beruht, falsch sei und hält weiter an seiner schon so oft aufgestellten Behauptung¹⁾ fest, die von ihm 1943 untersuchten Irisöle hätten aus praktisch reinem *d*- α -Iron bestanden.

Nachdem wir kürzlich²⁾ an Hand einer Reihe von Beispielen zeigen konnten, dass sich die semicyclische Methylengruppe auch mit Hilfe des IR.-Spektrums annähernd quantitativ bestimmen lässt, und dass die auf diese Weise erhaltenen Werte mit denjenigen unserer chemischen Methode befriedigend übereinstimmen ($\pm 5\%$), dürfte an der Brauchbarkeit der letztern kaum mehr zu zweifeln sein.

Dass die Menge des Formaldehyds, der schon während der Ozonisation von selbst entweicht, oft annähernd den Gesamtbetrag ausmacht, in anderen Fällen aber bedeutend geringer sein kann, hängt, wie wir in unserer Publikation³⁾ bemerkten, von den Versuchsbedingungen, wahrscheinlich vor allem von der Ozonkonzentration ab. Wichtig ist, dass die Summe der schon während der Ozonisation entweichenden und der durch Hydrolyse des Ozonids gebildeten Formaldehydmenge den annähernd konstanten Wert von ca. 0,35 Mol beträgt.

Die 1943 und 1944 von *Naves* untersuchten Ironmuster aus der Toscana sollen aus praktisch reinem *d*- α -Iron bestanden haben⁴⁾. Er fand für ein solches Präparat $\alpha_D = +32^{\circ 5)$. Vor kurzem gab er aber für reines *d*- α -Iron ein optisches Drehvermögen von ca. $+200^{\circ}$ an⁶⁾. Dieser merkwürdige Widerspruch ist wohl am einfachsten dadurch zu erklären, dass das Präparat von $\alpha_D = +32^{\circ}$ ausser α -Iron einen grösseren Prozentgehalt an γ -Iron enthielt. Wenn man für α_D des reinen α -Irons $+200^{\circ}$ und des reinen γ -Irons⁷⁾ $+8^{\circ}$ einsetzt, berechnet sich für ein Ketongemisch mit $\alpha_D = +32^{\circ}$ ein Gehalt von ca. 85% (!) γ -Form. Ein später von *Naves* beschriebenes, natürliches Iron⁸⁾, für das er einen Gehalt von 55% γ -Form ermittelte, ergab bei der fraktionierten Destillation Fraktionen mit α_D -Werten von $+33,7^{\circ}$ bis $+54,9^{\circ}$. Das durchschnittliche Drehvermögen, das übrigens mit unserem Mittelwert von ca. $+45^{\circ}$ übereinstimmt,

¹⁾ Helv. **30**, 2221, 2233, 2241 (1947), plis cachetés von 1943 und 1944; vgl. auch Helv. **31**, 2047 (1948), sowie *Perfumery and Essential Oil Record* **38**, 368 (1947).

²⁾ Günthard und Ruzicka, Helv. **32**, 2125 (1949).

³⁾ Seidel, Schinz und Ruzicka, Helv. **32**, 1739 (1949).

⁴⁾ Helv. **32**, 2186 (1949); **31**, 893 (1948); **32**, 1151 (1949).

⁵⁾ Pli vom 10. Juni 1943, publ. Helv. **30**, 2222 (1947), Tabelle S. 2226.

⁶⁾ *Perfumery and Essential Oil Record* **40**, 202 (1949).

⁷⁾ Der genaue α_D -Wert *Naves'* für γ -Iron beträgt $+7,60^{\circ}$, Helv. **31**, 2049 (1948); an einem anderen, offenbar weniger reinen Präparat wurde von ihm $\alpha_D = +25^{\circ}$ gemessen, Helv. **31**, 912 (1948). Auch wir fanden bei zwei Präparaten verschiedenen Reinheitsgrades ziemlich stark voneinander abweichende Werte, nämlich $+8^{\circ}$, Helv. **32**, 1744 (1949), und $+22^{\circ}$, Helv. **16**, 1152 (1933); **31**, 257 (1948).

⁸⁾ Helv. **31**, 2049 (1948).

war also hier sogar höher als bei dem Keton von 1943, welches angeblich aus *d*- α -Iron bestanden hatte¹⁾.

Auf Grund der optischen Drehung ist es also sehr wahrscheinlich, dass das angeblich reine „d- α -Iron“, das Naves 1943/44 in den Händen hatte, zum grössten Teil aus γ -Iron bestand. Damit stehen allerdings die von Naves mitgeteilten Raman-Spektren, die keine Andeutung für die Anwesenheit der γ -Form enthalten, in deutlichem Widerspruch.

Es ist auch auffallend, daß Naves das Phenylsemicarbazon seines sog. *d*- α -Irons zur Reinigung nur einmal umkrystallisiert und einmal umgefällt hat²⁾ und dass er von diesem in 82% Ausbeute erhaltenen Präparat³⁾ nicht angibt, ob der Smp. von 162,5—163^o konstant war. Bei seinen später beschriebenen Aufarbeitungen, bei denen er das Phenylsemicarbazon des γ -Irons vom Smp. 178—179^o isolierte, wurde bis 180mal (!) umkrystallisiert⁴⁾. Unsere Gegenüberstellung des Naves'schen Phenylsemicarbazons vom Smp. 162,5—163^o und des eigenen, aus dem Gemisch der Derivate von γ - und α -Iron bestehenden Präparates vom Smp. ca. 163—166^o, welches nach einmaliger Umkrystallisation des Rohproduktes gewonnen worden war⁵⁾, hatte den Sinn, einen Zweifel an der Einheitlichkeit des Naves'schen Phenylsemicarbazons vom Smp. 162,5—163^o auszudrücken,

Jedenfalls bestand von den 31 neuerdings untersuchten Ironmustern Naves' kein einziges aus reinem *d*- α -Iron, sondern die an diesem Isomeren reichsten Muster enthielten immerhin 10%, und die meisten sogar 40—50% γ -Iron. Die Angabe des Drehvermögens dieser Muster⁶⁾ wäre willkommen gewesen, da nach den obigen Ausführungen der Drehwert für die Zusammensetzung besonders charakteristisch ist.

In diesem Zusammenhang schiene uns auch eine nähere Prüfung des Naves'schen Semicarbazons vom Smp. 203—203,5^o und des entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 106—106,5^o aus angeblichem Dihydro-*d*- α -iron⁷⁾ von Interesse. Von den vier theoretisch möglichen, optisch aktiven Dihydro-ironen, die durch Absättigen der Doppelbindung in der Seitenkette erhalten werden, haben wir 2 isoliert, nämlich die *d*-Form des einen Diastereomeren (wahrscheinlich *cis*-2,6) und die *l*-Form des anderen Diastereomeren (wahrscheinlich *trans*-2,6), deren Semicarbazone bei

¹⁾ Es gelang uns nie, aus dem natürlichen Gemisch von γ - und α -Iron die reine α -Form direkt abzutrennen (z. B. durch Umkrystallisieren des Phenylsemicarbazons). Ein *d*- α -Iron konnten wir nur nach vorherigem Isomerisieren des natürlichen Gemisches zu α - und β -Iron und Abtrennung des letztern gewinnen, Helv. **32**, 1744 (1949). Da aber zur Isomerisation Ameisensäure verwendet worden war, war das so gewonnene *d*- α -Iron von $\alpha_D = +114^o$ vielleicht teilweise invertiert. Das Drehvermögen des genuinen *d*- α -Irons lässt sich aber aus derjenigen unseres natürlichen Ketongemisches berechnen: wenn man für dieses den mittleren Wert von $\alpha_D = +45^o$ einsetzt, ergibt sich bei einer Zusammensetzung aus 75% γ -Iron von $\alpha_D = +8^o$ und 25% α -Iron für das letztere ein α_D von ca. $+150^o$.

²⁾ Helv. **30**, 2230 (1947).

³⁾ Helv. **30**, 1612 (1947).

⁴⁾ In Helv. **31**, 912 (1948), wird nicht gesagt, wie oft umkrystallisiert wurde, sondern nur von „eristallisations“ gesprochen. In Helv. **31**, 2049 (1948), spricht Naves bei einer Aufarbeitung, bei der neben γ -Iron auch Neo- α -iron gefunden wurde, von 180 Umkrystallisationen.

⁵⁾ Helv. **32**, 1745 (1949); vgl. auch Helv. **31**, 258 (1948), Anm. 3, S. 268.

⁶⁾ Helv. **32**, 2196 (1949).

⁷⁾ Helv. **30**, 2225 (1947); **31**, 893 (1948).

171—172⁰ bzw. 143,5—144,5⁰ und deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone bei 128,5—129⁰ bzw. 114,5—115⁰ schmelzen¹⁾. Die entsprechenden diastereomeren Racemate liefern Semicarbazone der Schmelzpunkte 171—172⁰ (wahrscheinlich cis-2,6) bzw. 146—147⁰ (wahrscheinlich trans-2,6) und 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Schmelzpunkte 128—129⁰ bzw. 115—116⁰²⁾. Die oben erwähnten *Naves'schen* Derivate weichen in ihren Schmelzpunkten von allen diesen Produkten ab, zeigen dagegen annähernde Übereinstimmung mit dem Semicarbazon vom Smp. 199,5—200⁰ und dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 109—110⁰ des Dihydro- γ -irons³⁾. *Naves* weist zwar darauf hin, dass das Semicarbazon des angeblichen Dihydro- α -irons vom Smp. 203—203,5⁰ und dasjenige des Dihydro- γ -irons vom Smp. 199,5—200⁰ voneinander verschieden seien⁴⁾. Eine nähere Untersuchung des Produktes vom Smp. 203—203,5⁰ schiene uns lohnend.

Ferner behauptet *Naves* in seiner letzten Publikation, dass sich unsere verschiedenen Angaben über die Einwirkung von Alkalien auf das γ -Iron widersprechen, indem nach ihnen das eine Mal vollständige Isomerisierung zu α - und β -Iron stattfinde, das andere Mal aber die semicyclische Doppelbindung nicht merklich verschoben werde. Er übersieht dabei, dass, wie wir dies beschrieben haben, im ersten Fall von *alkoholischer*⁵⁾, im zweiten von *wässriger Lauge*⁶⁾ die Rede ist.

Naves weist die Annahme zurück, seine Aufarbeitungsmethoden — Schütteln mit 40-proz. wässriger Kalilauge einerseits und längerer Kontakt mit 2-n. Salzsäure andererseits — könnten eine Isomerisierung des γ -Irons bewirken. Er vergisst, dass er diesen Gedanken früher selbst ausgesprochen hat: «*Ruzicka* a reconnu, ce qui m'avait échappé en raison de l'origine de mes préparations d'irone et des traitements auxquels elles ont été soumises, que la racine d'iris renferme encore, à côté d' α - et de β -irone, l'isomère méthénique ou γ -irone»⁷⁾ oder "It can be possible that this absence of γ -isomers might be due to the working conditions I have obtained"⁸⁾. Eine Prüfung dieser Frage war deshalb gerechtfertigt. Dass uns *Naves* die Vermutung zuschreibt, speziell die Salzsäure wirke isomerisierend, beruht auf ungenauem Lesen. In dem von ihm zitierten Passus bezieht sich unser Satz „Er glaubt, dass unter diesen Bedingungen eine starke Anreicherung der α - und β -Form auf Kosten des γ -Irons stattfinde usw.“ nicht nur auf die unmittelbar vorher erwähnte Behandlung mit Salzsäure, sondern auch auf diejenige mit wässriger Lauge, d. h. überhaupt auf die "working conditions"⁹⁾.

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

¹⁾ *Bächli, Seidel, Schinz* und *Ruzicka*, *Helv.* **32**, 1744 (1949).

²⁾ *Helv.* **32**, 2102 (1949).

³⁾ *Y.-R. Naves*, *Helv.* **31**, 913 (1948). Wir fanden für das Semicarbazon des Dihydro- γ -irons den Smp. 199—200⁰, für das Dinitrophenyl-hydrazon 108—109⁰, *Helv.* **32**, 1744 (1949).

⁴⁾ *Helv.* **31**, 904 (1948); die aus den beiden Semicarbazonen durch Hydrolyse erhaltenen Ketone wurden ozonisiert, doch fehlen die Angaben betr. das Präparat vom Smp. 203—203,5⁰ im experimentellen Teil.

⁵⁾ *Ruzicka, Seidel, Schinz* und *Tavel*, *Helv.* **31**, 257 (1948); vgl. auch *H. Köster*, *B.* **77**, 559 (1945).

⁶⁾ *Seidel, Schinz* und *Ruzicka*, *Helv.* **32**, 1739 (1949).

⁷⁾ *Helv.* **31**, 894 (1948).

⁸⁾ *Perfumery and Essential Oils Record* **38**, 368 (1947).

⁹⁾ Die Redaktion erklärt hiermit die Diskussion für geschlossen.