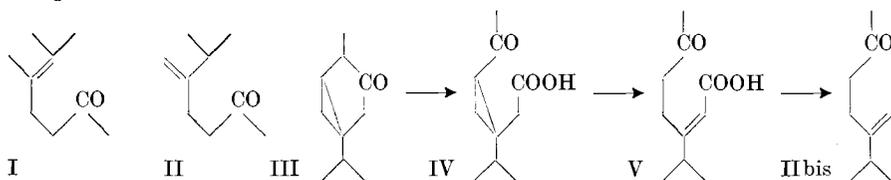


## 95. Veilchenriechstoffe.

43. Mitteilung<sup>1)</sup>.Eine neue Synthese von ( $\pm$ )- $\alpha$ -Ironvon H. Grütter<sup>2)</sup>, R. Helg<sup>3)</sup> und H. Schinz.

(9. II. 52.)

Bei den bisherigen Synthesen<sup>4)</sup> von ( $\pm$ )- $\alpha$ - und ( $\pm$ )- $\beta$ -Iron diente 2,3-Dimethyl-hepten-(2)-on-(6) (I) als Ausgangssubstanz. Wir fanden nun, dass man ebenso leicht zu Iron gelangt, wenn man von dem schon länger bekannten, isomeren 2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6) (II) ausgeht.



Das Keton II (= II bis<sup>5)</sup>) gewinnt man nach O. Wallach<sup>6)</sup> folgendermassen: Thujon (III) wird mit Kaliumpermanganat zur  $\alpha$ -Thujaketosäure (IV) oxydiert, welche beim Erwärmen in das  $\beta$ -Isomere V übergeht. Dieses liefert bei der Pyrolyse 2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6) (II bis).

<sup>1)</sup> 37. Mitteilung, Helv. **33**, 2196 (1950). Bei unsern Publikationen aus dem Gebiet der Jonone und Ironone vom Jahr 1951 wurde versehentlich unterlassen, sie in die Reihe der „Veilchenriechstoffe“ einzuordnen. Dies soll hiermit nachträglich geschehen: 38. Mitteilung: Cyclocitral, Dihydro-cyclocitral, Dihydro-jonon, von L. Colombi, A. Bosshard, H. Schinz & C. F. Seidel, Helv. **34**, 265 (1951). — 39. Mitteilung: Über die Umsetzung von Dihydro- $\beta$ - und Dihydro- $\alpha$ -jonon nach Willgerodt-Kindler, von R. Fischer & O. Jeger, Helv. **34**, 1084 (1951). — 40. Mitteilung: Reduktion von Dihydro-cyclogeraniumsäure zu Dihydro-cyclogeraniol bzw. Dihydro-cyclocitral und Darstellung von cis-Dihydro-jonon, von P. Bächli & H. Schinz, Helv. **34**, 1160 (1951). — 41. Mitteilung: Über zwei stereoisomere, im Ring gesättigte ( $\pm$ )-Dihydro-irone, von P. Bächli & H. Schinz, Helv. **34**, 1168 (1951). — 42. Mitteilung: Oxydativer Abbau von ( $\pm$ )- $\alpha$ - und ( $\pm$ )- $\beta$ -Iron zu  $\beta$ -Methylisogeronensäure und  $\beta$ -Methylgeronsäure, von P. Bächli & H. Schinz, Helv. **34**, 1174 (1951).

<sup>2)</sup> Vgl. Diss. H. Grütter, ETH. 1950.

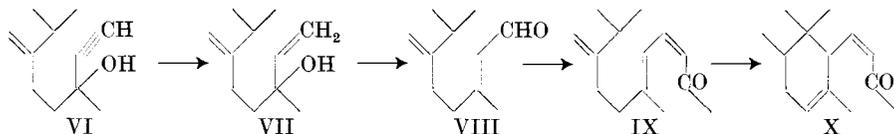
<sup>3)</sup> Vgl. Diss. R. Helg, ETH. 1951.

<sup>4)</sup> L. Ruzicka & H. Schinz, Helv. **23**, 959 (1940); H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel & Ch. Tavel, Helv. **30**, 1810 (1947), pli vom 28. 6. 46; Y. R. Naves, A. V. Grampoloff & P. Bachmann, Helv. **30**, 1599 (1947).

<sup>5)</sup> II bis ist eine andere Schreibweise von II.

<sup>6)</sup> A. **272**, 116 (1892); vgl. auch F. W. Semmler, B. **25**, 3347 (1892); F. Tiemann & F. W. Semmler, B. **30**, 431 (1897); D. Thomson, Soc. **97**, 1502 (1910); J. Werner & M. T. Bogert, J. Org. Chem. **3**, 578 (1938).

Mit dem Keton II wurde die gleiche Reaktionsfolge ausgeführt wie früher mit dem Dimethyl-heptenon (I). Durch Kondensation mit Acetylen in Gegenwart von Natriumamid erhielt man 2,6-Dimethyl-3-methylen-octin-(7)-ol-(6) (VI) und aus diesem durch partielle Hydrierung 2,6-Dimethyl-3-methylen-octen-(7)-ol-(6) (VII).



Letzteres lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure unter Allylumlagerung 2,6-Dimethyl-3-methylen-octen-(6)-al-(8) (VIII). Dieser Aldehyd, ein Gemisch von cis- und trans-Form, ergab zwei verschiedene 2,4-Dinitrophenylhydrazone, von denen keines mit den beiden aus  $\epsilon$ -Methyl-citral gewonnenen identisch war. Bei der Kondensation von VIII mit Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat erhielt man 2,6-Dimethyl-3-methylen-undecadien-(6,8)-on-(10) (IX). Auch dieses Produkt war vom isomeren Pseudoiron verschieden; 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 147,5°. Bei Behandlung dieses Ketons IX mit Phosphorsäure trat Cyclisation zu  $\alpha$ -Iron ein.

Das mit *Girard*-Reagens gereinigte Keton zeigte die gleichen Daten wie das  $\alpha$ -Iron der alten Synthese. Das Phenylsemicarbazon schmolz bei 172°, das 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 120°. Beide Präparate zeigten mit gleich schmelzenden Derivaten des früher beschriebenen  $\alpha$ -Irons keine Schmelzpunktserniedrigungen. Das neue Produkt bestand also zum grössten Teil aus trans-(2,6)- $\alpha$ -Iron<sup>1</sup>). Die Mutterlaugen, welche die Derivate des cis-(2,6)- $\alpha$ - und des  $\beta$ -Irons enthalten mussten, wurden nicht untersucht. Das in Alkohol aufgenommene UV.-Absorptionsspektrum ergab eine Kurve mit  $\lambda_{\max} = 235 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,20$ ; Inflexion bei 295  $\text{m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,2$ , die von einem Gehalt von ca. 10%  $\beta$ -Iron herrührt.

Das aliphatische Keton IX wurde auch mit Bortrifluorid cyclisiert. Die Reaktion verlief analog derjenigen mit Phosphorsäure, das erhaltene Cycloketon enthielt aber in diesem Fall mehr  $\beta$ -Form. Das Phenylsemicarbazon zeigte den Smp. 171,5° und war mit den früher beschriebenen Präparaten vom Smp. 172° identisch. UV.-Absorptionskurve:  $\lambda_{\max} = \text{ca. } 230 \text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,05$ ; Inflexion bei 295  $\text{m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,35$ , entsprechend einem Gehalt von 18–20%  $\beta$ -Iron.

Zur Darstellung von 2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6) (II) wurde teils reines Thujon, teils eine thujonreiche Fraktion aus „Essence d'Armoise“ verwendet.

Der Firma *Chuit, Naef & Cie, Firmenich & Cie, Scors*, Genf, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup>) *Y. R. Naves*, Helv. **31**, 1103 (1948); vgl. *C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka*, Helv. **32**, 2102 (1949).

Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Thujaketosäure (IV, V). 1. *Aus Thujon*<sup>2)</sup>. 228 g  $\text{KMnO}_4$  (entspr. 2 „O“) wurden während 10 Min. mit 4,4 l Wasser gut verrührt; zu der erhaltenen Lösung bei 8° Anfangstemperatur wurden 168 g Thujon (Sdp.<sub>10</sub> 76–82°) eingetropft. Nachdem alles eingetragen war, wurde das Gemisch ohne weitere Kühlung 3 Std. energisch weitergerührt, wobei die Temperatur auf 30–35° stieg. Nach Abfiltrieren des Braunsteins wurde die Lösung mit Äther ausgezogen und 20–30 g thujonhaltige Neutralteile abgetrennt. Das Filtrat wurde mit HCl angesäuert (Kongo), mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigt und durch Ausschütteln mit Äther 132 g (65%) rohe Thujaketosäure gewonnen, die nach einigem Stehen kristallisierte.

2. *Aus Essence d'Armoise*. Man verwendete 132 g einer Fraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 78–86° (Hauptmenge 83–86°) aus „Essence d'Armoise“. Ausführung wie bei 1. Im Verlaufe der Operation setzte sich Campher an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die kugeligen Aggregate (48 g) wurden abgeschöpft. Einmaliges Umkristallisieren ergab 45 g vom Smp. 178°. Durch Ausziehen mit Äther isolierte man weitere 15 g Neutralteile. Beim Ansäuern und Extrahieren mit Äther erhielt man 73,6 g rohe Thujaketosäure.

2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6) (II). 1. 132 g rohe Thujaketosäure (aus Thujon) wurden in einem *Vigreux*-Kolben bei 275–340° Badtemperatur bis zum Aufhören der Destillation erhitzt. Das wasserhaltige Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mit Soda und Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand lieferte 52,5 g (52%) Keton II vom Sdp.<sub>15</sub> 73–76°. Semicarbazon: Smp. 141°. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon, welches sowohl in saurer Lösung direkt aus dem Keton als auch in annähernd neutraler Lösung aus dem Semicarbazon hergestellt wurde, schmolz bei 86,5°<sup>3)</sup>.

3,740 mg Subst. gaben 7,704 mg  $\text{CO}_2$  und 2,050 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$  Ber. C 56,24 H 6,29% Gef. C 56,21 H 6,13%

Das zum Vergleich hergestellte 2,4-Dinitrophenylhydrazon des isomeren Ketons I zeigte den Smp. 111,5°.

3,727 mg Subst. gaben 7,659 mg  $\text{CO}_2$  und 2,075 mg  $\text{H}_2\text{O}$

Gef. C 56,08 H 6,23%

2. 126 g rohe Thujaketosäure (aus Essence d'Armoise) wurden im *Vigreux*-Kolben bei 265–270° (600 mm) der thermischen Zersetzung unterworfen. Nach Beendigung der Pyrolyse (4 Std.) wurde die Temperatur langsam auf 345° gesteigert. Es wurden 58,9 g Keton II vom Sdp.<sub>11</sub> 67–72° gewonnen. Semicarbazon: Smp. 141°; nach Mischprobe identisch mit dem bei 1 erhaltenen Präparat.

2,6-Dimethyl-3-methylen-octin-(7)-ol-(6) (VI). In eine bei 0° mit trockenem Acetylen gesättigte Lösung von 29,5 g Keton II in 70 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden 20 g fein pulverisiertes  $\text{NaNH}_2$  in ca. 150 cm<sup>3</sup> Äther hineingespült. Darauf wurde während 24 Std. bei 0° ein schwacher Strom von Acetylen eingeleitet. Das Gemisch wurde mit Eis zersetzt und die Ätherschicht neutral gewaschen. Erhalten 29,7 g (94%) Octinol VI. Sdp.<sub>13</sub> 92–95°;  $d_4^{20} = 0,8747$ ;  $n_D^{20} = 1,4602$ ;  $M_D$  ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$   $\left[ \frac{\bar{1}}{\bar{1}} \right]$  52,05; gef. 51,96.

3,671 mg Subst. gaben 10,714 mg  $\text{CO}_2$  und 3,606 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. C 79,46 H 10,91% Gef. C 79,65 H 10,99%

*Hydrierung zu VII*. 15 g Octinol VI wurden in Gegenwart von 2 g *Raney*-Nickel in 60 cm<sup>3</sup> Alkohol mit Wasserstoff geschüttelt. Aufnahme von 1 Mol.  $\text{H}_2$  nach 45 Min. Erhalten 14,5 g Octenol VII, Sdp.<sub>12</sub> 89–92°.

<sup>1)</sup> Bei den Angaben der Smp. ist die Korrektur des herausragenden Fadens nicht berücksichtigt.

<sup>2)</sup> Bei der Darstellung der Thujaketosäure wurden von den verschiedenen Autoren die Bedingungen immer wieder leicht abgeändert. Wir geben deshalb auch unsere Ausführungsform an, da sie mit keiner der bisher beschriebenen genau identisch ist.

<sup>3)</sup> *J. Werner & M. T. Bogert*, *J. Org. Chem.* **3**, 578 (1938), geben den Smp. des Semicarbazons zu 141–142°, denjenigen des 2,4-Dinitrophenylhydrazons zu 73–74° an.

2,6-Dimethyl-3-methylen-octen-(6)-al-(8) (VIII). 13 g Octenol VII wurden nach *M. Stoll & A. Commarmont*<sup>1)</sup> in 13 cm<sup>3</sup> Eisessig und 90 cm<sup>3</sup> Wasser mit insgesamt 24 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (in 4 Portionen), 19,2 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (in 3 Portionen) und total 35 cm<sup>3</sup> Benzol unter Zugabe der entsprechenden Menge Wasser im Verlauf von 2½ Std. behandelt. Der aus der Benzolschicht gewonnene Rückstand (9,7 g) wurde mit einer Lösung von 40 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und 16 g NaHCO<sub>3</sub> in 130 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O geschüttelt. Darauf wurde diese Lösung mit Äther ausgezogen und 5,7 g nicht in Reaktion getretene Anteile abgetrennt, Sdp.<sub>12</sub> 87–95°, viel Ausgangsmaterial enthaltend. Durch Versetzen der wässrigen Lösung mit 30-proz. KOH und Ausziehen mit Äther erhielt man 3,4 g (26,5%) Aldehyd. Sdp.<sub>13</sub> 113–115°;  $d_4^{20} = 0,8915$ ;  $n_D^{20} = 1,4821$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O  $\sqrt{2}$  52,07; gef. 53,22;  $EM_D = +1,15$ .

3,928 mg Subst. gaben 11,446 mg CO<sub>2</sub> und 3,818 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 79,46 H 10,91% Gef. C 79,52 H 10,88%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon war ein Gemisch. Hauptmenge nach Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH: Smp. 131°.

3,936 mg Subst. gaben 8,515 mg CO<sub>2</sub> und 2,294 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 58,94 H 6,41% Gef. C 59,03 H 6,52%

Aus den Mutterlaugen wurde ein zweites Präparat vom Smp. 108,5° gewonnen.

2,6-Dimethyl-3-methylen-undecadien-(6,8)-on-(10) (IX). Zu 2,6 g Aldehyd VIII in 18 cm<sup>3</sup> abs. Aceton wurde bei –10° eine Lösung von Natriumäthylat (150 mg Na in 3 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol) unter Schütteln zugetropft und das Gemisch noch 2 Min. bei dieser Temperatur stengelassen. Nach Aufarbeitung mit Eis und Äther, Auswaschen mit Wasser usw., erhielt man 2,25 g Keton IX (66%) vom Sdp.<sub>0,2</sub> 100–110°.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 147,5°; Misch-Smp. mit einem Präparat aus Pseudoiron (Smp. 154–155°) 12° niedriger.

4,211 mg Subst. gaben 9,581 mg CO<sub>2</sub> und 2,546 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 62,16 H 6,78 Gef. C 62,09 H 6,76%

Die Mutterlaugen enthielten eine geringe Menge tiefer schmelzender Anteile.

$\alpha$ -Iron (X). 1. *Cyclisation mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. 2 g Keton IX wurden unter Wasserkühlung und Rühren während 5 Min. zu 18 g 84-proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> getropft. Hierauf erwärmte man das Gemisch 15 Min. auf 30° und beendete die Operation während 10 Min. bei 40°. Die Aufarbeitung lieferte 1,47 g (74%) rohes Keton X vom Sdp.<sub>0,3</sub> 90–96°. Nach Reinigung mit *Girard*-Reagens zeigt das Präparat (1,25 g)  $d_4^{20} = 0,9407$ ;  $n_D^{20} = 1,5004$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O  $\sqrt{2}$  63,73; gef. 64,56;  $EM_D = +0,83$ .

3,542 mg Subst. gaben 10,579 mg CO<sub>2</sub> und 3,386 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,51 H 10,69%

Phenylsemicarbazon nach zweimaligem Umkristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub>OH: Smp. 172°; Misch-Smp. mit einem gleichschmelzenden Präparat aus ( $\pm$ )- $\alpha$ -Iron ohne Erniedrigung.

3,830 mg Subst. gaben 10,396 mg CO<sub>2</sub> und 2,894 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 74,30 H 8,61% Gef. C 74,07 H 8,45%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Die Umwandlung des Phenylsemicarbazons mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid in kaltem, schwach salzsaurem Methanol gab zur Hauptsache ein Derivat vom Smp. 120°, das mit einem Vergleichspräparat aus früher synthetisch gewonnenem  $\alpha$ -Iron identisch war.

3,710 mg Subst. gaben 8,468 mg CO<sub>2</sub> und 2,246 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 62,16 H 6,78% Gef. C 62,29 H 6,77%

Beim Eindampfen der Mutterlaugen wurden ölige Produkte erhalten.

<sup>1)</sup> *Helv.* **32**, 1354 (1949); die Vorschrift war von diesen Autoren für die Oxydation von Linalool und Methyl-linalool zu Citral bzw. Methyl-citral ausgearbeitet worden.

*Cyclisation mit BF<sub>3</sub>*. In eine Lösung von 5 g Keton IX in 30 cm<sup>3</sup> abs. Benzol wurde bei 0° während 20 Min. ein Strom von BF<sub>3</sub> eingeleitet. Aufnahme 2,0 g entspr. 12% Überschuss. Die Zersetzung des Komplexes erfolgte mit 25 cm<sup>3</sup> 2-n. NaOH. Die Aufarbeitung lieferte 3,6 g rohes Cycloketon. Da dieses noch schwach sauer reagierte, wurde es nochmals mit NaOH geschüttelt. Das so erhaltene Produkt zeigte (ohne Reinigung mit Girard-Reagens): Sdp.<sub>0,15</sub> 83–87°;  $d_4^{20} = 0,9308$ ;  $n_D^{20} = 1,5042$ ;  $M_D$  ber. für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O  $\bar{x}$  63,74; gef. 65,65;  $EM_D = +1,92$ .

3,108 mg Subst. gaben 9,303 mg CO<sub>2</sub> und 2,997 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,69 H 10,79%

Phenylsemicarbazon, nach 4maligem Umkristallisieren aus CH<sub>3</sub>OH: Smp. 171,5°; Misch-Smp. mit einem bei 172° schmelzenden Präparat aus (±)- $\alpha$ -Iron ebenso.

3,714 mg Subst. gaben 10,124 mg CO<sub>2</sub> und 2,864 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub> Ber. C 74,30 H 8,61% Gef. C 74,39 H 8,63%

Die Analysen und Aufnahmen der UV.-Spektren wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Herr W. Manser) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Es wird eine neue Synthese des Irons beschrieben, welche statt von 2,3-Dimethyl-hepten-(2)-on-(6) von dem isomeren, durch Abbau von Thujon erhältlichen 2-Methyl-3-methylen-heptanon-(6) ausgeht.

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

## 96. Produits à odeur de violette.

44<sup>e</sup> communication<sup>1)</sup>.

### Synthèse du diméthyl-3,7-méthylène-6-octène-2-al

par M. Stoll et B. Willhalm.

(21 II 52)

Nous avons montré dans un travail précédent<sup>2)</sup> comment on pouvait transformer la diméthyl-hepténone en  $\epsilon$ -méthylcitral à l'aide de la méthode d'*Arens & van Dorp*. Dans le présent travail, nous avons étudié la même transformation, en partant de la méthyl-6-méthylène-5-heptanone-2 (I) et aboutissant au diméthyl-3,7-méthylène-

<sup>1)</sup> 43<sup>e</sup> communication Helv. **35**, 771 (1952).

<sup>2)</sup> Helv. **33**, 2019 (1950). Entre temps ont paru sur ce même sujet un brevet suisse N° 266 891 et un travail de M. Y. R. Naves, Bl. [5] **18**, 374 (1951). Dans une note, Helv. **34**, 411 (1951), ce dernier revendique la priorité du projet de cette synthèse (1949) et affirme que ce projet a été mené à bonne fin et que ce travail a servi à la demande de brevet suisse N° 49 136 déposée le 28 septembre 1949. Cette demande, qui a abouti au brevet suisse N° 266 891, émane de la Maison *Organon* (Pays-Bas) et revendique une priorité néerlandaise du 20 février 1947.