

- [11] J. J. Eisch & A. M. Jacobs, J. org. Chemistry 28, 2145 (1963).
 [12] S. K. Malhotra & H. J. Ringold, J. Amer. chem. Soc. 85, 1583 (1963) and earlier works quoted.
 [13] G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte & E. Demole, Helv. 54 (1971).
 [14] C. H. Eugster, L. Leichner & E. Jenny, Helv. 46, 543 (1963).
 [15] H. O. House & T. H. Cronin, J. org. Chemistry 30, 1061 (1965).
 [16] H. Lindlar, Helv. 35, 466 (1952).

190. Die Stereochemie der Irone

von V. Rautenstrauch und G. Ohloff

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

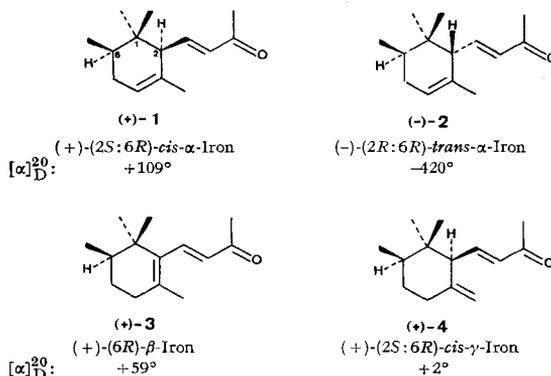
Herrn Dr. Roger Firmenich zum 65. Geburtstag gewidmet

(29. VI. 71)

Summary. The 6*R* configuration of (+)-*cis*- γ -irone [(+)-**4**] was established by chemical correlation with (-)-camphor. (+)-*cis*- γ -irone [(+)-**4**] was converted into (+)-*cis*- α -irone [(+)-**1**], (-)-*trans*- α -irone [(-)-**2**], and (+)- β -irone [(+)-**3**], which therefore also have the 6*R* configuration. The 2*S* configurations of (+)-*cis*- α -irone [(+)-**1**] and (+)-*trans*- α -irone [(-)-**2**] were determined by comparison of their circular dichroism with that of *R*- α -ionone [(+)-**5**]. The 2*S* configuration of (+)-*cis*- γ -irone [(+)-**4**] was established by chemical correlation with (+)-*cis*- α -irone [(+)-**1**].

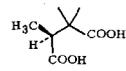
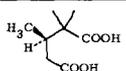
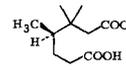
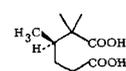
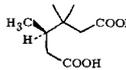
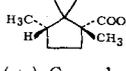
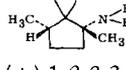
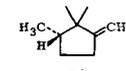
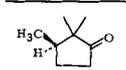
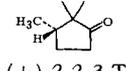
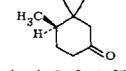
Der Strukturbeweis für α - und β -Irone durch Synthese [1] [2] gelang erst mehr als 75 Jahre nach ihrer Entdeckung [3] im ätherischen Öl einer Schwertlilienart [4]. Bis heute ist die Aufklärung der Stereochemie dieser Serie von Veilchenriechstoffen über Ansätze nicht hinausgegangen. So versuchte man z.B. die relativen Konfigurationen über die *Auwers-Skita'sche* Regel zuzuordnen [5]. Ob diese Regel hier in ihrer ursprünglichen oder revidierten [6] Form angewendet werden kann, ist allerdings fraglich¹⁾. Ebenso reichen die bisher vorliegenden Fakten für die Festlegung der Chiralitätszentren nicht aus [7].

In der vorliegenden Arbeit werden nun Versuche beschrieben, die zur Aufklärung der absoluten Konfiguration der Irone **1–4** führten.



¹⁾ Vgl. die ausführliche Diskussion darüber bei *Storni* [7].

Tabelle 1. Absolute Konfiguration einiger mit dem Chiralitätszentrum C-6 der Irone verknüpfter Verbindungen

	Chiralität	$[\alpha]_D$	Smp.	Lit.
 (+)-Trimethylbernsteinsäure	S	+ 24° (keine weiteren Angaben)	144–145°	[8]
 (+)-2,2,3-Trimethylglutarsäure	R	+ 9° (c = 4,5 in CHCl ₃)	113–114°	[8]
 (+)-3,3,4-Trimethyladipinsäure	R	+ 7,4° (c = 3,8 in C ₂ H ₅ OH)	122–123°	[8]
 (+)-2,2,2,3-Trimethyladipinsäure	R	positiv	79–81°	[8] [9]
 (+)-3,3,3,4-Trimethylpimelinsäure	R	+ 46° (c = 5 in Benzol)	58–60°	[8] [9]
 (+)-Campholsäure	1 R : 3 S	+ 54° (c = 10 in CHCl ₃)	99–101°	a)
 (+)-1,1,2,2,3-Tetramethyl- cyclopentylamin	1 R : 3 S	+ 35° (c = 15,3 in EtOH)	flüssig	a)
 (+)-1-Methylen-2,2,3-trimethyl- cyclopentan	S	+ 3° (c = 58,28 in CHCl ₃)	flüssig	a)
 (-)-2,2,2,3-Trimethyl-cyclopentanon	S	- 78° (c = 4,69 in CHCl ₃) - 80° (in Substanz)	flüssig	a)
 (+)-2,2,2,3-Trimethyl-cyclopentanon	R	+ 76°	flüssig	[8]
 (-)-3,3,3,4-Trimethyl-cyclohexanon	R	- 23° (in Substanz)	flüssig	[8] [9]

a) Die vorliegende Arbeit.

Beim Abbau von hauptsächlich (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] enthaltenden Fraktionen durch Ozonolyse und anschliessende Chromtrioxid-Oxydation fassten *Ruzicka et al.* [8] [9] [10] als Reaktionsprodukte (+)-3,3,4-Trimethylpimelinsäure²⁾ und (+)-2,2,3-Trimethyladipinsäure²⁾. Letztere Dicarbonsäure lieferte bei der trockenen Destillation (+)-2,2,3-Trimethylcyclopentan²⁾. Sein Enantiomerer erhielten wir durch gezielten Abbau von (+)-Campher. Dazu wurde (+)-Campholsäure [11] mit Stickstoffwasserstoffsäure/Schwefelsäure in (+)-1,2,2,3-Tetramethyl-cyclopentylamin²⁾ überführt und dieses mit Formalin/Ameisensäure methyliert. Durch Quaternierung mit Dimethylsulfat und anschliessende *Hofmann*-Eliminierung wurde (+)-1-Methylen-2,2,3-trimethyl-cyclopentan²⁾ gewonnen, das bei der Ozonolyse (–)-2,2,3-Trimethylcyclopentanon²⁾ lieferte. Das die Methylgruppe tragende Chiralitätszentrum des (+)-*cis*- γ -Irons [(+)-**4**] ist dadurch auf direktem Wege mit dem (1*S*)-Campher [12] verknüpft, was die Zuordnung der 6*R*-Konfiguration [13] im Naturprodukt (+)-**4** zur Folge hat.

Durch vollständige Isomerisierung der semicyclischen Doppelbindung in die endocyclische Lage konnten wir (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] mit den übrigen Ironen konfigurativer verknüpfen. Dies gelang einerseits durch basenkatalysierte Äquibrierung, andererseits durch säurekatalysierte Isomerisierung. Über beide Reaktionen liegen in der Literatur widersprüchliche Angaben vor [14] [15].

Wir fanden, dass bei längerer Behandlung mit methanolisch-wässriger Kalilauge bei 40–45° die Irone **1**, **2**, **3** und **4** in ein Gleichgewichtsgemisch übergehen, welches nach gas-chromatographischer Analyse aus ca. 10% **1**, ca. 37% **2** und ca. 53% **3** besteht. Da beim Übergang von (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] in die Doppelbindungsisomeren das Chiralitätszentrum am C-6 nicht berührt wird, steht für das bei der Äquibrierung von (+)-**4** entstehende (+)-*cis*- α -Iron [(+)-**1**], (–)-*trans*- α -Iron [(–)-**2**] und (+)- β -Iron [(+)-**3**] die 6*R*-Konfiguration fest. Entsprechend liefert (+)-*trans*- α -Iron [(+)-**2**] bei der Äquibrierung (–)- β -Iron [(–)-**3**].

Behandelt man (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] während 1 Std. mit 85-proz. Phosphorsäure bei Raumtemperatur, so lagert es sich in ein Gemisch von etwa 20% β -Iron (**3**)³⁾ und etwa 80% desjenigen (+)-*cis*- α -Irons [(+)-**1**] um, welches bei der basenkatalysierten Äquibrierung nur als Nebenprodukt entsteht. Die beiden diastereomeren α -Irone (**1** und **2**) sowie β -Iron (**3**) sind unter diesen Versuchsbedingungen stabil. Der säurekatalysierte Isomerisierungsprozess verläuft demnach in einer kinetisch kontrollierten Reaktion, wobei im Reaktionsprodukt **1** die Stereochemie der Ausgangsverbindung **4** erhalten bleibt.

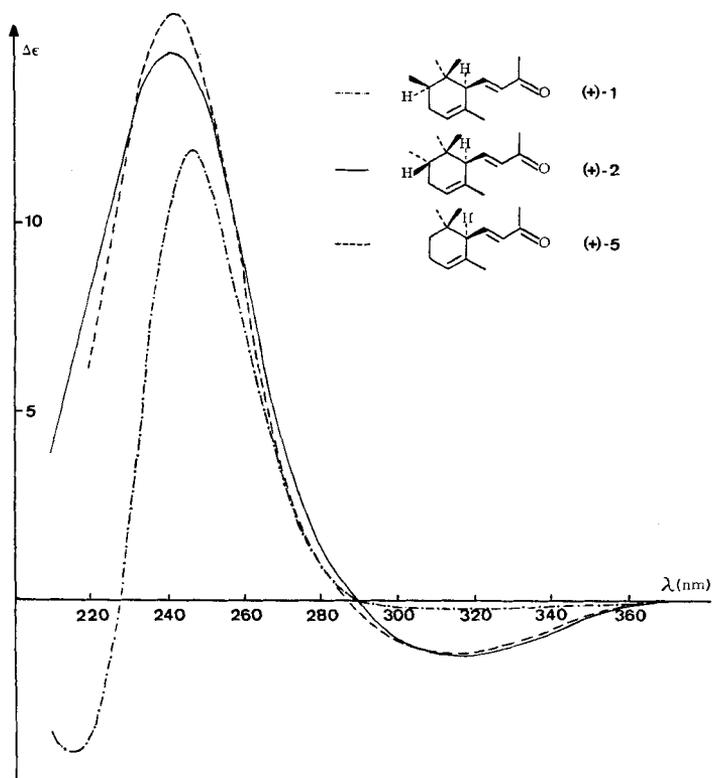
Zur Chiralitätsbestimmung am C-2 der diastereomeren (+)- α -Irone [(+)-**1** und (+)-**2**]⁴⁾, die sich in der Chiralität am C-6 unterscheiden, wurden ihre CD.-Kurven (Fig. 1) mit der des (*R*)- α -Jonons [(+)-**5**]⁵⁾ [16] verglichen. Lage, Vorzeichen und Grösse des *Cotton*-Effektes um 245 nm stimmten bei allen drei Verbindungen im wesentlichen überein. Der Einfluss der 6-Methylgruppe auf den Circular dichroismus der α -Irone ist danach für diese Bande zu vernachlässigen. Somit erscheint dieser spektro-

²⁾ Konfiguration s. Tabelle 1.

³⁾ Die optische Aktivität wurde nicht bestimmt.

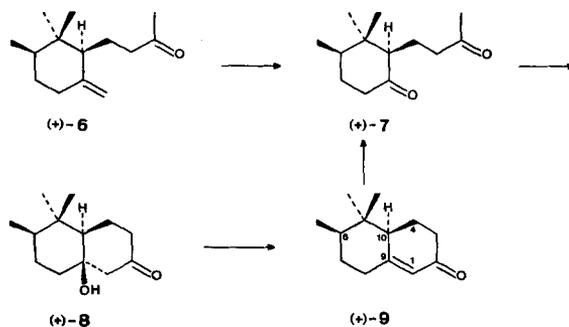
⁴⁾ Das besser zugängliche (–)-**2** wurde gemessen und die Kurve des Enantiomeren gezeichnet.

⁵⁾ Verschiedenes Präfix bei gleicher Konfiguration am C-2 der Irone **1**, **2** und **4** entspricht den Regeln von *Cahn, Ingold & Prelog* [13].



Figur 1. CD.-Kurven

skopische Vergleich geeignet, dem Kohlenstoffatom 2 der beiden (+)- α -Irone [(+)-**1** und (+)-**2**] die 2*S*-Konfiguration zuzuweisen⁶⁾. Da gezeigt wurde, dass **1** und **4** die gleiche relative Konfiguration aufweisen, muss (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] die 2*S*-Chiralität besitzen. Unterstützt wird dieser Befund durch eine Untersuchung von *Storni* [7] über die Rotationsdispersion des (+)-5,5,6-Trimethyl- $\Delta^{1(9)}$ -octalons-2 [(+)-**9**], welches aus (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] über (+)-Dihydro- γ -iron [(+)-**6**], das entsprechende Diketon



⁶⁾ Eine eingehende Diskussion hierüber wird gemeinsam mit anderen Autoren in dieser Zeitschrift erscheinen.

[(+)-7] und das (+)-Decanolon [(+)-8] dargestellt werden konnte. Keton (+)-9 erwies sich als das thermodynamisch stabile Isomere mit gegenüber dem natürlichen (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-4] unveränderter Stereochemie am C-2, wie durch Rückverwandlung von (+)-9 in das ursprüngliche Diketon (+)-7 sichergestellt werden konnte. Die qualitative Übereinstimmung der Rotationsdispersionskurve des Octalons (+)-9 mit der des 19-nor-Testosterons [17] unterstützt die Zuordnung der S-Konfiguration am C-2 des (+)-*cis*- γ -Irons [(+)-4].

Die grossen Cotton-Effekte der α -Irone und des α -Jonons um 245 nm, welche die getroffene Korrelation ermöglichten⁷⁾, sind eine Folge der Anwesenheit einer Konformation mit quasi-axialer Anordnung der Seitenketten in allen drei Verbindungen **1**, **2** und **5**⁶⁾.

Die NMR.-Spektren der beiden α -Irone **1** und **2** entsprechen, bis auf die Signale der Methylgruppen am C-6, dem des α -Jonons (**5**) [18]⁸⁾. Beim *cis*- α -Iron (**1**) sind die geminalen Methylgruppen etwas stärker anisochron ($\delta = 0,62, 0,78$) als bei der entsprechenden *trans*-Verbindung **2** ($\delta = 0,78, 0,82$). Selbst bei Kenntnis der bevorzugten Konformationen⁶⁾ scheint uns die Ableitung der relativen Konfigurationen aus den ¹H-NMR.-Spektren noch nicht möglich, da sich die beiden Diastereomeren nur in der Anordnung der Methylgruppe am C-6 unterscheiden.

Eine Probe eines handelsüblichen Iris-Öles (*Essence absolue* Iris) bestand zu ca. 80% aus einem Irongemisch, welches sich nach gas-chromatographischer Analyse aus (+)-*cis*- α -Iron [(+)-**1**] (39%), (+)-*trans*- α -Iron [(+)-**2**] (16%), β -Iron (**3**)³⁾ (2%) und (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] (43%) zusammensetzte.

(+)-*trans*- α -Iron [(+)-**2**] lag relativ zur höchsten Rotation von $[\alpha]_D^{20} = +420^\circ$, die für diese Verbindung jemals gemessen wurde [25], in 23-proz. optischer Reinheit vor⁹⁾. Die entsprechende Korrelation mit (+)-Campholsäure [**11**] liess den gleichen Schluss zu. Natürliches (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] ($[\alpha]_D^{20} = +3^\circ$) ist durch den Anschluss an das bisher höchstdrehende (–)-*trans*- α -Iron [(–)-**2**] als praktisch optisch rein anzusehen. Daraus können die absoluten Werte für (+)-*cis*- α -Iron [(+)-**1**] mit $[\alpha]_D^{20} = +109^\circ$ und (+)- β -Iron [(+)-**3**] mit $[\alpha]_D^{20} = +59^\circ$ abgeleitet werden. Natürliches (+)-*cis*- α -Iron [(+)-**1**] lag danach in 41-proz. optischer Reinheit vor⁹⁾. Bemerkenswerterweise sind die drei natürlichen Irone **1**, **2** und **4** überwiegend 2S konfiguriert.

Die vorliegenden Ergebnisse erklären die früher beobachtete Umkehr des Dreh-sinnes während der Behandlung natürlicher Iron-Gemische [9] [10b] [15] [26] mit Basen. Weiterhin versteht man nun die beim Iron-Abbau auftretende praktisch racemische Form der 2, 2, 3-Trimethylglutarsäure als ein gemeinsames Abbauprodukt der

⁷⁾ Die entsprechende Korrelation zwischen *cis*- γ -Iron (**4**) und γ -Jonon ist nicht möglich, da sich die Cotton-Effekte als zu schwach erwiesen⁶⁾.

⁸⁾ Gleiches gilt für die NMR.-Spektren des β -Irons (**3**) bzw. β -Jonons [18] und des *cis*- γ -Irons (**4**) bzw. γ -Jonons [19]. In allen untersuchten Fällen (**1–4**) ist die Doppelbindung in der Seitenkette erwartungsgemäss *trans*-konfiguriert ($J = 16$ Hz). Beim *cis*- β -Jonon wurde dagegen eine Koppelungskonstante von $J = 12,5$ Hz [20] gefunden. Da Verbindungen der Iron-Reihe mit einer *cis*-Doppelbindung weder als Naturstoffe auftreten noch durch Cyclisation aus ihren Pseudo-Verbindungen entstehen, schlagen wir vor, die früher in dieser Reihe verwendeten Präfixe *iso*, *neo* und *neois* [21] fallen zu lassen. Bisher hat man Jonone mit *cis*-Doppelbindung in der Seitenkette [22] [23] [24] ausschliesslich durch Photoisomerisierung der *trans*-konfigurierten Verbindungen darstellen können.

⁹⁾ Sicherlich werden die Drehwerte der aus handelsüblichen Ölen gewonnenen Irone je nach Gewinnungsweise variieren, ausgenommen (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**].

beiden Ironen (+)-1 und (+)-2 mit verschiedener C-6-Chiralität. Die an (+)-2, 2,3-Trimethyl-cyclopentanon²⁾ angeschlossene (+)-Dicarbonsäure²⁾ besitzt in praktisch optisch reiner Form eine spezifische Rotation von lediglich $[\alpha]_D = +9^\circ$ [8].

Wir danken Herrn Prof. Klyne (Westfield College, London) und Herrn Dr. Snatzke (Universität Bonn) für die Aufnahme der ORD.- bzw. CD.-Kurven, letzterem und Herrn Dr. Krohmer (Perkin-Elmer AG, Überlingen) für die Mikrobestimmungen der spezifischen Drehungen, Herrn Dr. Scheidegger (Varian AG, Zürich) für die Aufnahme der 100 MHz-Spektren und die Suche nach einem N.O.E., und Fräulein G. Keller für exakte Mitarbeit.

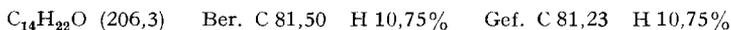
Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt: IR-Spektren: Perkin-Elmer 125. - NMR-Spektren: Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) und HA 100 (Dr. Scheidegger, Varian AG, Zürich). Chemische Verschiebungen sind in ppm (δ -Skala) angegeben. - Massen-Spektren (MS.): Atlas CH4; Einlasstemperatur ca. 150°; Elektronen von ca. 70 eV. - Spezifische Drehungen: Schmidt & Hänsch Polatron I (S. & H.) oder Perkin-Elmer Polarimeter 141 M (141 M) (Dr. Krohmer, Perkin-Elmer AG, Überlingen und Dr. Snatzke, Universität Bonn). - CD.-Kurven: Roussel-Jouan Dichrograph (Dr. Snatzke, Universität Bonn). - Schmelzpunkte (Smp.): Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (nicht korrigiert).

Gas-Chromatographie wurde an den Geräten F & M 500, Carlo Erba Fractovap GT und Carlo Erba P durchgeführt. Zur Analyse benutzten wir Glas- und Metallsäulen mit 4 mm Innendurchmesser und 2,3 bzw. 5 m Länge. Präparative Trennungen erfolgten teils auf den analytischen Säulen, teils auf Glas- und Metallsäulen mit 9 mm Innendurchmesser und 2,3 bzw. 3 m Länge. Am Fractovap benutzen wir eine Metallsäule von 20 mm Innendurchmesser und 2 m Länge. - Trägermaterial: Chromosorb (acid-washed, mesh 60/80). - Flüssige Phase: Carbowax 20 M 15, SOMB und TCEP, sämtlich zu 15%. Die Arbeitstemperaturen lagen zwischen 150 und 180°.

1. *Gas-chromatographische Analyse und Trennung des natürlichen Irongemisches.* Das verwendete Irisöl (*Essence Iris absolue*) bestand zu ca. 80% aus einem Irongemisch und zu ca. 20% aus Methyl- bzw. Äthyl-Myristat (Verhältnis ca. 1:1). Die beiden Ester wurden zunächst auf einer SOMB-Säule von den Irenen abgetrennt (Reihenfolge: Irone, Methyl-, Äthyl-Myristat). Danach wurden die Irone auf einer Carbowax- oder TCEP-Säule aufgetrennt. Das Irongemisch bestand aus ca. 39% *cis*- α -Iron (1), ca. 16% *trans*- α -Iron (2), ca. 2% β -Iron (3) und ca. 43% γ -Iron (4).

Die Irone wurden auf Carbowax in folgender Reihenfolge eluiert: *trans*- α -Iron (2), *cis*- α -Iron (1), γ -Iron (4), β -Iron (3); β - und γ -Iron liessen sich nur schwierig trennen. Reihenfolge auf TCEP: *trans*- α -Iron (2), *cis*- α -Iron (1), β -Iron (3), γ -Iron (4), mit guter Trennung aller Komponenten. Da TCEP-Säulen im Vergleich zu Carbowax-Säulen stärker bluten und niedrigere Arbeitstemperaturen erfordern, wurden die präparativen Trennungen des natürlichen Gemisches, das kaum β -Iron (3) enthält und bei dem man daher auf gute Trennung von β -Iron (3) und γ -Iron (4) verzichten kann, auf Carbowax aufgetrennt. Dies geschah manuell, meist in mehreren Durchgängen. Das nach Abtrennung der Myristinester erhaltene reine Irongemisch zeigte folgende Daten: $\alpha_D^{20} = +28^\circ$ (in Substanz, $l = 1$ cm).



2. *Spektroskopische Charakterisierung.* Die verwendeten Irone waren zu 95-98% rein (Verunreinigungen durch die Isomeren).

a) *IR-Spektren* (als Filme). - *cis*- α -Iron (1): 3015 (*m*), 2960, 2930, 2880, 2840, 1695, 1670, 1620, 1450, 1435, 1390, 1360 (*s*), 1325, 1290 (*m*), 1250 (*s*), 1205, 1170 (*m*), 1110 (*w*), 1060 (*m*), 995, 980 (*s*), 910, 880, 790 (*w*) cm^{-1} .

trans- α -Iron (2): 3010 (*w*), 2960, 2940, 2905, 2880 (*s*), 2815 (*m*), 1690, 1670, 1615 (*s*), 1445, 1430, 1390 (*m*), 1360 (*s*), 1285 (*w*), 1250 (*s*), 1190, 1170, 1140, 1115, 1080, 1050 (*w*), 990, 980 (*m*), 910, 805 (*w*) cm^{-1} .

β -Iron (3): 2960, 2920, 2870 (*s*), 2820 (*m*), 1690, 1670, 1605 (*s*), 1450, 1420, 1385, 1370 (*m*), 1360 (*s*), 1300 (*w*), 1250 (*s*), 1220, 1200, 1170 (*w*), 980 (*m*) cm^{-1} .

cis- γ -Iron (4): 3080 (*w*), 2960, 2920, 2860, 1690, 1675, 1640, 1620 (*s*), 1450, 1390 (*m*), 1360, 1250 (*s*), 1190, 1160 (*w*), 990, 975, 890 (*m*) cm^{-1} .

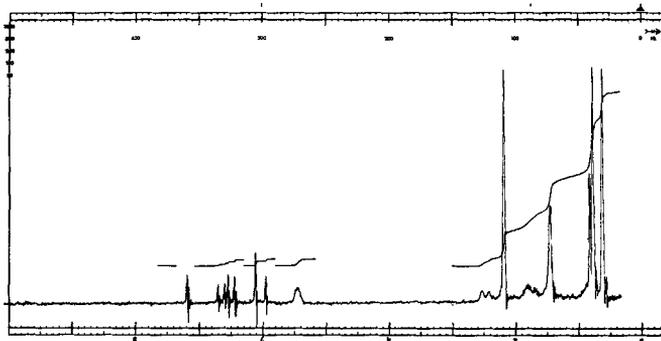
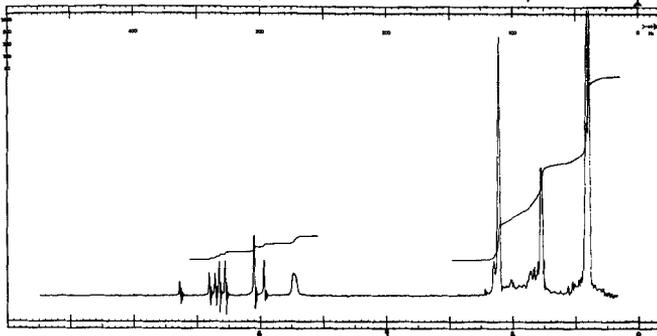
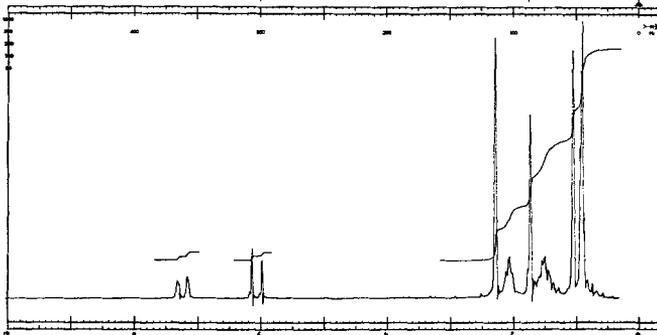
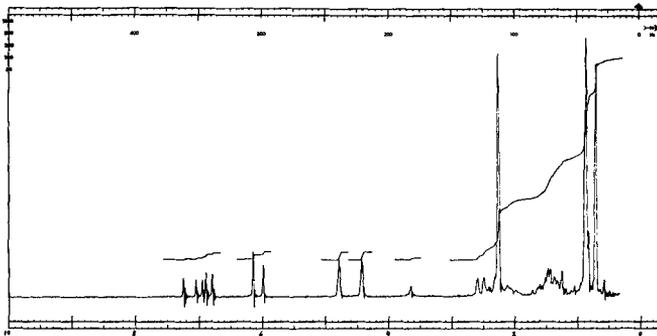
*cis*- α -Iron (1)*trans*- α -Iron (2) β -Iron (3)*cis*- γ -Iron (4)

Fig. 2. NMR.-Spektren

b) *NMR-Spektren* (Varian HA 100, in DCCl_3) (s. Fig. 2): *cis- α -Iron* (1): $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 0,62$ und $0,78$ ppm (s); $\text{>CH-CH}_3 = \text{ca. } 0,8$ ppm (d ; $J = \approx 5$ Hz); $\text{>C-CH}_3 = 1,45$ ppm (s, schwach aufgespalten); >CH_2 , $\text{>CH-CH}_3 = 1,6-1,9$ ppm (m , breit); $-\text{CO-CH}_3 = 2,18$ ppm (s); $\text{>C-H} = 2,47$ ppm (d ; $J = 10,2$ Hz, breit); $\text{>C-H} = 5,46$ ppm (s, breit); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 6,04$ ppm (d ; $J_1 = 16,0$ Hz); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 6,58$ ppm (q ; $J_1 = 16,0$ Hz, $J_2 = 10,2$ Hz).

trans- α -Iron (2): $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 0,78$ und $0,82$ ppm (s); $\text{>CH-CH}_3 = \text{ca. } 0,8$ ppm (d ; $J = \approx 5$ Hz); $\text{>C-CH}_3 = 1,55$ ppm (s, schwach aufgespalten); >CH_2 , $\text{>CH-CH}_3 = 1,5-2,1$ ppm (m , komplex); $-\text{CO-CH}_3 = 2,22$ ppm (s); $\text{>C-H} = 2,24$ ppm (d ; $J = 9,0$ Hz, breit); $\text{>C-H} = 5,46$ ppm (s, breit); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 6,02$ ppm (d ; $J_1 = 16,0$ Hz); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 6,68$ ppm (q ; $J_1 = 16,0$ Hz, $J_2 = 9,0$ Hz).

β -*Iron* (3): $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 0,90$ und $1,05$ ppm (s); $\text{>CH-CH}_3 = \text{ca. } 0,9$ ppm (d ; $J = \approx 5$ Hz); >CH_2 , $\text{>CH-CH}_3 = 1,2-1,8$ ppm (m , breit); $\text{>C-CH}_3 = 1,73$ (s); $\text{>C-CH}_2 = 2,09$ ppm (t , breit); $-\text{CO-CH}_3 = 2,28$ ppm (s); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 6,06$ ppm (d ; $J = 16,0$ Hz); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 7,24$ ppm (d ; $J = 16,0$ Hz, breit).

cis- γ -Iron (4): $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 0,71$ und $0,86$ ppm (s); $\text{>CH-CH}_3 = 0,85$ ppm (d ; $J = \approx 5$ Hz); >CH_2 , $\text{>CH-CH}_3 = 1,0-1,8$ ppm (m , breit); $-\text{CO-CH}_3 = 2,27$ ppm (s); $\text{>C-H} = 2,55$ ppm (d ; $J = 9,9$ Hz, breit); $\text{>C=C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} = 4,43$ und $4,79$ ppm (s, schwach aufgespalten); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 6,07$ ppm (d ; $J_1 = 16,0$ Hz); $\text{O} \begin{matrix} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} = 7,0$ ppm (q ; $J_1 = 16,0$ Hz, $J_2 = 9,9$ Hz).

c) *Massen-Spektren* (% rel. Häufigkeit). - *cis- α -Iron* (1): m/e : 121 (100), 136 (80), 93 (76), 43 (64), 137 (20), 41 (20), 45 (19), 91 (16), 77 (15), 55 (15), 206 (14), 109 (14), 92 (11), 122 (10).

trans- α -Iron (2): Das Spektrum ist praktisch identisch mit dem des *cis- α -Irons* (1).

β -*Iron* (3): m/e : 191 (100), 43 (68), 44 (22), 121 (20), 192 (15), 135 (15), 41 (15), 149 (14), 122 (14), 107 (10), 93 (10), 206 (7).

cis- γ -Iron (4): m/e : 121 (100), 55 (45), 83 (43), 81 (38), 149 (35), 109 (34), 163 (29), 41 (25), 107 (22), 93 (22), 206 (18), 79 (18), 38 (18), 91 (16), 77 (16), 191 (15), 122 (15), 108 (10), 95 (10), 87 (10), 53 (10).

d) *Optische Charakterisierung der natürlichen Ironie aus Essence Iris absolue*. Die Messungen wurden am *Perkin-Elmer* Polarimeter 141M in Methylchlorid als Lösungsmittel durchgeführt (Dr. *Krohmer*, Überlingen). Alle drei Ironie waren > ca. 99% rein (gas-chromatographisch keine Verunreinigung nachweisbar). $[\alpha]_D^{20}$: *cis- α -Iron* [(+)-1]: $+43^\circ$ ($c = 2,42$); *trans- α -Iron* [(+)-2]: $+97^\circ$ ($c = 1,55$); *cis- γ -Iron* [(+)-4]: $+2^\circ$ ($c = 0,443$).

3. (-)-2,2,3-*Trimethyl-cyclopentanon* aus (+)-*Campher*. Zur Darstellung der Campholsäure wurde ohne weitere Reinigung kommerzieller (+)-*Campher* mit einer optischen Rotation von $[\alpha]_D^{22} = +37^\circ$ ($c = 10,0$ in CHCl_3 , S. & H.) verwendet (+)-*Campholsäure* [11], Smp. 99-101°, zeigte $[\alpha]_D^{22} = +54^\circ$ ($c = 10,0$ in CHCl_3 , S & H.).

a) (+)-1,2,2,3-*Tetramethyl-cyclopentylamin*. Zur Aufschlammung von 4,9 g (75 mMol) Natriumazid in 5 ml Wasser, überschichtet mit 50 ml Chloroform, wurden unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von ca. 10 Min. 4,0 ml (7,35 g, 75 mMol) konz. Schwefelsäure getropft. Nach weiteren ca. 30 Min. Rühren wurde die Chloroformschicht abdekantiert und kurz über Natriumsulfat getrocknet.

Zu der so erhaltenen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform wurde eine Lösung von 5,0 g (29 mMol) (+)-*Campholsäure* in 25 ml Chloroform gegeben und dann unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von ca. 30 Min. 15 ml (28,6 g, 280 mMol) konz. Schwefelsäure getropft. Unter kräftigem Rühren wurde aufgeheizt bis die Reaktion unter Gas- und Wärmeentwicklung einsetzte. Nach Abklingen der Reaktion (ca. 10 Min.) wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, nach Erkalten das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, die Chloroformschicht abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit Äther extrahiert und dann unter Eiskühlung und Rühren mit 20-proz. Natronlauge alkali-

lisch gemacht. Dann wurde zweimal mit Äther/Pentan 1:1 extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und die Lösungsmittel über eine 15 cm lange Glasspiralkolonne abdestilliert. Den Rückstand destillierte man schliesslich an einer *Zincke*-Apparatur. Sdp. 47–49°/12 Torr. Ausbeute: 3,72 g (26 mMol entspr. 92% d. Th.). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35^{\circ}$ ($c = 15,3$ in EtOH, S. & H.). IR.-Spektrum (Film): 3390, 3300, 3200 (w), 2950, 2880 (s), 1665, 1610 (m), 1460, 1370 (s), 1290, 1240, 1220, 1190, 1170, 1140, 1100, 1040, 1010, 940 (w), 860, 800 (m) cm^{-1} . NMR.-Spektrum (A 60, CCl_4): $3\text{CH}_3 = 0,68, 0,76$ und $0,98$ ppm (s); $1\text{CH}_3 = 0,85$ ppm (d ; $J = 6\text{Hz}$); breite Signale bei 1,0–2,0 ppm.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ (141,3) Ber. C 76,52 H 13,56 N 9,92% Gef. C 76,58 H 13,69 N 10,07%

b) (+)-1,2,2,3-Tetramethylcyclopentyl-dimethylamin. 0,840 g (5,95 mMol) (+)-1,2,2,3-Tetramethylcyclopentylamin wurden bei Raumtemperatur mit 1,25 ml (0,59 g, 16 mMol) 40-proz. Formalinlösung und 1,0 ml (0,82 g, 18 mMol) Ameisensäure versetzt und das Gemisch 6 Std. auf ca. 120° erhitzt. Nach Erkalten wurden 5 ml konz. Salzsäure zugegeben, mit Wasser verdünnt und die wässrige Phase zweimal mit Äther extrahiert. Danach wurde die wässrige Phase mit 20-proz. Natronlauge alkalisch gemacht, zweimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Äther-Extrakte mit Wasser gewaschen, über Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel über eine 15 cm lange Spiralkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde an einer *Zincke*-Apparatur destilliert. Sdp. 73–74°/12 Torr. Ausbeute: 0,70 g (4,0 mMol; 68%). $\alpha_{\text{D}}^{20} = +58^{\circ}$ (in Substanz, $l = 1$ cm, S. & H.). IR.-Spektrum (Film): 2950, 2870, 2820, 2780, 1460, 1390, 1370 (s), 1300, 1280, 1250, 1230 (w), 1200, 1160, 1140, 1090, 1060, 1040, 1010, 970 (m), 870, 840, 750, 600, 545 (w) cm^{-1} . NMR.-Spektrum (A 60, CCl_4): $3\text{CH}_3 = 0,75, 0,87$ und $0,93$ ppm (s); $1\text{CH}_3 = 0,82$ ppm (d ; $J = \approx 7\text{Hz}$); breite Signale bei 1,1–2,0 ppm; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2 = 2,16$ ppm (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$ (169,2) Ber. C 78,03 H 13,69 N 8,27% Gef. C 78,32 H 14,27 N 8,73%

c) (+)-1-Methylen-2,2,3-trimethyl-cyclopentan. 6,40 g (40 mMol) (+)-1,2,2,3-Tetramethylcyclopentyl-dimethylamin wurden bei Raumtemperatur mit 10,8 ml (14,4 g, 115 mMol) Dimethylsulfat versetzt, die Mischung mit 8 ml Tetrahydrofuran homogenisiert und drei Tage bei Raumtemperatur belassen. Dann wurde das Tetrahydrofuran im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 90 ml Methanol aufgenommen und zu der Lösung unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von ca. 10 Min. eine Lösung von 13,0 g (230 mMol) Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol getropft. Dabei bildete sich ein flockiger, weisser Niederschlag. Das Gemisch wurde 1 Std. bei 40–45° gerührt, dann wurde bei der gleichen Temperatur das Methanol am Rotationsverdampfer abgezogen (ca. 3 Std., 12 Torr). Der feste Rückstand wurde im Hochvakuum pyrolysiert und die flüchtigen Pyrolyseprodukte in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Den Inhalt der Falle destillierte man in einer *Zincke*-Apparatur. Sdp. 67°/100 Torr. Ausbeute: 3,76 g (30 mMol; 75%). Laut gas-chromatographischer Analyse bestand das Destillat zu ca. 95% aus 1-Methylen-2,2,3-trimethyl-cyclopentan und ca. 5% aus 2,3,3,4-Tetramethylcyclopentan-(1.) Die Hauptkomponente wurde gas-chromatographisch rein isoliert (5 m Carbowax, 65°). $[\alpha]_{\text{D}}^{21} = +3^{\circ}$ ($c = 58,28$ in CHCl_3 , S. & H.). NMR.-Spektrum (A 60, CCl_4): $2\text{CH}_3 = 0,80$ und $1,02$ ppm (s); $1\text{CH}_3 = 0,87$ ppm (d ; $J = 6\text{Hz}$); $2 >\text{CH}_2 = 1,55$ und $2,35$ ppm (m , breit); $>\text{C}=\text{CH}_2 = 4,70$ ppm (t ; $J = 2\text{Hz}$).

C_9H_{16} (124,3) Ber. C 87,02 H 12,98% Gef. 87,10 H 12,86%

d) (+)-2,2,3-Trimethyl-cyclopentanon. In eine Lösung von 1,25 g (10 mMol) von (+)-1-Methylen-2,2,3-trimethyl-cyclopentan in einem Gemisch von 10 ml Eisessig und 10 ml Methylenchlorid wurde bei –10 bis –15° Ozon bis zur kräftigen Jodausscheidung eingeleitet. Dann setzte man bei ca. 0° weitere 10 ml Eisessig und anschliessend unter Kühlung im Eisbad und Rühren innerhalb von ca. 10 Min. portionsweise insgesamt 5 g Zinkstaub zu. Unter Rühren liess man die Lösung während 1 Std. auf Raumtemperatur kommen und rührte dann ca. 3 Std. weiter. Danach wurde mit Eiswasser versetzt, einmal mit Äther und einmal mit Pentan extrahiert, die organischen Phasen gründlich mit Wasser und schliesslich mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Pottasche getrocknet und die Lösungsmittel über eine 30 cm lange Spiralkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde an einer *Zincke*-Apparatur destilliert. Sdp. 87–88°/65 Torr. Ausbeute: 0,52 g (4,1 mMol; 41%). Das Destillat wurde, obwohl es schon sehr rein war, gas-chromatographisch gereinigt (2,3 m Carbowax, 60°). Reinheit: $>$ ca. 99% (keine Verunreinigung nachweisbar). $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -73^{\circ}$ ($c = 4,69$ in CHCl_3 , S. & H.). $\alpha_{\text{D}}^{20} = -80^{\circ}$ (in Substanz, $l = 1$ cm, S. & H.); $n_{\text{D}}^{22} = 1,4385$ (Lit.: $n_{\text{D}}^{18} = 1,4395$ [8] [9]). Semicarbazon (aus Methanol): Smp. 216–218° (Lit. [8]:

Smp. 221–222°. IR.-Spektrum (Film): 2960, 2870, 1740, 1460 (s), 1405, 1380, 1370, 1360, 1290, 1250, 1190 (m), 1125 (w), 1090, 1070, 1050 (s), 985, 940, 925, 880, 805, 790, 550, 510 (w) cm^{-1} . NMR.-Spektrum (A60 , CCl_4): $2\text{CH}_3 = 0,78$ und $0,98$ ppm; $1\text{CH}_3 = 1,00$ ppm (d ; $J = 6$ Hz); $2 >\text{CH}_2 = 1,5$ – $2,5$ ppm (breite Signale). MS. (%rel. Häufigkeit): m/e : 70 (100), 55 (68), 69 (50), 126 (42), 41 (36), 84 (25); andere Bruchstücke: 110, 108, 93, 83, 82, 56, 43, 42.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112,2) Ber. C 74,95 H 10,70% Gef. C 74,69 H 10,78%

4. *Isomerisierung der Irone mit Kalium-hydroxid.* - a) *Ausführung:* Eine ca. 0,7 M Lösung des jeweiligen Irons in ca. 1,1 M Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol/Wasser (85:15 (v/v)) wurde 1–8 Tage bei 40–45° gehalten und anschliessend in Wasser gegossen, dem die zur Neutralisierung benötigte Menge Essigsäure zugesetzt war. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten ätherischen Lösungen mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine 30 cm lange Spiralkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde im Hochvakuum an einer Zincke-Apparatur destilliert. Sdp. ca. 60°/0,01 Torr.

b) *Äquilibrierung analytisch.* Wir verfolgten die Äquilibrierung der Irone unter den oben angegebenen Bedingungen zunächst in kleinen Ansätzen (ca. 20–50 mg). Dazu wurden kleine Proben des Gemisches aufgearbeitet und gas-chromatographisch analysiert (Resultat s. Tab. 2). Im Falle des *cis- γ* -Irons (**4**) wurde dazu eine TCEP-Säule, bei den anderen Ironen eine Carbowax-Säule verwendet. Auf die Festlegung der komplexen Kinetiken der einzelnen Reaktionen wurde verzichtet.

Tabelle 2. *Analytische Isomerisierung der natürlichen Irone*

Ausgangsprodukt	<i>cis-α</i> -Iron (1)	<i>trans-α</i> -Iron (2)	β -Iron (3)	<i>cis-γ</i> -Iron (4)
ungefähre Reaktionsdauer	ca. 1 Tag	ca. 8 Tage	ca. 5 Tage	ca. 6 Tage
Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches				
<i>cis-α</i> -Iron (1)	13%	10%	10%	7%
<i>trans-α</i> -Iron (2)	30%	37%	32%	34%
β -Iron (3)	56%	53%	58%	56%
<i>cis-γ</i> -Iron (4)	0%	0%	0%	2%

c) *Präparative Isomerisierung der natürlichen Irone.* Die Reaktionen wurden wie unter 4 a angegeben mit ca. 0,5 g Mengen durchgeführt.

(+) *cis- α* -Iron [(+)-**1**]. Reinheit des Ausgangsproduktes: 93% (+)-*cis- α* -Iron [(+)-**1**]. Verunreinigung: 2% (+)-*trans- α* -Iron [(+)-**2**] und 5% (+)-*cis- γ* -Iron [(+)-**4**]. Eingesetzt: 430 mg. Reaktionsdauer: 1 Tag. Ausbeute 430 mg (81%) Destillat. Zusammensetzung des Gemisches: 12% *cis- α* -Iron (**1**), 29% *trans- α* -Iron (**2**) und 59% β -Iron (**3**).

trans- α -Iron (**2**) und β -Iron (**3**) wurden gas-chromatographisch isoliert. Reinheiten: *trans- α* -Iron (**2**): > ca. 99% (keine Verunreinigung nachweisbar). β -Iron (**3**): 95,5%; Verunreinigung: 1,1% *cis- α* -Iron (**1**) und 3,4% *trans- α* -Iron (**2**).

(+)-*trans- α* -Iron [(+)-**2**]. Reinheit des Ausgangsproduktes: 92% (+)-*trans- α* -Iron [(+)-**2**]. Verunreinigung: 5% (+)-*cis- α* -Iron [(+)-**1**] und 2% (+)-*cis- γ* -Iron [(+)-**4**]. Eingesetzt: 300 mg. Reaktionsdauer: 6 Tage. Ausbeute: 200 mg (66%) Destillat. Zusammensetzung des Gemisches: 9% *cis- α* -Iron (**1**), 36% *trans- α* -Iron (**2**) und 54% β -Iron (**3**).

trans- α -Iron (**2**) und β -Iron (**3**) wurden gas-chromatographisch isoliert. Reinheiten: *trans- α* -Iron (**2**): > ca. 99% (keine Verunreinigung nachweisbar). β -Iron (**3**): 96,5%; Verunreinigung: 2,0% *cis- α* -Iron (**1**) und 1,6% *trans- α* -Iron (**2**).

(+)-*cis- γ* -Iron [(+)-**4**]. Reinheit des Ausgangsproduktes: 92% (+)-*cis- γ* -Iron [(+)-**4**]. Verunreinigung: 2% (+)-*cis- α* -Iron [(+)-**1**] und 5% (+)-*trans- α* -Iron [(+)-**2**]. Eingesetzt: 928 mg. Reaktionsdauer: 5 Tage. Ausbeute: 495 mg (53%) Destillat. Zusammensetzung des Gemisches: 12% *cis- α* -Iron (**1**), 29% *trans- α* -Iron (**2**) und 59% β -Iron (**3**).

trans- α -Iron (**2**) und β -Iron (**3**) wurden gas-chromatographisch isoliert. Reinheiten: *trans- α* -Iron (**2**): > ca. 99% (keine Verunreinigung nachweisbar). β -Iron (**3**): 92,5%; Verunreinigung: 2% *cis- α* -Iron (**1**) und 5,5% *trans- α* -Iron (**2**).

d) *Optische Charakterisierung der Isomerisierungsprodukte.* Die Messungen (s. Tabelle 2) wurden am *Perkin-Elmer* Polarimeter 141 M in Methylchlorid als Lösungsmittel durchgeführt (Dr. G. Snatzke, Bonn).

Aus (+)-*cis-α-Iron* [(+)-1]. Eingesetzt: Gemisch aus 93% (+)-*cis-α-Iron* [(+)-1], 2% (+)-*trans-α-Iron* [(+)-2] und 5% (+)-*cis-γ-Iron* [(+)-4].

Aus dem Isomerisat wurde *trans-α-Iron* (–)-2 isoliert, das > ca. 99% rein war (keine Verunreinigung nachweisbar) mit $[\alpha]_D^{20} = -177^\circ$ (ohne Korrektur; $c = 0,8379$) sowie β -*Iron* (+)-3 mit $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$ (ohne Korrektur; $c = 0,900$) und folgender Reinheit: 95,5% β -*Iron* (+)-3; Verunreinigung: 1,1% *cis-α-Iron* (1) und 3,4% *trans-α-Iron* (2).

Aus (+)-*trans-α-Iron* [(+)-2]. Eingesetzt: Gemisch aus 92% (+)-*trans-α-Iron* [(+)-2], 5% (+)-*cis-α-Iron* [(+)-1] und 2% (+)-*cis-γ-Iron* [(+)-4].

Aus dem Isomerisat wurde *trans-α-Iron* (+)-2 isoliert, das > ca. 99% rein war (keine Verunreinigung nachweisbar) mit $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ (ohne Korrektur; $c = 0,989$) sowie β -*Iron* (–)-3 mit $[\alpha]_D^{20} = -9^\circ$ (ohne Korrektur; $c = 0,965$) und folgender Reinheit: 96,5% β -*Iron* (–)-3; Verunreinigung: 2,0% *cis-α-Iron* (1) und 1,6% *trans-α-Iron* (2).

Aus (+)-*cis-γ-Iron* [(+)-4]. Eingesetzt: Gemisch aus 92% (+)-*cis-γ-Iron* [(+)-4], 2% (+)-*cis-α-Iron* [(+)-1] und 5% (+)-*trans-α-Iron* [(+)-2].

Aus dem Isomerisat wurde *trans-α-Iron* (–)-2 isoliert, das > ca. 99% rein war (keine Verunreinigung nachweisbar) mit $[\alpha]_D^{20} = -385^\circ$ (ohne Korrektur; $c = 0,976$) sowie β -*Iron* (+)-3 mit $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ$ (ohne Korrektur; $c = 1,0969$) und folgender Reinheit: 92,5% β -*Iron* (+)-3; Verunreinigung: 2% *cis-α-Iron* (1) und 5,5% *trans-α-Iron* (2).

e) *Korrekturen für die spezifischen Drehungen.* – *trans-α-Irone* (+)-2, (–)-2. Die isolierten *trans-α-Irone* waren in allen drei Fällen sehr rein (> ca. 99%, keine Verunreinigungen nachweisbar).

Die verwendeten Proben von (+)-*cis-α-Iron* [(+)-1], (+)-*trans-α-Iron* [(+)-2] und (+)-*cis-γ-Iron* [(+)-4] enthielten jeweils bekannte kleine Mengen der beiden anderen *Irone* als Verunreinigung. Für die beobachteten Drehwerte des jeweils isolierten *trans-α-Irons* (+)-2 bzw. (–)-2 lassen sich drei Gleichungen (entsprechend der Zusammensetzung der Ausgangsproben) mit drei Unbekannten (Drehwerte der reinen *Irone* (+)-2 bzw. (–)-2) aufstellen und so die korrigierten Drehwerte der *trans-α-Irone* (+)-2 bzw. (–)-2 aus dem Drehwert des jeweiligen reinen Ausgangsproduktes und damit die optischen Reinheitsgrade der Ausgangsprodukte (bezogen auf die des (+)-*cis-γ-Irons* [(+)-4] (100%)) bestimmen.

Die so korrigierten Drehwerte und die optischen Reinheitsgrade sind in Tabelle 3 angegeben.

β -*Irone* (+)-3, (–)-3. Unter Verwendung der oben gewonnenen Daten lassen sich auch die Drehwerte der bei den Isomerisierungen isolierten β -*Irone* (+)-3 bzw. (–)-3 korrigieren. Dabei wurde einerseits wie oben die Zusammensetzung der Ausgangsprodukte berücksichtigt, und da die vermessenen β -*Iron*-Proben nicht rein waren, auch die Zusammensetzung der gemessenen Probe. Die Drehwerte dieser Verunreinigungen lassen sich entweder direkt aus den Messungen entnehmen oder berechnen. Die so korrigierten Werte sind in Tabelle 3 angegeben.

Der Drehwert des optisch reinen (+)-*cis-α-Irons* [(+)-1] errechnet sich hieraus zu $[\alpha]_D^{20} = +107^\circ$. Durch säurekatalysierte Isomerisierung des optisch reinen (+)-*cis-γ-Irons* [(+)-4] wurde (+)-*cis-α-Iron* [(+)-1] mit $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$ (korrigiert) erhalten (s. Abschnitt 5). Der korrigierte Drehwert des bei der Isomerisierung des (+)-*trans-α-Irons* [(+)-2] wieder isolierten Ausgangsproduktes stimmt exakt mit dem bei direkter Messung erhaltenen überein. Der korrigierte Drehwert für das optisch reine (–)-*trans-α-Iron* [(–)-2] stimmt exakt mit dem von *Naves* [25] gemessenen überein.

5. *Isomerisierung des (+)-cis-γ-Irons [(+)-4] mit Phosphorsäure.* – a) *Analytische Durchführung.* Je 10 μ l (ca. 9 mg, ca. 0,05 mMol) (+)-*cis-γ-Iron* [(+)-4] wurden in einem kleinen Reagensglas mit 17,5 μ l (ca. 9,3 mg, ca. 0,1 mMol) 85-proz. Phosphorsäure versetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur mit einem Magnetprüher intensiv gerührt. Dann wurde Wasser und Pentan zugegeben, die Pentanlösung abgetrennt, eingengt und der Rückstand gas-chromatographisch untersucht (TCEP-Säule) (Resultate s. Tabelle 4).

In den Gemischen war *trans-α-Iron* (2) nicht nachzuweisen. Im Kontrollversuch waren *trans-α-Iron* (2) und β -*Iron* (3) unter den gleichen Bedingungen (60 Min.) stabil.

b) *Präparative Isomerisierung des natürlichen (+)-cis-γ-Irons [(+)-4].* Reinheit des eingesetzten Produktes: 95% (+)-*cis-γ-Iron* [(+)-4]; Verunreinigung: 3% (+)-*cis-α-Iron* [(+)-1] und 1% β -*Iron* (3).

Tabelle 3. Drehwerte und optische Reinheit der Irone

	Spezifische Drehung des bei der Isomerisierung gebildeten			
	<i>trans</i> - α -Irons (+)- 2 bzw. (–)- 2		β -Irons (+)- 3 bzw. (–)- 3	
	direkt $[\alpha]_D^{20}$	korrigiert $[\alpha]_D^{20}$	direkt $[\alpha]_D^{20}$	korrigiert $[\alpha]_D^{20}$
aus (+)- <i>cis</i> - α -Iron [(+)- 1] (unrein) Drehung rein: $[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$ (s. Abschnitt 2 d) (41% optisch rein)	–177°	–170°	+18°	+26°
aus (+)- <i>trans</i> - α -Iron [(+)- 2] (unrein) Drehung rein: $[\alpha]_D^{20} = +97^\circ$ (s. Abschnitt 2 d) (23% optisch rein)	+65°	+97°	–9°	–14°
aus (+)- <i>cis</i> - γ -Iron [(+)- 4] (unrein) Drehung rein: $[\alpha]_D^{20} = +2^\circ$ (s. Abschnitt 2 d) (100% optisch rein)	–385°	–420°	+33°	+59°

Tabelle 4. Analytische Isomerisierung von (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] mit Phosphorsäure

Reaktionsdauer Min.	<i>cis</i> - α -Iron (1) %	β -Iron (3) %	<i>cis</i> - γ -Iron (4) %	<i>cis</i> - α -Iron (1): β -Iron (3)
5	26	6	67	80:20
10	47	10	42	82:18
20	56	13	31	81:19
30	76	18	5	81:19
60	79	19	2	81:19

100 μ l (ca. 94 mg) (+)-*cis*- γ -Iron [(+)-**4**] wurden mit 175 μ l 85-proz. Phosphorsäure bei Raumtemperatur 60 Min. intensiv gerührt. Dann wurde mit Wasser versetzt, dreimal mit Pentan extrahiert, mit Wasser gründlich gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand (77 mg; 82%) bestand aus 79% (+)-*cis*- α -Iron [(+)-**1**], 17% β -Iron (**3**) und 4% γ -Iron (**4**) (TCEP-Säule). Das (+)-*cis*- α -Iron [(+)-**1**] wurde gas-chromatographisch isoliert (Carbowax). Reinheit: > ca. 99% (keine Verunreinigung nachweisbar). $[\alpha]_D^{20} = +109^\circ$ ($c = 0,922$ g in CH_2Cl_2). Um die im Ausgangsprodukt vorhandene Verunreinigung an (+)-*cis*- α -Iron [(+)-**1**] ($[\alpha]_D^{20} = +43^\circ$) korrigiert ergibt sich: $[\alpha]_D^{20} = +111^\circ$ (die Probe ist 98% optisch rein).

6. CD.-Kurven (Lösungsmittel: Äthanol; Raumtemperatur). – (+)- α -Jonon [(+)-**5**]. Reinheit: > ca. 99% (keine Verunreinigung nachweisbar). Das Präparat stammt aus einer Racemat-Spaltung [16] nach der (–)-Menthylhydrazid-Methode. $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ$ ($c = 8,493$ g in EtOH; S. & H.). Bezogen auf den höchsten in der Literatur beschriebenen Drehwert [25] ($[\alpha]_D = -422^\circ$ in EtOH) beträgt die optische Reinheit ca. 13%. Die Kurve wurde auf 100% optische Reinheit umgerechnet. 0,0638 g/100 ml: direkt gemessen

λ_{max}	242 nm	287 nm	315 nm	380 nm
$\Delta\epsilon$	+2,02	0	–0,186	0

umgerechnet

$\Delta\epsilon$	+15,5		–1,45	
------------------	-------	--	-------	--

(–)-*trans*- α -Iron [(–)-**2**]. Es wurde das bei der basenkatalysierten Isomerisierung des optisch reinen (+)-*cis*- γ -Irons [(+)-**4**] isolierte (–)-*trans*- α -Iron [(–)-**2**] (Reinheit: > ca. 99%, keine Ver-

unreinigungen nachweisbar) verwendet. $[\alpha]_D^{20} = -385^\circ$ (s. Abschnitt 4d). Optische Reinheit: 92%. Die Kurve ist auf 100% optische Reinheit umgerechnet.

0,0293 g/100 ml: direkt gemessen	λ_{\max}	241 nm	287 nm	317 nm	380 nm
	$\Delta\epsilon$	-13,36	0	+1,37	0
umgerechnet	$\Delta\epsilon$	-14,52		+1,49	

(+)-cis- α -Iron [(+)-**1**]. Es wurde das bei der säurkatalysierten Isomerisierung des optisch reinen (+)-cis- γ -Irons [(+)-**4**] isolierte (+)-cis- α -Iron [(+)-**1**] verwendet. Reinheit: > ca. 99% (keine Verunreinigung nachweisbar). $[\alpha]_D^{20} = +109^\circ$ (s. Abschnitt 5b). Optische Reinheit: 98%. Die Kurve ist auf 100% optische Reinheit umgerechnet.

0,0493 g/100 ml: direkt gemessen	λ_{\max}	216 nm	228 nm	247 nm	295 nm	318 nm	380 nm
	$\Delta\epsilon$	-3,90	0	+11,94	0	-0,23	0
umgerechnet	$\Delta\epsilon$	-4,0		+12,18		-0,23	

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. R. Naves, A. V. Grampoloff & P. Bachmann, *Helv.* **30**, 1599 (1947).
- [2] H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel & Ch. Tavel, *Helv.* **30**, 1810 (1947).
- [3] F. Tiemann & P. Krüger, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2675 (1893); **28**, 1757 (1895); **31**, 809 (1898).
- [4] E. Gildemeister & Fr. Hoffmann, «Die ätherischen Öle», Bd. IV, v. W. Treibs & K. Bournot, S. 460, Akademie-Verlag, Berlin 1956.
- [5] Y. R. Naves, *Helv.* **31**, 893, 1103, 1871, 2047 (1948); **32**, 2186 (1949); *Bull. Soc. chim. France* **1953**, 551.
- [6] Ch. W. Bekett, K. S. Pitzer & R. Pitzer, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2488 (1947); G. A. Haggis & L. N. Owen, *J. chem. Soc.* **1953**, 408; N. L. Allinger, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3443 (1957); *Experientia* **10**, 328 (1954).
- [7] A. Storni, Dissertation E.T.H. Zürich 1962.
- [8] L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & M. Pfeiffer, *Helv.* **25**, 188 (1942).
- [9] L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & M. Pfeiffer, *Helv.* **30**, 1807 (1947).
- [10] a) L. Ruzicka, H. Schinz & C. F. Seidel, *Helv.* **25**, 188 (1942); b) L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz & Ch. Tavel, *Helv.* **31**, 257 (1948).
- [11] H. Rupe & C. A. Kloppenburg, *Helv.* **2**, 363 (1919); H. Rupe & P. Briellmann, *Helv.* **5**, 767 (1922).
- [12] K. Freudenberg & W. Lwowski, *Liebigs Ann. Chem.* **587**, 213 (1954).
- [13] R. S. Cahn, C. K. Ingold & V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [14] Y. R. Naves, *Helv.* **31**, 1103 (1948).
- [15] P. Büchli, C. F. Seidel, H. Schinz & L. Ruzicka, *Helv.* **32**, 1744 (1948).
- [16] C. H. Eugster, A. Buchecker, Ch. Tscharnner, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* **52**, 1729 (1969).
- [17] C. Djerassi, R. Riniker & B. Riniker, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 6362, 6377 (1956).
- [18] High Resolution n.m.r. Spectra Catalog, Vol. II, Spectra 616, 617, *Varian Associates*, Palo Alto, Calif., 1963.
- [19] D. Felix, G. Ohloff & E. sz. Kovats, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 126 (1962).
- [20] E. N. Marvel, G. Caple, T. A. Gosink & G. Zinner, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 619 (1966).
- [21] Y. R. Naves, *Helv.* **32**, 611, 969 (1949).
- [22] G. Büchi & N. C. Yang, *Helv.* **38**, 1338 (1955).
- [23] G. Büchi & N. C. Yang, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2318 (1957).
- [24] G. Ohloff & J. Becker, *Niederl. Pat.* 6512179 (1966) [*Chem. Abstr.* **66**, 7157 (1967)].
- [25] Y. R. Naves, *Helv.* **30**, 769 (1947).
- [26] C. F. Seidel & L. Ruzicka, *Helv.* **35**, 1826 (1952).