

Mit alkohol. Trimethylamin-Lösung in Vorlage C bildet sich Tetramethylammoniumjodid. Das ausgefallene Rohprodukt gab bei der Analyse:

$C_4H_{12}NJ$  (201.0) Ber. C 23.88 H 6.02 N 6.97 J 63.14

Gef. C 24.22 H 6.31 N 6.57 J 61.93.

In wasserhaltigem Dioxan und in währ. Methanol setzt sich Kaliumjodid in gleicher Weise mit Diazomethan um wie in Wasser.

## 76. Wilhelm Treibs: Über einige Inhaltsstoffe des Irisöls.

[Aus dem wissenschaftlichen Privat-Laboratorium Prof. Dr. W. Treibs,  
Miltitz bei Leipzig.]

(Eingegangen am 13. März 1950.)

Unter Mitverwendung des in einer vorangehenden Mitteilung beschriebenen Verfahrens zur Herausarbeitung von Keton-Anteilen aus Gemischen über die sauren Phthalsäureester ihrer Oxime wurden im Vor- und Nachlauf von Irisöl eine Anzahl Alkohole, Aldehyde und Ketone nachgewiesen. Einige frühere Befunde von Y. R. Naves wurden bestätigt.

Neben den isomeren Ironen  $C_{14}H_{22}O$ , die neuerdings durch die analytischen und synthetischen Arbeiten von Y. R. Naves und Mitarbb. und von L. Ruzicka und Mitarbb.<sup>1)</sup> in den Vordergrund des Interesses getreten sind, enthält das Irisöl zahlreiche alkoholische, phenolische, aldehydische, ketonige und saure Anteile. Nachdem bereits 1907 im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> neben Aldehyden und Säuren ein Terpenkohlenwasserstoff und ein Keton  $C_{10}H_{18}O$  von minzigem Geruch aufgefunden worden waren, stellte Y. R. Naves 1949 im Irisöl Apocinin (Acetovanillin) fest<sup>3)</sup> und arbeitete vermittels des Reagenzes P von Girard und Sandulesco „sekundäre ketonige Bestandteile“ heraus<sup>4)</sup>, in denen er als Semicarbazone nachwies: Acetophenon, ein Äthylenketon  $C_{10}H_{18}O$ , Acetoveratron (3.4-Dimethoxy-acetophenon) und ein Hydroxyketon  $C_{14}H_{24}O_2$  der Ironreihe.

Die vorliegende Untersuchung war in der Hauptsache schon 1944 abgeschlossen. Da der Versuch, ketonige Bestandteile über die Phthalestersäuren ihrer Oxime aus Gemischen herauszuarbeiten, zum ersten Mal, ohne breitere Vorversuche, im Verlaufe dieser Untersuchung unternommen, und da die systematische Erprobung erst viel später 1949 durchgeführt wurde<sup>5)</sup>, so konnte die Anwendung dieses neuen Verfahrens noch nicht mit der wünschenswerten Konsequenz vorgenommen werden.

Gesammelte Irisvorläufe wurden an einer Perlen-Kolonne in 5 Fraktionen der Siedegrenzen (8Torr): 1.) 42–54°, 2.) 54–70°, 3.) 70–80°, 4.) 80–100°, 5.) 100–135° aufgeteilt.

Die Fraktion 1 bestand weit überwiegend aus Furfurol und enthielt daneben einen Terpenkohlenwasserstoff. In der Fraktion 2 waren nicht näher untersuchte Aldehyde enthalten. Aus der Fraktion 3 wurden nach

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta **30** [1947], **31** [1948], **32** [1949], zahlreiche Veröffentlichungen.

<sup>2)</sup> Schimmels Ber. April 1907, 65. <sup>3)</sup> Helv. chim. Acta **32**, 1351 [1949].

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta **32**, 2171 [1949].

<sup>5)</sup> W. Treibs u. H. Röhnert, B. **83**, 186 [1950].

Entfernen der Alkohole als Borsäureester zwei Monoketone  $C_{10}H_{16}O_2$  (I und II) über ihre Semicarbazone, von denen nur das eine (I) krystallisiert erhalten werden konnte, abgetrennt:

	Sdp. <sub>9</sub>	$d_{4}^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$
I	66–72°	0.9180	+ 5°15'	1.46988
II	65–70°	0.9596	+16°40'	1.48348

In der von Alkoholen befreiten großen Fraktion 4 wurden einige interessante Carbonylverbindungen nachgewiesen. Das Destillat der Borierung schied bei Zusatz von Semicarbazidlösung augenblicklich und in reichlicher Menge ein festes Semicarbazon  $C_{10}H_{19}ON_3$  vom Schmelzpunkt 164–165° aus, wobei das Reagens nur solange hinzugefügt wurde, als sofortige Ausscheidung stattfand. Die Mutterverbindung der Formel  $C_9H_{16}O$  konnte trotz Verwendung der verschiedensten Säuren nicht regeneriert werden, doch trat bei dieser Behandlung stets ein stechender Aldehydgeruch auf. Bei der Hydrierung lagerte das Semicarbazid  $C_{10}H_{23}ON_3$  über, das mit Mineralsäuren wasserlösliche Salze bildete. Das 1. Mol. Wasserstoff sättigte eine  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ab, das 2. lagerte sich an die Doppelbindung der Gruppierung  $\text{C}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  an. Nach Ozonisierung des Semicarbazons konnte Heptylaldehyd als Dinitrophe-nylyhydrazon festgestellt werden. Der Irisölvorlauf enthält demnach Nonen-(2)-al-(1) (III), einen ungeradzahligen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd, während bisher nur geradzahlige Verbindungen dieser Verbindungsklasse in Pflanzenölen festgestellt wurden, z. B. das Decen-(2)-al-(1) durch Naves<sup>6)</sup> im süßen Orangenöl.

Da die Fraktion 4 nach der Semicarbazid-Behandlung noch reichliche Ketomengen enthielt, wurde sie oximierte. Die Oxime wurden in siedender Ätherlösung in die Phthalestersäuren verwandelt und als Salze herausgearbeitet<sup>5)</sup>. Das regenerierte Oximgemisch konnte durch fraktionierte Destillation in 2 isomere Oxime  $C_{10}H_{17}ON$  zerlegt werden, von denen das eine krystallisierte und sich über das Mutterketon  $C_{10}H_{16}O$  (V) in ein festes Semicarbazon überführen ließ vom selben Schmelzpunkt wie das gleiche Derivat des physikalisch nicht näher definierten Ketons  $C_{10}H_{16}O$  von Naves<sup>4)</sup>. Das zweite Oxim krystallisierte ebensowenig wie das über das Mutterketon (IV) erhaltene Semicarbazon. Die beiden Ketone IV und V zeigten ähnliche physikalische Eigenschaften und den gleichen angenehmen, minzigen und zugleich carvonartigen Geruch. Beide nahmen bei der katalytischen Hydrierung je 1 Mol. Wasserstoff auf unter Übergang in das Dihydroketon  $C_{10}H_{18}O$  (VII). Da sich beide Ketone nach E. Weitz in permanganatbeständige, krystallisierende Ketooxido-Verbindungen  $C_{10}H_{16}O_2$  (VIII und IX) überführen ließen, liegen monocyclische,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone vor. Bei der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens handelt es sich vielleicht um Stereoisomere. Ihre Behandlung, zunächst mit Ozon, dann mit Permanganat, ergab sowohl neutrale, wie

<sup>6)</sup> Perfum. Essent. Oil Report 38, 129 [1947].

saure Oxydationsprodukte, die mit Hypojodid-Lösung Jodoform abspalteten. Eine Methylgruppe muß also entweder der Ketogruppe benachbart sein oder an der Doppelbindung stehen. Im Gegensatz zu den meisten  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Terpenketonen verhielten sich beide Ketone in alkalisch-alkoholischer Lösung gegen Sauerstoff sehr reaktionsträge; sie (IV und V) scheinen mit keinem bekannten, natürlichen, monocyclischen Keton identisch zu sein.

Das Oximierungsgemisch der Fraktion 4, dem nach nochmaliger Behandlung mit Phthalsäureanhydrid in siedendem Äther keine ketonigen Anteile mehr entzogen werden konnten, gab bei der fraktionierten Destillation als höchstsiedenden Anteil ein weiteres Oxim, aus dem ein drittes Keton  $C_{10}H_{16}O$  (VI) von süßem Carvongeruch regeneriert wurde. Demnach reagieren nicht alle Oxime von Ringketonen mit Phthalsäureanhydrid.

Die folgende Zusammenstellung gibt die Eigenschaften der verschiedenen Ketone wieder:

	Sdp.	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$
Keton IV .....	82–86° (8 Torr)	0.9242	+10°10'	1.46802
Keton V .....	85–92° "	0.9345	+ 5°	1.47292
Keton VI .....	80–85° "	0.9410	+25°50'	1.48071
Dihydroketon VII aus V	215–218° (745 Torr)	0.8943	+ 3°	1.45442

Die Fraktion 5 des Vorlaufs wurde gemeinsam mit dem Irisöl-Nachlauf verarbeitet. Dieser bestand weit überwiegend aus Säuren, von denen er zunächst befreit wurde. Der neutrale Anteil schied beim Abkühlen große Kryostalle von Myristinsäure-äthylester aus. Nach Verseifung wurden die alkaliunlöslichen Produkte gemeinsam mit Fraktion 5 des Vorlaufs über eine Kolonne in 3 Anteile von folgenden Siedepunktsintervallen (8 Torr) zerlegt: 1.) 100–130°, 2.) 130–150° und 3.) 150–175°. Die Fraktionen 1 und 2 wurden, jede für sich, von Alkoholen durch Borierung befreit und dann oximierte. Das in siedendem Äther in die Phthalestersäuren übergeführte und daraus regenerierte zähe Oximgemisch enthielt die noch im Vor- und Nachlauf vorhandenen Ironte  $C_{14}H_{22}O$  (X).

Die Fraktion 3 bestand aus einem Gemisch von Sesquiterpenalkoholen  $C_{15}H_{26}O$  (XI), das angenehm nach Cedernholz und Juchten roch. Bei der Selen-Dehydrierung wurde kein Azulen und bisher auch kein definierter aromatischer Kohlenwasserstoff erhalten. Nach den Konstanten liegen bicyclische Alkohole vor, die durch Chromsäure teilweise zu Säuren, teilweise zu einem Keton  $C_{15}H_{24}O$  (XII) von Vetivongeruch oxydiert wurden:

	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$
Alkohol XI .....	0.9762	+2°45'	1.51600
Keton XII .....	0.9691	+7°30'	1.50485

Die gesamten Alkohole des Irisöls, die aus dem Vor- und Nachlauf als Borsäureester abgetrennt worden waren, wurden durch Destillation bei 8 Torr in folgende Fraktionen zerlegt:

1.) 70–80°, 2.) 80–90°, 3.) 90–100°, 4.) 100–110°, 5.) 110–120°, 6.) 120–135°, 7.) 135–150° (Konstanten s. im Versuchsteil).

Die Fraktion 1 roch nach Geraniol, die Fraktionen 2 und 3 campherartig, während 3 bis 5 zunehmend äußerst angenehmen milden Teegeruch zeigten. Bei der Chromsäureoxydation von Fraktion 4 entstand ein Keton  $C_{10}H_{14}O$ , das in ein festes Semicarbazon übergeführt werden konnte und demnach aus einem sekundären Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  (XIII) stammte, sowie ein isomeres Keton  $C_{10}H_{14}O$ , das also ebenfalls aus einem sekundären Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  (XIV) entstanden ist und das ein zähes Semicarbazon gab. Die analoge Oxydation von Fraktion 6 führte zu einem Keton  $C_{14}H_{22}O$  vom Geruch nach Jonon und Iron, das durch ein festes Semicarbazon charakterisiert wurde. Seine Konstanten waren denen des  $\gamma$ -Irons<sup>7)</sup> sehr ähnlich:

	Sdp. <sub>7</sub>	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$
Keton $C_{14}H_{22}O$ ...	124—127°	0.937	+18	1.4983
$\gamma$ -Iron <sup>7)</sup> .....		0.939	+22	1.5050

Es dürfte daher im Ausgangsalkohol ein Irol  $C_{14}H_{24}O$  (XV) vorliegen.

In der Fraktion 7 von angenehmem, milden Geruch nach Tabak, in der durch Titration mit Hydroxylamin Carbonylgruppen nachweisbar waren, wurde ein Keton  $C_{14}H_{24}O_2$  (XVI) als festes Semicarbazon abgeschieden, das zweifellos mit dem Hydroxyketon der Ironreihe von Naves<sup>4)</sup> identisch ist. Der durch mehrmalige Ausfällung aus alkalischer Lösung mittels Kohlensäure gereinigte phenolische Anteil bestand fast völlig aus Eugenol  $C_{10}H_{12}O_2$  (XVII), das als Benzoësäureester und Phenylurethan charakterisiert wurde.

Nach Kenntnisnahme der Arbeit von Naves<sup>4)</sup> und auf Grund unserer eigenen neueren Untersuchungen<sup>5)</sup> wurden die gemischt aliphatisch-aromatischen Ketone Acetophenon (XVIII) und Acetoveratron (XIX) durch Umsetzung der oximierten und, wie oben beschrieben, nach Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid in siedendem Äther von cyclischen Ketonen befreiten Fraktionen 4 des Vorlaufs, bzw. 2 des Nachlaufs durch Überführung in die Phthalestersäuren ohne Lösungsmittel bei Wasserbadtemperatur<sup>5)</sup> als Oxime herausgearbeitet und durch ihre Semicarbazone charakterisiert.

Für die Überlassung der Vor- und Nachläufe spreche ich der Firma Schimmel, Militz, meinen Dank aus. Die Mikroanalysen wurden von Hrn. R. Martin in der organ.-analytischen Abteilung des Universitätslaboratoriums in Leipzig ausgeführt.

#### Beschreibung der Versuche.

##### A) Irisöl-Vorlauf.

550 g Irisölvorläufe wurden mit Natriumcarbonat-Lösung von geringen Mengen saurer Anteile befreit und durch zweimalige fraktionierte Destillation über eine Glasperlenkolonne in 5 Anteile zerlegt:

	Sdp. <sub>8</sub>	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$	g
1.)	42—54°	1.0616	+1°05'	1.49677	184
2.)	54—70°	0.9870	+0°40'	1.49230	109
3.)	70—80°	0.9422	+1°35'	1.47093	38
4.)	80—100°	0.9478	+3°40'	1.48180	154
5.)	100—135°	0.9538	+17°40'	1.48218	33

<sup>7)</sup> Helv. chim. Acta **16**, 1143 [1933].

Ketone  $C_{10}H_{16}O_2$  (I und II).

Keton I: Nach Abtrennen der Alkohole als Borsäureester wurde die Fraktion 3 in alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Lösung versetzt, wobei nach längerem Stehen ein kristallisiertes Semicarbazon ausfiel, das nach Umkristallisieren aus heißem, wasserhaltigem Alkohol bei 151–152° schmolz. Durch Kochen mit konz. Oxalsäure-Lösung und Wasserdampfdestillation wurde daraus ein Keton  $C_{10}H_{16}O_2$  (I) von unangenehmem Keton-Geruch regeneriert, das bei 66–72° (9 Torr) siedete (Konstanten s. S. 432).

$C_{10}H_{16}O_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.58 Gef. C 71.59 H 9.82.

Keton II: Bei der Wasserdampfdestillation der Mutterlaugen des kristallisierten Semicarbazons blieb ein harzartiges Semicarbazon zurück, aus dem mittels Oxalsäure ein mit I isomeres Keton  $C_{10}H_{16}O_2$  (II) von ganz verschiedenen physikalischen Eigenschaften und Carvon-Geruch regeneriert wurde, das bei 65–70° (9 Torr) siedete (Konstanten s. S. 432).

$C_{10}H_{16}O_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.85 Gef. C 71.50 H 9.23.

## Nonen-(2)-al-(1) (III).

Semicarbazon  $C_{10}H_{19}ON_3$ : Nach Abtrennen der Alkohole als Borsäureester, wobei etwas Verharzung eintrat, wurde die Fraktion 4 in alkohol. Lösung anteilweise so lange mit Semicarbazid-Lösung versetzt, als sofort unter spontaner Erwärmung Krystalle ausfielen. Das Semicarbazon (42 g) kristallisierte aus heißem Alkohol in voluminösen, atlasglänzenden, seidenweichen Blättchen, die bei 165.5–166.5° schmolzen.

$C_{10}H_{19}ON_3$  (197.3) Ber. C 60.89 H 9.71 N 21.30 Gef. C 61.11 H 9.49 N 21.31.

Semicarbazid  $C_{10}H_{23}ON_3$ : 2 g Semicarbazon in 110 ccm Methanol nahmen in 1 Stde. mit 0.2 g Platinoxyd (Adams-Katalysator) 525 ccm (je Mol. etwa 2 Mol.) Wasserstoff auf. Der Methanolrückstand schied sich aus wasserhaltiger Methanolösung in kompakten Kräckchen ab, die bei 103–104° schmolzen.

$C_{10}H_{23}ON_3$  (201.3) Ber. C 59.66 H 11.52 N 20.88 Gef. C 59.48 H 11.93 N 20.71.

Das Hydrierungsprodukt löste sich in heißer verd. Salzsäure und schied sich beim Erkalten in Nadelchen vom Zersp. 113° aus. Die in Äther unlöslichen Krystalle gingen bei Laugezusatz in den Äther. Das analog hergestellte Schwefelsäure-Addukt zersetzte sich bei 122°.

Ozonspaltung des Semicarbazons zum Heptylaldehyd: 2 g wurden in 25 ccm Eisessig so lange unter Kühlung mit Ozon behandelt, bis Bromlösung nicht mehr entfärbt wurde. Mit Wasserdampf ging ein Öl von starkem Aldehydgeruch über, dessen Dinitrophenylhydrazon gelbe Blättchen bildete, die bei 93° schmolzen.

$C_{13}H_{18}N_4O_4$  (294.3) Ber. C 53.05 H 6.16 N 19.04 Gef. C 52.89 H 5.88 N 19.07.

Ketone  $C_{10}H_{16}O$  (IV, V, VI).

Ketone IV und V: Die Mutterlauge des Semicarbazons des Nonen-(2)-als-(1) (III) wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde abwechselnd anteilweise so lange mit Normallösungen von Hydroxylamin-hydrochlorid und Kaliumhydroxyd in Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis der zugesetzte Indicator (Bromphenolblau) keinen Farbumschlag mehr gab. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand i. Vak. bis zum beginnenden Sieden erhitzt, um ihn zu trocknen, und in trockenem Äther mit einem großen Überschuß von säurefreiem, frisch sublimiertem Phthalsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen des Anhydridüberschusses wurde die Ätherlösung mit konz. Natriumcarbonat-Lösung durchgeschüttelt, wobei 3 Schichten entstanden. Die untere farblose Salzschicht wurde abgezogen. Die beiden oberen Schichten wurden 2 mal mit Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die Zwischenschicht mit bräunlicher Farbe löste. Die Salzlösung wurde durch wiederholten Ausstauen völlig von neutralen Bestandteilen befreit, angesäuert und ausgeäthert. Da die zähen Phthalestersäuren nicht kristallisierten, wurden die Oxime durch warme wässr. Lauge regeneriert und sorgfältig i. Vak. in zwei Fraktionen zerlegt:

1.) 118–122° (6 Torr),  $d_4^{20}$  0.9915,  $\alpha_D$   $-3^{\circ}15'$ ,  $n_D^{20}$  1.49740 (13 g).

2.) 125–130° (6 Torr),  $d_4^{20}$  0.9961,  $\alpha_D$   $-8^{\circ}20'$ ,  $n_D^{20}$  1.50139 (7.6 g).

Die Fraktion 2 erstarrte zu langen Prismen und schied sich aus warmem verd. Methanol in rechteckigen Blättchen ab, die bei 97–98,5° schmolzen.

$C_{10}H_{17}ON$  (167.2) Ber. C 71.81 H 10.02 N 8.37

Gef. C 71.66 H 10.48 N 8.33 (zähflüssiges Oxim des Ketons IV)

Gef. C 71.57 H 10.41 N 8.30 (kristallisiertes Oxim des Ketons V).

Aus den beiden Ketoximen wurden die Ketone IV und V mittels heißer, währ. Oxalsäure regeneriert (Konstanten s. S. 433).

$C_{10}H_{18}O$  (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.67 H 10.42 (Keton IV)

Gef. C 78.75 H 10.77 (Keton V).

Das leicht in Methanol lösliche, gut kristallisierende Semicarbazone von Keton V schmolz bei 165–166° (Naves<sup>4</sup>): 167–168°. Das zähe Semicarbazone von Keton IV kristallisierte nicht.

Dihydroketon  $C_{10}H_{18}O$  (VII): 1 g Keton IV bzw. V nahm in 5 ccm Methanol mit 0.1 g Platinoxyd in einer Stunde 165 ccm (etwa 1 Mol.) Wasserstoff auf. Das Dihydroketon siedete bei 215–218° (740 Torr) (Konstanten s. S. 433). Es zeigte noch den gleichen süßen, carvonartigen Geruch wie die Muttersubstanz.

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.57 H 11.32.

Ketooxidoverbindungen  $C_{10}H_{18}O_2$  (VIII u. IX): a) 1 g Keton V wurde in 20 ccm Methanol gelöst und unter Kühlung mit 10 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd und mit 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methanol versetzt. Nach 3-tägig. Stehen im Eisschrank wurde das Reaktionsprodukt mit 30 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der neutrale Ätherrückstand erstarrte und wurde auf Ton abgestrichen. Er schied sich aus heißer Cyclohexan-Lösung in paraffinartigen, silberglänzenden Blättchen (IX) vom Schmp. 121–122° ab, die einen eigenartigen, angenehmen, etwas seifenartigen Geruch zeigten und gegen Permanganat beständig waren.

$C_{10}H_{18}O_2$  (168.2) Ber. C 71.39 H 9.85 Gef. C 71.07 H 10.18.

b) Das Keton IV gab auf die gleiche Art eine Ketooxidoverbindung VIII vom gleichen Aussehen und Geruch, die aber bei 104° schmolz.

Keton VI: Die nicht als Phthalestersäuren ausgezogenen Anteile des Oximierungsgemisches wurden nochmals mehrere Std. auf die gleiche Weise in Äther mit Phthalsäureanhydrid erhitzt, wonach keine weitere Phthalestersäure mehr abgeschieden werden konnte. Bei der fraktionierten Destillation des zuvor mit Lauge erhitzten Reaktionsgemisches verblieb als höchstsiedender Anteil ein zähes Oxim ( $d_4^{20}$  1.0052,  $\alpha_D^{20}$  +22°30',  $n_D^{20}$  1.51118), das bei 137–142°/7 Torr überging (3.7 g). Durch heiße, verd. Schwefelsäure wurde daraus ein drittes Keton von reinem Carvongeruch regeneriert, das bei 80–85°/8 Torr siedete (Konstanten s. S. 433).

$C_{10}H_{18}O$  (152.2) Ber. C 78.9 H 10.59 Gef. C 79.35 H 10.34.

Dieses Keton bildete langsam ein schwer lösliches Semicarbazone vom Schmp. 218°, das mit dem Semicarbazone des angeblichen Ketons  $C_{10}H_{18}O$  von Schimmel<sup>2</sup>) vom gleichen Schmp. 217–218° identisch sein dürfte.

### B) Irisöl-Nachlauf.

900 g Irisnachläufe, die beim Abkühlen halbfest wurden, wurden in äther. Lösung von Säuren und Phenolen befreit. Nach dem heißen Verseifen mit überschüss. alkohol. Kalilauge blieben nur 33 g neutrale Anteile zurück, die zusammen mit der Fraktion 5 des Vorlaufs bei 8 Torr in 3 Fraktionen zerlegt wurden:

	Sdp. <sub>8</sub>	$d_{20}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$
1.)	110–130°	0.9448	+8°20'	1.48415
2.)	136–150°	0.9345	+29°10'	1.49519
3.)	150–175°	0.9680	+2°30'	1.51244

### Ironen $C_{14}H_{22}O$ (X).

Die von alkohol. Anteilen als Borsäureester befreiten Fraktionen 1 und 2 wurden getrennt oximiert, in äther. Lösung 2 Std. mit Phthalsäureanhydrid erhitzt und wie oben

beschrieben weiter verarbeitet. Durch alkal. Hydrolyse der gereinigten Phthalestersäuren wurde das sehr zähe Oxim-Gemisch der Ironen erhalten, das bei 165–170°/8 Torr destillierte.

$C_{14}H_{23}ON$  (221.3) Ber. C 75.96 H 10.64 N 6.31 Gef. C 75.82 H 10.40 N 6.22.

Sesquiterpenalkohole  $C_{15}H_{26}O$  (XI).

Fraktion 3 des Nachlaufs ging beim Refraktionieren bei 170–172°/8 Torr als viscose Flüssigkeit über (Konstanten s. S. 433).

$C_{15}H_{26}O$  (222.4) Ber. C 81.02 H 11.75

Gef. C 80.68 H 11.37 Äquiv. 0.92 (Zerewittinoff).

Oxydation zum Sesquiterpenketon  $C_{15}H_{24}O$  (XII): 2 g des vorstehenden Alkohols wurden in 20 ccm Eisessig mit der Lösung von 1.5 g Chromtrioxyd in 2 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm Eisessig versetzt, wobei sofort Erwärmung eintrat. Nach Entfernung der erheblichen Säuremenge in Ätherlösung mittels Natriumcarbonats verblieb ein neutraler Anteil (0.78 g), der bei 158–162°/12 Torr siedete (Konstanten s. S. 433).

$C_{15}H_{24}O$  (220.3) Ber. C 81.76 H 10.96

Gef. C 81.42 H 10.62 Äquiv. 0.75 (Oximzahl).

Feste Derivate des Ketons wurden bisher nicht erhalten.

Alkohole.

Die über die Borsäureester abgeschiedenen Alkohole des Vor- und Nachlaufs wurden bei 8 Torr in folgende 7 Fraktionen zerlegt:

	Sdp.	$d_4^{20}$	$\alpha_D^{20}$	$n_D^{20}$
1.	70–80° (8 Torr)	0.9270	-5°25'	1.47544
2.	80–90° "	0.9282	-3°20'	1.47466
3.	90–100° "	0.9328	-8°5'	1.48131
4.	100–110° "	0.9287	-1°20'	1.47701
5.	110–120° "	0.9308	+4°20'	1.47965
6.	120–135° "	0.9308	+9°5'	1.48444
(Irol aus Iron <sup>a)</sup>	136–140° (13 Torr)	0.9301	—	1.49410
7.	135–150° (8 Torr)	0.9626	+10°50'	1.50150

Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  (XIII): 9 g der Hauptfraktion 4 wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und mit der Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 50 ccm Eisessig versetzt. Das neutrale Reaktionsprodukt ( $d_4^{20}$  0.9168,  $\alpha_D^{20}$  +12,  $n_D^{20}$  1.48009) von Camphergeruch gab fast augenblicklich ein festes Semicarbazin, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 226° (Zers.) schmolz.

$C_{11}H_{17}ON_3$  (209.3) Ber. C 63.82 H 8.44 Gef. C 64.00 H 8.74.

In Konstanten und Geruch ist das Keton dem Thujon ähnlich.

Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  (XIV): Bei der Wasserdampfdestillation der Mutterlauge des festen Semicarbazins blieb als nicht flüchtiger Rückstand ein zähes Semicarbazin zurück, bei dessen Hydrolyse mittels heißer wäsr. Phthalsäure durch Wasserdampfdestillation ein Keton von Carvongeruch (0.85 g) erhalten wurde ( $d_4^{20}$  0.9594,  $\alpha_D^{20}$  +16,  $n_D^{20}$  1.49505).

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 80.00 H 9.30 Gef. C 79.57 H 9.86.

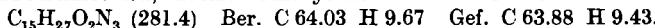
Nach den Konstanten und dem Geruch ist das Keton dem Carvon sehr ähnlich.

Alkohol  $C_{16}H_{24}O$  (XV): 5 g der Fraktion 6 wurden in Eisessig mit 3 g Chromtrioxyd oxydiert. Die neutralen Anteile gaben mit Semicarbazid-Lösung schnell ein festes Semicarbazin, das nach 2-maligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol bei 153–154° schmolz.

$C_{15}H_{22}ON_3$  (263.3) Ber. C 68.39 H 9.58 N 15.59 Gef. C 67.89 H 9.22 N 15.74.

<sup>a)</sup> Helv. chim. Acta 31, 257 [1948].

Oxyketon  $C_{14}H_{24}O_2$  (XVI): Da in der Fraktion 7 ketonige Anteile festgestellt waren, wurde sie in konz. alkohol. Lösung mit Semicarbazid-Lösung versetzt, wobei sich ein festes Semicarbazon ausschied, das nach Umkristallisieren aus Alkohol bei  $239-241^\circ$  schmolz.



### Eugenol (XVII).

Alle phenolischen Anteile des Vor- und Nachlaufs wurden vereinigt und durch 3-maliges Ausfällen aus Laugelösung mittels Kohlendioxyds gereinigt (8.2 g). Sie wurden bei 8 Torr in zwei Fraktionen zerlegt:

- 1.) Sdp.<sub>8</sub> 125-132°,  $d_4^{20}$  1.0614,  $n_D^{20}$  1.53513,
- 2.) Sdp.<sub>8</sub> 130-140°,  $d_4^{20}$  1.0710,  $n_D^{20}$  1.5392.

Fraktion 2:  $C_{10}H_{12}O_2$  (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37 Gef. C 73.06 H 7.60.

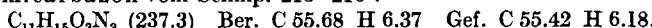
Beide Fraktionen besaßen die physikal. Eigenschaften des Eugenols ( $d_4^{20}$  1.0712,  $n_D^{20}$  1.5390) und reinen Eugenolgeruch. Nur die ersten Tropfen bei der Destillation rochen nach Guajakol. Der Benzoësäureester schmolz bei  $69-70^\circ$ , das Phenylurethan bei  $95.5^\circ$ ; keine Schmp.-Erniedrigung mit den gleichen Derivaten des Eugenols.

### Acetophenon (XVIII).

Die restlichen Anteile der Fraktion 3 und 4 wurden mit Wasserdampf destilliert und nochmals wie früher angegeben oximiert. Das wasserfreie Reaktionsprodukt wurde mit Phthalsäureanhydrid ohne Verdünnungsmittel 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, in Äther aufgenommen und wie oben weiterverarbeitet. Aus der über ihr Natriumsalz gereinigten Phthalestersäure wurde durch heiße verd. Schwefelsäure ein Keton (1.2 g) von aromatischem Geruch gewonnen, dessen festes Semicarbazon bei  $198-199^\circ$  schmolz und mit dem Semicarbazon von Acetophenon keine Schmp.-Erniedrigung gab.

### Acetoveratron (3.4-Dimethoxy-acetophenon) (XIX).

Den oximierten, von Ironoximen befreiten Anteilen der Fraktionen 1 und 2 des Nachlaufs konnte durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid ohne Verdünnungsmittel auf dem Wasserbad und die übliche Aufarbeitung die Phthalestersäure eines weiteren Oxims entzogen werden. Das hieraus durch saure Hydrolyse regenerierte Keton gab ein schwer lösliches Semicarbazon vom Schmp.  $215-216^\circ$ .



## 77. Fritz Seel und Lieselotte Suchanek: Sterische Behinderung der Auxochromwirkung der Dimethylaminogruppe.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]  
(Eingegangen am 17. März 1950.)

Es wurde das in *o*-Stellung zu einer Dimethylaminogruppe substituierte Dimethyl-Derivat des Krystallvioletts hergestellt und sein Absorptionspektrum im sichtbaren Gebiet und nahen Ultravioletten gemessen. Das Ergebnis liefert einen interessanten Beitrag zum Problem Mesomerie-Reaktivität-Lichtabsorption: Eine Störung der koplanaren Lage der Dimethylaminogruppe zum Molekellrumpf macht sich in dem dirigierenden Effekt, welcher von ihr ausgeht, viel stärker bemerkbar als in ihrer Auxochromwirkung.

Nach G. W. Wheland<sup>1</sup>) und F. Seel<sup>2</sup>) beruht die reaktionsfördernde und *o,p*-dirigierende Wirkung der Aminogruppe bei der elektrophilen

<sup>1</sup>) „The Theory of Resonance“, New York, 1945. <sup>2</sup>) Angew. Chem. 60, 300 [1948].