

Phtalmonopersäure-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Vergleich mit einer Blindprobe zeigt, dass 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird. Die in Äther-Chloroform sehr schwer lösliche Phtalsäure wird abfiltriert und die Lösung nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen eingedampft. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt krystallisiert auf Zusatz von Pentan und schmilzt dann bei 133—135° (200 mg). Eine weitere Umkrystallisation aus Äther-Pentan ändert den Schmelzpunkt der rosettenförmigen Krystalle nicht.

3,824 mg Subst. gaben 10,51 mg CO₂ und 3,47 m H₂O

C₂₀H₃₂O₃ Ber. C 74,95 H 10,07%

Gef. „ 75,00 „ 10,15%

[α]_D = -16,5° (in 1,8-proz. alkohol. Lösung)

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung H. Gubser) ausgeführt.

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

161. Veilchenriechstoffe.

(11. Mitteilung¹⁾).

Physikalische Konstanten und krystallisierte Derivate des Irons vor und nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure

von L. Ruzicka, C. F. Seidel und G. Firmenich²⁾.

(1. XI. 41.)

Vor mehreren Jahren hatten wir mitgeteilt³⁾, dass dem Iron die Bruttoformel C₁₄H₂₀O zukommt. Auf Grund zahlreicher Abbaurisultate, die grösstenteils noch nicht veröffentlicht sind, zogen wir anfangs die Konstitutionsformel I in Betracht⁴⁾, die wir später in die Formel II modifizierten⁵⁾, die als die einzige sowohl den Abbaurisultaten wie auch den physikalischen Eigenschaften gerecht wird. Von den Abbauprodukten seien nur die bei der Ozonisation des Irons erhaltene Trimethyl-pimelinsäure³⁾ (III) und die bei der Ozoni-

¹⁾ 10. Mitt. J. pr. [2] **158**, 125 (1941); 9. Mitt. Helv. **23**, 959 (1940).

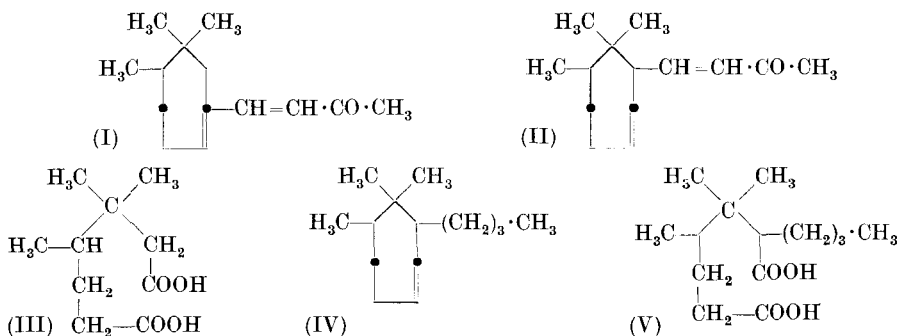
²⁾ Diss. Zürich, E. T. H. 1940.

³⁾ Ruzicka, Seidel und Schinz, Helv. **16**, 1143 (1933).

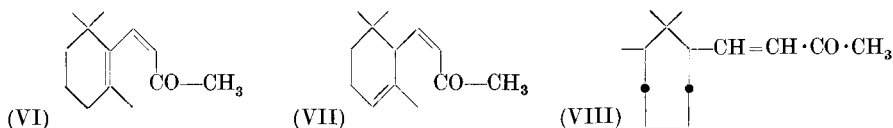
⁴⁾ Zuerst mitgeteilt in Karrer's Lehrbuch der Organischen Chemie, Leipzig, 3. Aufl. 1933, S. 684, auf Grund einer Privatmitteilung unsererseits.

⁵⁾ Ruzicka, Seidel und Schinz, Helv. **23**, 935 (1940).

sation des Dihydro-irons (IV) entstehende Dicarbonsäure $C_{14}H_{26}O_4$ (Formel V) erwähnt¹⁾.



Die Trimethyl-pimelinsäure (III) wäre von beiden Formeln (I und II) des Irons ableitbar; dagegen liesse sich die Entstehung der Dicarbonsäure V ohne vorhergehende Umlagerung aus der Ironformel I nicht verstehen. Wir haben aber die auf chemischem Wege getroffene Entscheidung noch durch geeignete physikalische Daten zu stützen gesucht. Ketone der Formeln I und II sollten sich deutlich durch die Molekularrefraktion wie auch durch das Absorptionsspektrum im U. V. voneinander unterscheiden: ein Keton der Formel I muss wesentlich weiter im langwelligen Teil des Spektrums absorbieren, und ferner eine wesentlich höhere Exaltation der Molekularrefraktion zeigen als das Keton II. Eine derartige Untersuchung wird erleichtert durch die Möglichkeit, die beiden Jonone zum Vergleich heranzuziehen: das β -Jonon (VI) ist dem Keton I analog gebaut und das α -Jonon (VII) stimmt in bezug auf die Doppelbindungen mit dem Keton II überein. Wir schlagen für das Keton II die Bezeichnung α -Iron und für das Keton der Formel VIII die Bezeichnung β -Iron vor, um die Verwandtschaft mit dem betreffenden Jonon auszudrücken.



Wir haben für die Durchführung des Vergleichs das natürliche Iron und die beiden Jonone aufs sorgfältigste gereinigt. Die in alkoholischer Lösung aufgenommenen Absorptionsspektren im U.V. sind in Fig. A wiedergegeben. Erwartungsgemäss decken sich die dem α -Jonon (Kurve 2) und dem Iron (Kurve 1) entsprechenden Kurven in den wesentlichen Punkten: beide streben dem bei ungefähr 228 $m\mu$ liegenden Maximum einer aliphatischen α , β -ungesättigten Keton-Gruppierung zu. Das Maximum der Absorption des β -Jonons (Kurve 3, Fig. A) liegt dagegen bei 298 $m\mu$; an ungefähr dieser Stelle

¹⁾ Vgl. eine bald folgende Publikation.

zeigen die Absorptionskurven der beiden anderen Ketone nur ganz unbedeutende Inflexionen¹⁾).

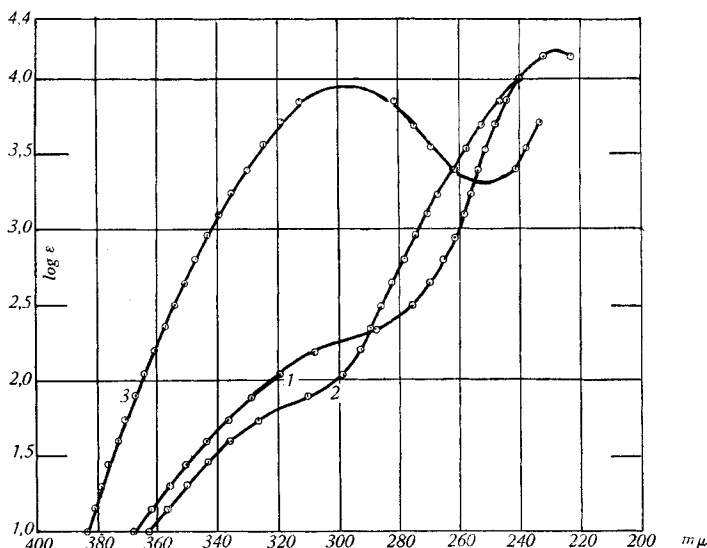


Fig. A.

Kurve 1. Iron von 1930, regeneriert aus dem Phenyl-semicarbazon vom Smp. 177—179°

Kurve 2. α -Jonon

Kurve 3. β -Jonon, regeneriert aus dem Semicarbazon vom Smp. 147—149°.

Von den gleichen 3 Präparaten wurde die Molekularrefraktion bestimmt. Die gefundenen Exaltationen EM_D sind hier angeführt zusammen mit solchen, die sich aus je 2—3 weiteren, uns sehr zuverlässig scheinenden Literaturangaben²⁾ berechnen lassen.

	α -Jonon	β -Jonon
Diese Arbeit	+1,33	+2,47
Tiemann ³⁾	+1,31	+2,72
Chuit ⁴⁾	+1,38	+2,56

	Iron
Diese Arbeit (aus Phenyl-semicarbazon vom Smp. 177—179°) . .	+1,06
Helv. 16 , 1148 (aus Verbindung mit Phenyl-hydrazinsulfosäure)	+1,04
Helv. 16 , 1153 (aus Thiosemicarbazon vom Smp. 110—120°) . .	+1,21
Helv. 16 , 1152 (aus Phenyl-semicarbazon vom Smp. 155—160°) .	+1,37

¹⁾ Gillam und West, Nature **148**, 114 (1941), machen identische Angaben über die Spektren der Jonone und des Irons. Unsere Zahlen waren schon in der Diss. *Fürmenich* enthalten (1940).

²⁾ Aus den Angaben für d und n_D berechneten wir die Werte für M_D und EM_D .

³⁾ B. **31**, 871ff (1898).

⁴⁾ Rev. gén. Chim. **6**, 432 (1903), ref. in C. **1904**, I, 280.

Als Durchschnittswerte ergeben sich für α -Jonon +1,4, für β -Jonon +2,6 und für Iron +1,2. Man kann diese Zahlen noch korrigieren durch Berücksichtigung des Ringinkrements, das sich aus der Molekularrefraktion der Tetrahydro-ketone ergibt. Das Tetrahydro-jonon¹⁾ zeigt eine durchschnittliche $EM_D = -0,2$, und das Tetrahydro-iron (regeneriert aus dem Semicarbazon vom Smp. 203 bis 204°) = -0,4. Durch Berücksichtigung dieser negativen Werte ergeben sich folgende Zahlen für das „korrigierte“ EM_D :

Iron +1,6, α -Jonon +1,6, β -Jonon +2,8

Das Iron und das α -Jonon stimmen auch in dieser Beziehung völlig überein.

Wir hatten schon früher¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass sich Handels-Iron vom Anfang dieses Jahrhunderts und solches von 1928—1930 stammendes in den krystallisierten Derivaten teilweise unterscheiden. Besonders auffallend war der Unterschied im Schmelzpunkt der Thio-semicarbazone: jenes des alten Irons schmilzt bei 179—180° und das aus neueren Handelsprodukten hergestellte bei ungefähr 120°. Da man das Irisöl früher unter Zusatz von Schwefelsäure zu gewinnen pflegte²⁾, untersuchten wir jetzt die Einwirkung kochender 20-proz. Schwefelsäure auf reines Iron.

Um den Vergleich der Eigenschaften vor und nach dieser Behandlung zu erleichtern, teilen wir zunächst die physikalischen Daten für reines aus krystallisierten Derivaten regeneriertes Iron mit. Es handelt sich um Durchschnittswerte von Bestimmungen bei verschiedenen Präparaten:

Sdp. 136—138° (10 mm), $d_4^{15} = 0,940^3$, $\alpha_D = +60^\circ$, $[\alpha]_D = +70^\circ$ (in Alkohol),
 EM_D (vgl. oben) = +1,2

Die entsprechenden Werte für Tetrahydro-iron, das aus dem bei 203—204° schmelzendem Semicarbazon regeneriert war, sind:

Sdp. 135—136° (10 mm), $d_4^{15} = 0,925^3$, $\alpha_D = +35^\circ$, EM_D (vgl. oben) = -0,4°

Wir stellen auch die Schmelzpunkte von je 3 wichtigen krystallisierten Derivaten zusammen:

Iron. p-Brom-phenylhydrazon ca. 170°, Phenyl-semicarbazon ca. 170°, Thiosemicarbazon ca. 120°.

Tetrahydro-iron. Semicarbazon 203—204°, p-Nitro-phenylhydrazon 138—139°, 2,4-Dinitro-phenylhydrazon 113—114°.

Erwähnt sei, dass auch aus tiefer schmelzenden Iron-Derivaten Ketone der gleichen physikalischen Daten wie die aus den höchstschmelzenden zu regenerieren sind.

¹⁾ Helv. 16, 1143 (1933).

²⁾ Gildemeister, Die ätherischen Öle, 1928, Bd. II, 419.

³⁾ Umgerechnet mittels des Faktors 0,0008 pro 1°.

Aus den Mutterlaugen des Tetrahydro-iron-semicarbazons vom Smp. oberhalb 200°, das bei weitem die Hauptmenge des gesamten Hydrierungsproduktes vorstellt, lassen sich noch geringe Mengen tiefer schmelzender analysenreiner isomerer Semicarbazone gewinnen. Es seien hier 2 analysierte Präparate und die daraus regenerierten Ketone, sowie andere aus letzteren bereitete krystallisierte Derivate erwähnt.

Tetrahydro-iron aus Semicarbazon vom Smp. 173-175°.

Sdp. 137—138° (10 mm), $d_4^{15} = 0,918^1$, $\alpha_D = +5^\circ$, $EM_D = -0,4$

Tetrahydro-iron aus Semicarbazon vom Smp. 160—161°.

Sdp. 134—135° (10 mm)²), $d_4^{15} = 0,914$, $\alpha_D = +6,5^\circ$, EM_D nicht ermittelt.

Aus letzterem Keton wurde ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Smp. 75—76° erhalten, das p-Nitro-phenylhydrazon war amorph.

Das 10 Stunden mit 20-proz. Schwefelsäure gekochte Iron war nur in geringem Umfange verharzt. Neben einer kleinen Menge Iron konnte die Hauptmenge des Ketons in Form des nach 1-maligem Umkrystallisieren bei ungefähr 150° schmelzenden Phenyl-semicarbazons gewonnen werden. Dieses rohe Phenyl-semicarbazon wurde durch einmalige fraktionierte Krystallisation in 3 krystallisierte Anteile getrennt, die alle bei ungefähr 155° schmolzen und sich durch die nacheinander erfolgte Abscheidung beim Konzentrieren der jeweiligen Mutterlaugen unterschieden. Die hier folgenden je 3 Zahlen für die einzelnen physikalischen Daten beziehen sich auf die aus diesen 3 Präparaten regenerierten Irone:

$d_4^{15} = 0,941; 0,942; 0,943$, $\alpha_D = +70^\circ; +85^\circ (?)^3$; $+61^\circ$, $EM_D = +1,2; +1,4; +1,0$

Die Absorptionsspektren des aus dem ersten und des aus dem dritten Phenyl-semicarbazon regenerierten Irons stimmen untereinander genau überein und sind durch Kurve 2 in Fig. B wiedergegeben. Zum Vergleich wiederholten wir in Fig. B die Absorptionskurve des ursprünglichen Irons (Kurve 1 in Fig. A und B). Beim Kochen mit Schwefelsäure ist also $\log \epsilon$ der Inflexion bei 298 m μ von 2,2 auf 3,1 gestiegen.

Beim völligen Verdampfen der Mutterlauge der dritten Fraktion des krystallisierten Phenyl-semicarbazons wird ein amorphes Produkt erhalten, woraus ein Iron regeneriert wurde mit folgenden Daten:

$d_4^{15} = 0,943$, $\alpha_D = +64^\circ$, $EM_D = +1,1^\circ$

¹) Umgerechnet mittels des Faktors 0,0008 pro 1°.

²) Dieser Wert ist infolge der geringen zur Verfügung gestandenen Menge als nicht sehr genau zu bezeichnen.

³) Wir möchten jetzt diesen Wert als unsicher bezeichnen, da er überraschenderweise zu sehr aus der Reihe fällt.

Abgesehen von dem geringen Anstieg in der Dichte, ist zwischen den 4 verschiedenen Iron-Präparaten kein nennenswerter Unterschied zu beobachten. Auch die Eigenschaften der aus allen diesen Iron-Präparaten bereiteten Tetrahydro-ketone stimmten sowohl untereinander, wie mit jenen des aus nicht mit Schwefelsäure behandeltem Ausgangsmaterial hergestellten Tetrahydro-irons überein. Es seien hier nur Angaben für das aus dem ersten krystallisierten und das aus dem amorphen Phenyl-semicarbazone bereiteten Tetrahydro-keton gemacht:

$$d_4^{15} = 0,925; 0,924, \alpha_D = +36,5^\circ; +35^\circ, EM_D = -0,60; -0,70$$

Die Semicarbazone der letzteren beiden Tetrahydro-ketone schmolzen bei $203\text{--}204^\circ$ (bzw. $201\text{--}202^\circ$), die p-Nitro-phenylhydrazone bei $138\text{--}139^\circ$ (bzw. $136\text{--}137^\circ$). Die Mischproben aller dieser Produkte mit den bei gleicher Temperatur schmelzenden Präparaten aus natürlichem Iron geben keine Schmelzpunkterniedrigungen.

Nach diesen Beobachtungen lässt sich mit Ausnahme vom Ansteigen des $\log \epsilon$ der erwähnten Inflexion kein wichtiger Unterschied zwischen dem mit Schwefelsäure behandelten und dem Ausgangs-Iron erkennen. Ein solcher tritt erst zutage beim Schmelzpunkt des Thiosemicarbazons, das bei den 4 Präparaten durchwegs oberhalb 175° (bis gegen 180°) liegt, also dem Schmelzpunkt des älteren Handelsproduktes entspricht.

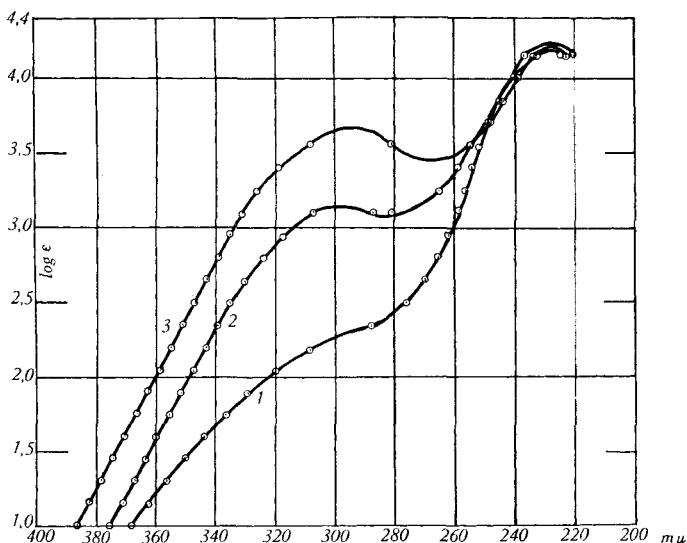


Fig. B.

- Kurve 1. Natürl. Iron von 1930 (aus Phenyl-semicarbazone vom Smp. $177\text{--}179^\circ$)
 Kurve 2. Iron 10 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, aus dem Phenyl-semicarbazone regeneriert
 Kurve 3. Iron 20 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, aus dem Phenyl-semicarbazone regeneriert.

Bei nochmaligem 10-stündigem Kochen des Irons (also zusammen 20 Stunden) mit 20-proz. Schwefelsäure blieben die physikalischen Daten unverändert:

$$d_4^{15} = 0,942, \alpha_D = +62^\circ, EM_D = +1,6$$

Das aus diesem Produkt bereitete Tetrahydro-iron-semicarbazon schmolz bei 202—203°; die Daten des regenerierten Tetrahydro-irons waren gleichfalls unverändert:

$$d_4^{15} = 0,924, \alpha_D = +35^\circ, EM_D = \text{nicht ermittelt}$$

Aus der Mutterlauge dieses Semicarbazons konnte ein bei 162—164° schmelzendes analysenreines Präparat isoliert werden ($\alpha_D = 0$). Das daraus regenerierte Tetrahydro-keton hatte die Daten:

$$d_4^{15} = 0,919, \alpha_D = +1,2^\circ, EM_D \text{ nicht bestimmt}$$

Dieses Tetrahydro-keton, das ebenso wie die aus dem tiefer schmelzenden Semicarbazon des „natürlichen“ Tetrahydro-irons erhaltenen Anteile, eine etwas tiefere Dichte aufweist, lieferte ein bei 111—113° schmelzendes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon, das aber mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des natürlichen Tetrahydro-irons eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung zeigt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass das Tetrahydro-iron aus dem natürlichen Semicarbazon vom Smp. 160—161° ein bei 75—76° schmelzendes 2,4-Dinitro-phenylhydrazon lieferte. Es bestehen also bei den nur in geringer Menge aus den Mutterlaugen des Semicarbazons erhaltenen Isomeren des Tetrahydro-irons gewisse noch nicht näher aufgeklärte Unterschiede.

Vom zweimal mit 20-proz. Schwefelsäure behandeltem Iron wurde noch zur Kontrolle das Absorptionsspektrum aufgenommen (Kurve 3 in Fig. B), das ein weiteres Ansteigen von $\log \varepsilon$ der Inflexion bei ca. 295 $m\mu$ bis auf 3,6 anzeigt. Betrachtet man die Absorptionsbande des β -Jonons (Kurve 3 in Fig. A) als einem 100-proz. Keton mit zwei konjugierten Doppelbindungen entsprechend, so berechnet sich für das natürliche Iron ein ungefährender Gehalt von etwa 1,5% β -Iron, für das 1-mal mit Schwefelsäure behandelte Produkt (Kurve 2 in Fig. B) ein solcher von etwa 10%, und schliesslich für das 2-mal mit Säure behandelte 40%, natürlich unter der nicht sicheren Voraussetzung, dass die steigende Inflexion wirklich der Zunahme eines solchen Ketons entspricht.

Da sich das natürliche und das mit kochender Schwefelsäure veränderte Iron am deutlichsten im Schmelzpunkt des Thiosemicarbazons unterscheiden, so wurden von den beiden bei 179—180° und bei 120—122° schmelzenden analysenreinen Präparaten die Absorptionsspektren aufgenommen (in alkoholischer Lösung). Bei gleichem $\log \varepsilon = 4,4$ liegt das Maximum des Präparats vom Smp. 179—180° (Kurve 1, Fig. C) nur vielleicht um ungefähr 20—30 Å weiter im

Langwelligen (ungefähr $300\text{ m}\mu$) als jenes des Präparats vom Smp. $120\text{--}122^\circ\text{C}$ (Kurve 2, Fig. C)¹⁾. Diese innerhalb der Fehlergrenzen der Methodik liegende Abweichung gibt keinen Aufschluss über den Unterschied zwischen den beiden Präparaten, der jedenfalls nicht auf verschiedene Anordnung der Doppelbindungen zurückzuführen ist.

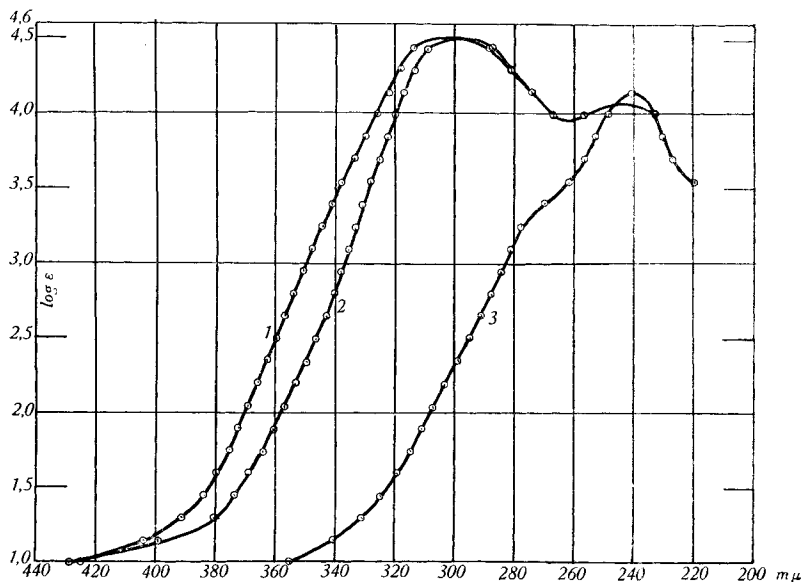


Fig. C.

Kurve 1. Iron-thiosemicarbazone vom Smp. $179\text{--}180^\circ$

Kurve 2. Iron-thiosemicarbazone vom Smp. $120\text{--}122^\circ$

Kurve 3. Thiosemicarbazid.

Zusammenfassend kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass alle bisher untersuchten Iron-Präparate, sowohl die „natürlichen“ wie die durch Behandlung mit Schwefelsäure bereiteten, einem Keton vom Bau des α -Irons entsprechen. Das β -Iron liegt vielleicht in geringer Menge im Naturprodukt vor und wird bei der Behandlung mit Säuren durch Verschiebung der Doppelbindungen in konjugierte Lage in etwas grösserer Menge gebildet. Aber ein zuverlässiger Beweis für diese Möglichkeit in Form eines krystallisierten Derivats liegt noch nicht vor.

Es wurde noch das Verhalten des Irons beim Erhitzen mit Maleinsäure-anhydrid nach *Diels* und *Alder* untersucht, um so auf die Anwesenheit des β -Isomeren zu prüfen. Bei 150° tritt sehr weitgehend Bildung eines Adduktes ein, das zwar amorph ist, aber durch Überführung in den Dimethylester, der nach der Destillation im analysen-

¹⁾ In Kurve 3 (Fig. C) ist noch das Absorptionsspektrum von Thiosemicarbazid vergleichsweise angeführt.

reinen Zustande vorlag, charakterisiert werden konnte. Bei dieser unter energischen Bedingungen vorgenommenen Reaktion könnte allerdings eine Umlagerung des α - in das β -Iron stattgefunden haben, falls dem Addukt wirklich normale Struktur zukommt.

Der Firma *Firmenich & Co.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Reinigung der Jonone und des Irons für die Bestimmung der Molekularrefraktion.

In allen drei Fällen wurde die Dichte mit zwei verschiedenen Pyknometern bestimmt. Die angegebenen Brechungsindices sind ein Durchschnittswert von 3 Ablesungen. Von den drei Produkten wurden die U.V.-Absorptionsspektren aufgenommen (Fig. A, Kurven 1—3).

α -Jonon. Das reine Handelsprodukt der Firma *Firmenich & Co.*, Genf, lieferte nach einer Destillation ein analysenreines Produkt.

Sdp. 75° (0,01 mm), $n_D^{21} = 1,4960$, $d_4^{21} = 0,9280$ und 0,9281 (mit den 2 verschiedenen

Pyknometern), M_D für $C_{13}H_{20}O$ $[\bar{2}]$ ber. = 59,11, gef. = 60,44, $EM_D = +1,33$

$C_{13}H_{20}O$	Ber. C 81,19	H 10,49%
	Gef. „ 81,33	„ 10,57%

β -Jonon. Die üblichen besten Handelsprodukte von β -Jonon lassen sich bekanntlich nicht durch Destillation allein reinigen. Es wurde daher das Semicarbazon bereitet, das nach dem Umkrystallisieren aus Methanol entsprechend den Literaturangaben²⁾ bei 147—149° schmolz. Zur Regenerierung des Ketons wurde das Semicarbazon mit dem fünffachen Gewicht Phtalsäure-anhydrid gemischt und mit Wasserdampf destilliert. Nach der Aufarbeitung und Destillation wurde ein Produkt mit folgenden Daten erhalten:

Sdp. 77—78° (0,08 mm), $n_D^{21} = 1,5175$, $d_4^{21} = 0,9441$ und 0,9435

M_D für $C_{13}H_{20}O$ $[\bar{2}]$ ber. = 59,11, gef. = 61,58, $EM_D = +2,47$

Gef. C 81,29 H 10,59%

Iron. Das Iron wurde aus einem Phenyl-semicarbazon vom Smp. 177—179° durch Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid regeneriert.

Sdp. 89° (0,5 mm), $n_D^{21} = 1,5001$, $d_4^{21} = 0,9353$ und 0,9353

M_D für $C_{14}H_{22}O$ $[\bar{2}]$ ber. = 63,73, gef. = 64,79, $EM_D = +1,06$

$C_{14}H_{22}O$	Ber. C 81,50	H 10,75%
	Gef. „ 81,65	„ 10,71%

Herstellung des Tetrahydro-irons.

Die Hydrierung von Iron wurde in der Regel in Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz ausgeführt, wobei darauf geachtet wurde, dass das Hydrierungsprodukt mit Tetranitromethan nicht mehr gelb gefärbt wird. Es wird dabei immer ein Teil des Ketons zum Tetrahydro-irol reduziert. Zur Reinigung wurde das Semicarbazon bereitet und durch Waschen des Rohprodukts mit Petroläther

¹⁾ Die Schmelzpunkte sind in einem *Thiele*'schen Schmelzpunktsapparat bestimmt worden und sind nicht korrigiert.

²⁾ *Tiemann*, B. 31, 875, 1736 (1898).

das Tetrahydro-irol ausgezogen. Die Petrolätherlösung wurde verdampft und den Rückstand behandelte man mit Wasserdampf. Das so überdestillierte Tetrahydro-irol wurde dann durch Oxydation mit Chromtrioxyd ins Keton umgewandelt. Zu diesem Zwecke schüttelte man z. B. 82 g Tetrahydro-irol (Sdp. etwa 90° , 0,02 mm) mit einer Lösung von 31 g Chromtrioxyd (1,1 Atom Sauerstoff) und 48 g Schwefelsäure in 250 cm³ Wasser bis zum vollständigen Verbrauch des Chromtrioxyds, was etwa 24 Stunden in Anspruch nahm. Aus dem Reaktionsprodukt erhielt man 66 g Semicarbazon und 18 g Öl, das nicht mit Semicarbazid reagierte und das mit Petroläther ausgezogen wurde. Dieses Öl kann nach erfolgter Destillation mit Wasserdampf wieder mit Chromtrioxyd oxydiert werden. Bei diesen Oxydationen erhielt man geringe Mengen saurer Produkte, die durch Schütteln des Gemisches mit Lauge entfernt wurden. Das Tetrahydro-iron gibt ein Semicarbazon, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $203\text{--}204^{\circ}$ schmilzt. Aus der Mutterlauge erhält man noch geringe Mengen tiefer schmelzender Anteile (vgl. darüber unten). Das aus reinem Semicarbazon vom Smp. $203\text{--}204^{\circ}$ regenerierte Tetrahydro-iron hat folgende Daten:

Sdp. $147\text{--}148^{\circ}$ (18 mm), $135\text{--}136^{\circ}$ (10 mm), $\alpha_D = +35,5^{\circ}$ ¹⁾, $d_4^{25} = 0,9173$, $n_D^{25} = 1,4721$

M_D für $C_{14}H_{26}O$ ber. = 64,66, Gef. = 64,18, $EM_D = -0,48$

0,0863 g Subst. gaben 0,2522 g CO₂ und 0,0943 g H₂O

$C_{14}H_{26}O$ Ber. C 79,93 H 12,47%

$C_{13}H_{24}O$ Ber. „ 79,53 „ 12,33%

Gef. „ 79,73 „ 12,23%

Analyse des Semicarbazons vom Smp. $203\text{--}204^{\circ}$:

4,381 mg Subst. gaben 10,85 mg CO₂ und 4,22 mg H₂O

4,230 mg Subst. gaben 10,48 mg CO₂ und 4,12 mg H₂O

$C_{15}H_{29}ON_3$ Ber. C 67,38 H 10,92%

$C_{14}H_{27}ON_3$ Ber. „ 66,36 „ 10,74%

Gef. „ 67,59; 67,61 „ 10,78; 10,90%

Analyse eines Semicarbazons vom Smp. $200\text{--}201^{\circ}$:

0,1047 g Subst. gaben 0,2592 g CO₂ und 0,1017 g H₂O

Gef. C 67,54 H 10,86%

Das p-Nitro-phenylhydrazon des Tetrahydro-irons schmilzt bei $138\text{--}139^{\circ}$.

Das Tetrahydro-iron wurde bei 5-stündigem Erhitzen mit 15-proz. Salzsäure auf 180° , sowie bei 5-stündigem Erhitzen mit 10-proz. alkoholischer Kalilauge auf $150\text{--}180^{\circ}$ teilweise kondensiert und verschmiert. Der regenerierte Anteil gab aber in beiden Fällen wieder das gleiche Semicarbazon und auch $[\alpha]_D$ des Ketons war unverändert.

Die bei Verarbeitung von über 1 kg Iron auf Tetrahydro-keton erhaltene Mutterlauge nach der Abscheidung der oberhalb

¹⁾ Alle in dieser Abhandlung angeführten α_D (nicht die $[\alpha]_D$) sind mit reiner Substanz in 5 cm-Röhren bestimmt und die so erhaltene Zahl mit 2 multipliziert worden.

200° schmelzenden Hauptanteile des Tetrahydro-iron-semicarbazons wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand durch Erhitzen mit wässriger Oxalsäure gespalten und das erhaltene Öl nach erfolgter Reinigung durch Vakuumdestillation in Essigester-Lösung in Gegenwart von Platinoxid katalytisch hydriert. Nach dem Stillstand der Wasserstoffaufnahme wurde die Lösung verdampft, der Rückstand in Eisessig gelöst und in Gegenwart des gleichen Katalysators weiter hydriert. Aus dem gesamten Hydrierungsprodukt (26 g) wurde das Semicarbazon bereitet. Man erhielt 27 g fester Anteile, nach der Entfernung geringer Mengen Öl (wohl Tetrahydro-iron) durch Ausziehen mit Petroläther. Durch fraktionierte Krystallisation konnten verschiedene Präparate erhalten werden, deren Schmelzpunkt zwischen 155 und 195° lag; die tiefer schmelzenden Anteile waren die leichter löslichen. Ungefähr die Hälfte des gesamten krystallisierten Produktes aus den Mutterlaugen zeigte einen unter 170° liegenden Schmelzpunkt. Die einzelnen Präparate schmolzen ziemlich scharf innerhalb 1–2°. Weiter unten ist die genauere Untersuchung zweier solcher Semicarbazone vom Smp. 173 bis 175° und vom Smp. 160–161° beschrieben.

Von dem bei 173–175° schmelzenden Semicarbazon wurde eine Probe zur Analyse nochmals aus Methanol umkrystallisiert, wonach es bei 175–176° schmolz.

$C_{15}H_{29}ON_3$	Ber. C 67,37	H 10,93	N 15,72%
	Gef. „ 67,13	„ 10,83	„ 15,92%

Tetrahydro-iron aus dem Semicarbazon vom Smp. 173–175°. Das durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Phtalsäure-anhydrid regenerierte Tetrahydro-keton zeigte mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung; ebenso ist es gegen Brom gesättigt. Die Daten sind folgende:

Sdp. 137–138° (10 mm), $\alpha_D = +5,0^\circ$, $n_D^{20} = 1,4710$, $d_4^{20} = 0,9141$
 M_D für $C_{14}H_{26}O$ ber. = 64,66, gef. = 64,27, $EM_D = -0,39$

Tetrahydro-iron aus dem Semicarbazon vom Smp. 160 bis 161°. Das durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Phtalsäure-anhydrid regenerierte Tetrahydro-keton zeigte folgende Daten:

Sdp. 134–135° (10 mm), $\alpha_D = +6,5^\circ$, $n_D^{15} = 1,4719$, $d_4^{15} = 0,9139$
 M_D gef. = 64,33, $EM_D = -0,33$

Das p-Nitro-phenylhydrazon dieses Ketons blieb ölig. Auch das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon war anfangs amorph, erstarrte aber nach einiger Zeit. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methanol wurden bei 75–76° schmelzende gelbe Blättchen erhalten.

4,390 mg Subst. gaben 9,91 mg CO_2 und 3,02 mg H_2O
 $C_{20}H_{30}O_4N_4$ Ber. C 61,52 H 7,74%
 Gef. „ 61,60 „ 7,70%

Isomerisierung des Irons mit 20-proz. Schwefelsäure.

Ausgegangen wurde von 1928 erworbenem Irisöl, Marke „10-fach“ der Firma *Schimmel & Co.* Das daraus nach erfolgter fraktionierter Destillation hergestellte Phenyl-semicarbazon wurde durch Erhitzen mit Oxalsäure gespalten¹⁾ und 53 g des so gewonnenen Irons 10 Stunden mit 550 cm³ 20-proz. Schwefelsäure in Stickstoffatmosphäre kräftig am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung erhielt man 51 g von 80—95° (0,05 mm) siedendes Öl. Das daraus hergestellte Phenyl-semicarbazon wurde aus Alkohol, sowie aus einem Alkohol-Benzol-Gemisch umkrystallisiert und dabei folgende Präparate erhalten:

1) Smp. 158—165°, 23 g; 2) Smp. 155—157°, 11 g; 3) Smp. 152—154°, 6 g

Nach dem Verdunsten aller Mutterlaugen wurde der schmierige Rückstand mehrmals mit Petroläther ausgezogen. Man erhielt so 30 g eines dicken Öls, das einer Destillation mit Wasserdampf unterzogen wurde, wobei 13 g flüchtig waren und der Rest im Destillationsrückstand zurückblieb. Der in Petroläther unlösliche Rückstand, sowie der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf wurden zusammengegeben und als „schmieriges Phenyl-semicarbazon“ betrachtet (vgl. darüber weiter unten unter 4). Der flüchtige Anteil wurde durch mehrmalige Destillation, zum Schluss über Natrium, gereinigt. Die so erhaltenen 9 g Öl bestanden nach den physikalischen Konstanten aus Iron:

Sdp. 122—123° (12 mm), $d_4^{22} = 0,9369$, $n_D^{22} = 1,5150$

1. Iron aus dem Phenyl-semicarbazon vom Smp. 158-165°. Das Keton wurde durch Spaltung mit wässriger Oxalsäure in Freiheit gesetzt. Die Daten waren:

Sdp. 102—103° (0,4 mm), 139—140° (10 mm), $\alpha_D = +70,1^\circ$, $n_D^{24} = 1,5003$, $d_4^{24} = 0,9342$

M_D gef. = 64,92, $EM_D = +1,19$

$C_{14}H_{22}O$ Ber. C 81,50 H 10,75%

Gef. „ 81,64 „ 10,85%

Von diesem Keton wurde das U. V.-Absorptionsspektrum aufgenommen (Fig. B, Kurve 2).

Das daraus bereitete Thiosemicarbazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Methanol bei 170—171°; nach dreimaligem Umlösen aus gewöhnlichem Alkohol stieg der Smp. auf 180°. Von diesem Präparat wurde das U.V.-Absorptionsspektrum aufgenommen (Fig. C, Kurve 1).

$C_{15}H_{25}N_3S$ Ber. C 64,46 H 9,02%

Gef. „ 64,56 „ 8,92%

Auf Grund der Mischproben erwies sich das Präparat als identisch mit dem seinerzeit erwähnten, von *Ph. Chuit* bereiteten Produkt²⁾.

Ein Teil des Irons wurde durch katalytische Hydrierung vollständig abgesättigt und so das Tetrahydro-iron bereitet.

¹⁾ Helv. **16**, 1152 (1933).

²⁾ Helv. **16**, 1145 (1933).

Das daraus hergestellte und durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigte Semicarbazon schmolz bei 203—204°, und das p-Nitro-phenylhydrazon wies nach Umkrystallisieren aus Methanol den Smp. von 138—139° auf. Beide Produkte erwiesen sich als mit den bei der gleichen Temperatur schmelzenden Derivaten, die ausgehend vom nicht mit Schwefelsäure behandelten Iron hergestellt worden waren, nach der Mischprobe als identisch.

Analyse des p-Nitro-phenylhydrazons, Smp. 138—139°:

3,890 mg Subst. gaben 0,438 cm³ N₂ (21°, 727 mm)

C₂₀H₂₁O₂N₃ Ber. N 12,16 Gef. N 12,51%

Das aus dem Semicarbazon durch Erhitzen mit wässriger Oxalsäure regenerierte Tetrahydro-iron zeigte folgende Daten:

Sdp. 135—136° (10 mm), $\alpha_D = +36,5^\circ$, $n_D^{21} = 1,4729$, $d_4^{21} = 0,9206$

M_D für C₁₄H₂₆O ber. 64,66, gef. 63,97, EM_D = -0,69

2. Iron aus dem Phenyl-semicarbazon vom Smp. 152 bis 157°. Das daraus durch Spaltung mit wässriger Oxalsäure bereitete Keton zeigte folgende Daten:

Sdp. 101—103° (0,4 mm), 135—138° (10 mm), $\alpha_D = +85,0^\circ$, $n_D^{24} = 1,5025$, $d_4^{24} = 0,9350$

M_D gef. = 65,12, EM_D = +1,39

Das aus diesem Produkt bereitete Thiosemicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 90-proz. Methanol und nach dreimaligem aus 95-proz. Äthanol bei 173—174°.

Das Semicarbazon des aus obigem Iron hergestellten Tetrahydro-ketons schmolz bei 204—204,5° und das p-Nitro-phenylhydrazon bei 138—139°. Aus dem Semicarbazon wurde das Tetrahydro-iron durch Erwärmen mit wässriger Oxalsäure regeneriert. Die Daten waren:

Sdp. 135—136° (10 mm), $\alpha_D = +36,5^\circ$, $n_D^{21} = 1,4721$, $d_4^{21} = 0,9198$

M_D für C₁₄H₂₆O ber. = 64,66, gef. = 63,95, EM_D = -0,71

3. Iron aus dem Phenyl-semicarbazon vom Smp. 152 bis 154°. Die Daten waren:

Sdp. 83—84° (0,1 mm), $\alpha_D = +60,7^\circ$, $n_D^{15} = 1,5042$, $d_4^{15} = 0,9434$

M_D gef. = 64,71, EM_D = +0,98

Gef. C 81,54 H 10,76%

Von diesem Iron wurde das U.V.-Absorptionsspektrum aufgenommen (Fig. B, Kurve 2, diese Kurve stimmt überein mit der schon oben erwähnten und gleich bezeichneten).

Das Thiosemicarbazon dieses Irons schmolz nach der Reinigung bei 176—177° und war nach der Mischprobe identisch mit den oben erwähnten Präparaten vom Smp. 178° bzw. 179°¹⁾.

$[\alpha]_D = +29,5^\circ$ (c = 6,43 in Chloroform)

4. Iron aus „schmierigem Phenylsemicarbazon“. Von dem mit wässriger Oxalsäure regenerierten Keton wurde die bei 85—88° (0,1 mm) siedende Hauptfraktion untersucht:

$\alpha_D = +64,3^\circ$, $n_D^{20} = 1,5018$, $d_4^{20} = 0,9378$, M_D gef. = 64,83, EM_D = +1,10

¹⁾ Helv. 16, 1146 (1933).

Ein Teil dieses Irons wurde in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid katalytisch hydriert. Das Semicarbazon des Tetrahydro-irons schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 201—202° und gab bei der Mischprobe mit einem, ausgehend vom hochschmelzenden Iron-phenyl-semicarbazon hergestellten Tetrahydro-iron-semicarbazon vom Smp. 203—204° gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunkts. Das aus dem Semicarbazon vom Smp. 201—202° mit wässriger Oxalsäure regenerierte Tetrahydro-keton zeigte folgende Daten:

Sdp. 136—137° (10 mm), $\alpha_D = +35^\circ$, $n_D^{20} = 1,4727$, $d_4^{20} = 0,9204$

M_D gef. = 63,96, $EM_D = -0,70$

Das p-Nitro-phenylhydrazon des Tetrahydro-ketons schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 136—137° und war nach der Mischprobe mit dem bei 137—138° schmelzenden Präparat identisch.

Nochmalige Behandlung des Irons mit 20-proz. Schwefelsäure.

Ein Teil des im vorigen Abschnitt beschriebenen, aus dem Phenyl-semicarbazon vom Smp. 158—165° regenerierten Irons wurde nochmals in der gleichen Weise wie oben beschrieben 10 Stunden mit 20-proz. Schwefelsäure gekocht. Das nach dieser Behandlung aus dem im Vakuum destillierten Öl bereitete Phenyl-semicarbazon schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren bei 137—139°. Aus diesem Phenyl-semicarbazon wurde durch Erwärmen mit wässriger Oxalsäure das Iron regeneriert. Die Daten waren folgende:

Sdp. 85—87° (0,15 mm), $\alpha_D = +62^\circ$, $n_D^{15} = 1,5096$, $d_4^{15} = 0,9424$

M_D gef. = 65,36, $EM_D = +1,63$

Ein Teil des durch zweimalige Behandlung isomerisierten Irons wurde in Eisessiglösung mit dem Platinoxid-Katalysator katalytisch bis zum Tetrahydro-iron hydriert. Nach der Aufarbeitung wurde mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung zum Keton oxydiert und dieses ins Semicarbazon verwandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Tetrahydro-iron-semicarbazon bei 202—203°, $[\alpha]_D = +13,2^\circ$ ($c = 2,27$ in Chloroform). Das aus diesem Semicarbazon regenerierte Tetrahydro-iron sott bei 135—136° (10 mm), $d_4^{16} = 0,9234$, $\alpha_D = +35^\circ$. Aus diesem Tetrahydro-iron wurde das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon bereitet. Es schmolz bei 113—114° und bestand aus glänzenden gelben Blättchen. Die Mischprobe mit dem gleichfalls bei 113—114° schmelzenden 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Tetrahydro-irons (hergestellt aus nicht mit Schwefelsäure behandeltem Iron) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aus der Mutterlauge des bei 202—203° schmelzenden Tetrahydro-iron-semicarbazons konnte durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol ungefähr in einer Menge von 20—30% des Gesamtsemicarbazons ein leichter lösliches und tiefer schmelzendes Produkt isoliert werden. Der nach mehrmaligem Umkrystallisieren erreichte Smp. von 162—164° änderte sich bei weiterem Umlösen nicht mehr.

3,672 mg Subst. gaben 9,069 mg CO₂ und 3,617 mg H₂O

C₁₅H₂₉ON₃ Ber. C 67,37 H 10,93%

Gef. „ 67,39 „ 11,02%

$[\alpha]_D = 0$ ($c = 4,0$ in Chloroform)

Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon vom Smp. 160–161° aus der Mutterlauge des Tetrahydro-iron-semicarbazons (hergestellt aus nicht mit Schwefelsäure behandeltem Iron) zeigte keine Erniedrigung. Aus dem Semicarbazon vom Smp. 162–164° wurde durch Wasserdampfdestillation mit Phtalsäure-anhydrid das Tetrahydro-keton regeneriert. Die Daten waren:

Sdp. 134–135° (10 mm), Mikro-Sdp. unter Atmosphärendruck 259–260°.

$d_4^{21} = 0,9140$, $[\alpha]_D = +1,2^\circ$ ($c = 5,7$ in Chloroform)

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon dieses Tetrahydro-irons fällt zunächst schmierig aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Methanol erreichte man den Smp. von 111–113°. Die Menge des erhaltenen feinen gelben Krystallpulvers war für eine weitere Reinigung zu gering. Das Produkt war aber analysenrein.

4,041 mg Subst. gaben 9,13 mg CO₂ und 2,83 mg H₂O

C₂₀H₃₀O₄N₄ Ber. C 61,52 H 7,74%

Gef. „ 61,66 „ 7,84%

Die Mischprobe mit dem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Smp. 113–114° (hergestellt ausgehend von Tetrahydro-iron aus dem bei 202–203° schmelzenden Semicarbazon) zeigte eine Schmelzpunkts-erniedrigung von ungefähr 10°.

Behandlung von Iron mit Platin in Stickstoff-atmosphäre.

0,8 g Iron vom Sdp. 95–97° (0,2 mm) und folgenden Konstanten:

$d_4^{22} = 0,9348$; $n_D^{22} = 1,4985$; $\alpha_D = +45,5^\circ$

wurden 32 Stunden in Essigesterlösung in Stickstoffatmosphäre mit 0,05 g Platin geschüttelt. Das so behandelte Iron siedete fast ohne Rückstand bei 89–92° (0,27 mm) und hatte die Konstanten:

$\alpha_D = +50,3^\circ$, $d_4^{22} = 0,9361$, $n_D^{22} = 1,4986$, $M_D \text{ gef.} = 64,62$, $EM_D = -0,89$

0,1 g so behandeltes Iron wurde dann mit 0,1 g p-Brom-phenylhydrazin und 2 cm³ Methylalkohol ½ Stunde am Wasserbad erhitzt. Das Hydrazon schied sich schon in der Hitze aus. Die nach dem Erkalten abfiltrierten Krystalle schmolzen nach zweimaligem Waschen mit Methylalkohol bei 160–165° (0,09 g) und nach einmaligem Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol bei 166–168°. (Der Schmelzpunkt des Bromphenylhydrazons aus gewöhnlichem Iron liegt je nach Reinheitsgrad zwischen ungefähr 165 und 175°.)

Umsetzung von Iron mit Maleinsäure-anhydrid.

30 g Iron wurden mit 22 g Maleinsäure-anhydrid 18 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dunkel und zähflüssig. Das unveränderte Iron (etwa 11 g) wurde durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Der Rückstand wurde durch Behandeln mit Äther und Natronlauge in neutrale (etwa 5 g Schmier) und saure Bestandteile (27 g) getrennt. Letztere sind amorph und wurden über das

Silbersalz in den Methylester übergeführt. Nach zweimaligem Destillieren siedete die Hauptmenge desselben bei 178—180° (0,3 mm). Eine Mittelfraktion wurde analysiert.

4,350 mg Subst. gaben 10,955 mg CO₂ und 3,37 mg H₂O

12,86 mg Subst. wurden mit 2,4 cm³ 0,2-n. wässriger Natronlauge 2 Stunden gekocht, wobei allmählich Auflösung eintritt. Verbraucht wurden 0,360 cm³ dieser Lauge.

C₂₀H₃₀O₅ Ber. C 68,53 H 8,62% ½ Mol.-Gew. 175,1

Gef. „ 68,73 „ 8,67% „ „ 178,6

Beim Verseifen mit alkoholischer Lauge konnten weder hier noch bei dem aus β-Jonon bereiteten Dimethylester¹⁾ übereinstimmende Werte fürs Äquivalentgewicht gefunden werden.

Die Analysen sind in unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. M. Furter ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule Zürich.

162. Zur Kenntnis der Erythrophleum-Alkaloide

(5. Mitteilung)²⁾.

Identifizierung der niedermolekularen Spaltsäure des Coumingins

von L. Ruzicka, G. Dalma, B. G. Engel und W. E. Scott.

(1. XI. 41.)

Wie wir vor kurzem²⁾ feststellen konnten, liegt im Coumingin, dem krystallisierten Alkaloid aus der Rinde von Erythrophleum Couminga, ein Derivat des Cassains vor, in welchem die Hydroxylgruppe mit einer niedermolekularen Säure verestert ist. Für diese Säure hatten wir auf Grund der aus den Analysenwerten berechneten Bruttoformel des Alkaloids, C₂₈H₄₅O₆N, sowie der Ergebnisse der sauren und alkalischen Hydrolyse desselben, also auf indirektem Wege, die Bruttoformel C₄H₈O₃ abgeleitet. Eingehendere Untersuchungen der „kleinen Spaltsäure“³⁾ liessen nun erkennen, dass ihre Bruttoformel nicht der Zusammensetzung C₄H₈O₃ entspricht, sondern dass es sich um eine homologe Säure C₅H₁₀O₃ handelt.

Zur Isolierung der „kleinen Spaltsäure“ des Coumingins⁴⁾ wurde das bei der alkalischen Hydrolyse der Base nach Abtrennung der Cassainsäure erhaltene saure Filtrat erschöpfend mit Äther extrahiert. Die bei 15 mm Druck destillierte Säure wurde analysiert und titriert.

¹⁾ Vgl. eine spätere Mitteilung.

²⁾ 4. Mitt. Helv. **24**, 63 (1941).

³⁾ Die „grosse Spaltsäure“ des Coumingins wäre die Cassainsäure; vgl. Helv. **24**, 73 (1941).

⁴⁾ Vgl. Diss. W. E. Scott, E. T. H. Zürich, 1941.