

*Undécyl-3-méthoxy-2-naphtoquinone-1,4.*

La méthylation de l'undécyl-hydroxynaphtoquinone (II) s'effectue très rapidement par le diazométhane en solution benzénique. Par cristallisation dans l'alcool méthylique aqueux, on obtient des paillettes jaune pâle. P. de f.: 66,5°.

$C_{22}H_{30}O_3$	Calculé C 77,15	H 8,83	$CH_3-O-$ 9,07%
	Trouvé „ 77,1	„ 8,88	„ 9,1 %

Nous adressons nos remerciements à la *Société Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly*, qui, par son Directeur des recherches, Monsieur *G. Déchamps*, nous a permis de publier ce travail.

Laboratoire de recherches de la Société Belge  
de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly, Liège.

**223. Veilchenriechstoffe.**

15. Mitteilung<sup>1)</sup>.

**Die Konstitution des Irons<sup>2)</sup>**

von **L. Ruzicka, C. F. Seidel, H. Schinz und M. Pfeiffer<sup>3)</sup>**.

(28. VI. 46.)<sup>4)</sup>

In unserer letzten Abhandlung über Iron<sup>5)</sup> haben wir für diese Verbindung die Formel I vorgeschlagen. Die Annahme eines Siebenringes stützte sich auf das Resultat des Abbaus mit Ozon und Nachoxydation mit Chromsäure, wobei die  $d$ - $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -Trimethyl-pimelinsäure (III) erhalten worden war. Die Konstitution dieser Säure wurde durch die Abbaureihe: Trimethyl-cyclohexanon, Trimethyl-adipinsäure, Trimethyl-cyclopentanon, Trimethyl-bernsteinsäure sichergestellt<sup>6)</sup>. Die Entstehung der Trimethyl-pimelinsäure aus I kann durch Kohlendioxydabspaltung der als Zwischenprodukt anzunehmenden Aldehydisäure<sup>7)</sup> (II) und nachfolgende Oxydation der Aldehydsäure zur Dicarbonsäure erklärt werden.

Damit wurden die Sechsring-Formeln VIII bzw. IX für das  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Iron, welche die Bildung des Irons<sup>8)</sup> (X) aus Iron am ein-

<sup>1)</sup> 14. Mitt. Helv. **27**, 1561 (1944).

<sup>2)</sup> Die in dieser Arbeit kurz zusammengefassten experimentellen Einzelheiten werden in einigen folgenden Abhandlungen eingehend beschrieben.

<sup>3)</sup> Unser langjähriger Kollege auf dem Riechstoffgebiet, Dr. *Max Pfeiffer* ist im Herbst 1942 leider allzu früh verstorben.

<sup>4)</sup> Datum der Hinterlegung des versiegelten Schreibens; von der Redaktion geöffnet, auf Wunsch des Autors, am 3. September 1947.

<sup>5)</sup> Helv. **25**, 188 (1942).

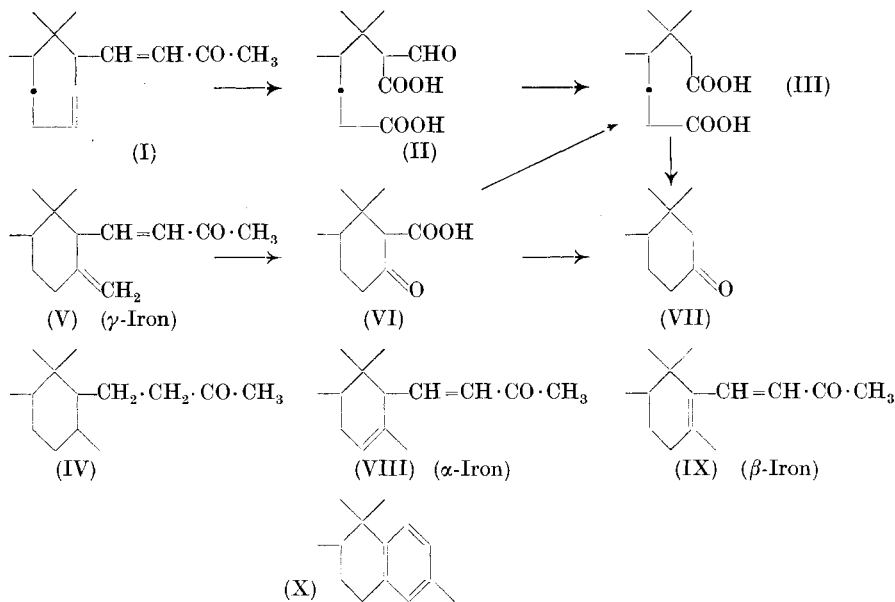
<sup>6)</sup> Vgl. die Formulierung in Helv. **25**, 191 (1942).

<sup>7)</sup> Es wäre auch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der entsprechenden Tricarbonsäure in Betracht gekommen.

<sup>8)</sup> Helv. **16**, 1147 (1933).

fachsten erklären würden, vorläufig ausgeschlossen. Die Sechsring-Formeln verloren weiter an Wahrscheinlichkeit, als eine von uns zur Bereitung der kernmethylierten Ionone VIII und IX durchgeführte Synthese zu einem geruchlich vom Iron deutlich verschiedenen Produkte führte<sup>1)</sup>. Wir glaubten daher, dass dem Sechsringketon höchstens eine gewisse Bedeutung als Zwischenstufe bei der Umwandlung von Iron in Iren zukomme.

In der Folge haben wir die Siebenring-Formel des Irons durch verschiedene Abbaureaktionen des Tetrahydro-irones zu stützen versucht. Die dabei erhaltenen Resultate<sup>2)</sup> ergaben aber eindeutig, dass sich das Tetrahydro-iron nicht von der Formel I ableitet, sondern dass ihm mit grosser Wahrscheinlichkeit Formel IV (6-Methyl-tetrahydrojonon) zukommt. Die Entstehung der Trimethyl-pimelinsäure (III) kann aus einer Sechsringformel des Irons und nur dann erklärt werden, wenn man in derselben eine semicyclische Methylen-Gruppe annimmt. Ausgehend von der so abgeleiteten Formel V für Iron kann die Bildung der Trimethylpimelinsäure (III) durch einen bisher beim Ozonabbau noch nicht beobachteten<sup>3)</sup> Reaktionsmechanismus erklärt werden, nämlich durch Säurespaltung der ein normales Oxydationsprodukt von V vorstellenden Trimethyl-cyclohexanon-carbonsäure (VI). In diesem Falle wäre aber wohl — als Produkt der Ketonspaltung der  $\beta$ -Ketosäure VI — das Trimethyl-cyclohexanon (VII) als weiteres



<sup>1)</sup> Helv. **23**, 959 (1940).

<sup>2)</sup> Darüber werden wir später in ausführlichen Abhandlungen berichten.

<sup>3)</sup> Verbindungen vom Typus V waren bisher nicht bekannt.

Abbauprodukt des Irons mit Ozon und Chromsäure zu erwarten. Das Keton VII konnte tatsächlich aus dem früher nicht näher untersuchten Gemisch der neutralen Oxydationsprodukte isoliert werden, und erwies sich als identisch mit dem von uns schon beschriebenen Keton, das bei der Cyclisierung der Trimethyl-pimelinsäure (III) entstand<sup>1)</sup>.

Wir konnten ferner feststellen, dass bei der Ozonisation von Iron reichlich Formaldehyd gebildet wird, der grösstenteils schon während des Durchleitens von Ozon durch die Substanzlösung entweicht. Der Formaldehyd kann in einem mit Wasser gefüllten, nachgeschalteten Röhrchen aufgefangen und als Dimedonderivat bestimmt werden. Kontrollversuche mit Dextro-pimarsäure, welche sicher eine Methylengruppe besitzt, zeigten, dass auf diese Weise ca. 35% der theoretischen Formaldehydmenge erfasst werden. Eben diese Menge wurde erhalten, wenn man ein Iron der Ozonisation unterwarf, welches aus dem Phenylsemicarbazon vom Smp. 178° regeneriert worden war<sup>2)</sup>. Ein aus dem bei ca. 155° schmelzendes Derivat<sup>2)</sup> bereitetes Iron gab dagegen nur noch geringe Mengen Formaldehyd.

Das Phenylsemicarbazon vom Smp. 178°, welches aus dem natürlichen Iron erhalten wird, entspricht also der annähernd reinen Methylen-Form (V), welche wir als  $\gamma$ -Iron bezeichnen möchten. Dieses Iron ist ferner durch die Bildung eines Thiosemicarbazons vom Schmelzpunkt bei ca. 120° charakterisiert<sup>2)</sup>. Das tieferschmelzende Phenylsemicarbazon wurde aus einem isomerisierten Iron erhalten, das beim Kochen des Naturproduktes mit verdünnter Schwefelsäure entstand und in welchem in der Hauptsache  $\alpha$ -Iron (VIII) enthalten ist. Diesem Iron entspricht ein Thiosemicarbazon vom Schmelzpunkt gegen 180°<sup>2)</sup>.

Die beste Stütze für das Vorliegen der  $\alpha$ - und der  $\gamma$ -Form in den beschriebenen Iron-Präparaten bildet — neben der beim Ozonisieren entstehenden Formaldehyd-Menge — das Absorptionsspektrum. Das  $\alpha$ - wie das  $\gamma$ -Iron zeigen im U.V., analog wie das  $\alpha$ -Jonon das für die  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Keto-Gruppierung typische Maximum bei 230 m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 4,2$ . Während die Absorptionskurve des natürlichen  $\gamma$ -Irons wie auch diejenige des reinen  $\alpha$ -Jonons, bei ungefähr 290–300 m $\mu$  nur eine schwache Inflexion ( $\log \epsilon$  höchstens 2,0) aufweist, zeigt das durch Isomerisieren von natürlichem Iron erhaltene  $\alpha$ -Iron an dieser Stelle je nach der Vorbehandlung ein mehr oder weniger hohes Nebenmaximum ( $\log \epsilon$  bis 3,5)<sup>3)</sup>. Dieses bei ungefähr 290–300 m $\mu$  liegende Nebenmaximum entspricht einem mehr oder weniger hohen Gehalt des  $\alpha$ -Irons an  $\beta$ -Iron (IX). Das Absorptionsspektrum des

<sup>1)</sup> Helv. **25**, 190–191 und 199 (1942).

<sup>2)</sup> Helv. **24**, 1434 (1941).

<sup>3)</sup> Vgl. Fig. A und B in Helv. **24**, 1436 und 1439 (1941).

reinen  $\beta$ -Irons weist einen ähnlichen Verlauf auf wie jenes des  $\beta$ -Jonons. Beide zeigen ein Maximum bei  $300\text{ m}\mu$ ,  $\log \varepsilon$  ungefähr  $4^1$ ).

Das von uns früher<sup>2)</sup> bereitete synthetische Ketongemisch musste, da sowohl bei der Bereitung des Methyl-cyclocitrals nach *Merling*, sowie bei dessen Kondensation mit Aceton starke Alkalien verwendet worden waren, viel  $\beta$ -Iron enthalten. Ferner konnten in dem Gemisch Raumisomere vorhanden sein, die sich vom natürlichem Iron konfigurativ unterscheiden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch strukturisomere Verbindungen mit einem anderen Kohlenstoffgerüst beigemischt waren. Diese Möglichkeiten erlauben den vom natürlichen Iron abweichenden Geruch des früheren synthetischen Produkts zu erklären.

In der nächsten Abhandlung wird eine Synthese beschrieben, die die Herstellung eines an *d,l*- $\alpha$ -Iron besonders reichen Präparates erlaubt, und welches auch im Gegensatz zum früher synthetisch hergestellten Produkt tatsächlich den typischen Iron-Geruch zeigt.

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

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

## 224. Produits à odeur de violette.

(16ème communication<sup>3)</sup>).

### Synthèse de la *d,l*- $\alpha$ -irone

par H. Schinz, L. Ruzicka, C. F. Seidel et Ch. Tavel.

(28 VI 46)<sup>4)</sup>

Nous avons prouvé dans notre dernier mémoire que le mélange d'irones naturel contient une cétone de la formule I. Ce corps a été désigné par  $\gamma$ -irone. De plus, nous avons pu démontrer que la cétone régénérée de la phénylsemicarbazone de p. de f.  $178-179^0$  représente cette substance à l'état pur. A côté de ce composé I, l'irone naturelle renferme une cétone isomère de la formule II appelée  $\alpha$ -irone. Cette dernière substance s'obtient artificiellement à partir de la cétone I sous l'influence des acides faibles tels que l'acide oxalique. Le mélange

<sup>1)</sup> Inzwischen hat auch *Köster* [B. 77, 559 (1944)] bestätigt, dass sich natürliches Iron durch Alkalien oder starke Säuren in die  $\beta$ -Form überführen lässt.

<sup>2)</sup> Helv. 23, 959 (1940).

<sup>3)</sup> 15ème communication, Helv. 30, 1807 (1947).

<sup>4)</sup> Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, M. le prof. L. Ruzicka, le 3 sept. 1947.