

## 231. Veilchenriechstoffe.

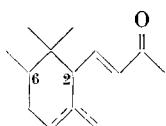
46. Mitteilung.

### Über die fraktionierte Destillation von natürlichem und synthetischem Iron. I

von Hs. H. Günthard, C. F. Seidel und L. Ruzicka.

(26. VII. 52.)

Nachdem es sich erwiesen hatte, dass ein technisches Jonon-gemisch durch Destillation in einer leistungsfähigen Kolonne leicht in das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomere zerlegt werden kann<sup>1)</sup>, haben wir versucht, diese Trennungsmethode auch auf natürliches und synthetisches Iron zu übertragen. Da beim Iron ausser den Isomeren mit verschiedener Lage der Doppelbindung auch noch verschiedene diastereomere Formen (bedingt durch die beiden asymmetrischen C-Atome 2 und 6)



zu erwarten sind<sup>2)</sup>, deren thermische Eigenschaften nur wenig voneinander verschieden sein dürften, schien eine vollständige Ausnützung des Trenneffektes unserer Anlage notwendig. Es zeigte sich, dass dadurch nicht nur eine Trennung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron, sondern auch noch eine weitgehende Zerlegung der  $\alpha$ -Fraktion in  $\alpha$ -trans- und  $\alpha$ -cis-Form erreicht werden kann.

#### Experimentelles<sup>3)</sup>.

Zur Destillation benutzten wir eine 12 mm *Podbielniak*-Kolonne<sup>4)</sup> mit Rücklauf-timer, automatischem Druckregler und Temperaturschreiber. Der Rückdruckregler (Regler für den Druckabfall an der Kolonne) arbeitete in allen Versuchen mit einem Heizleistungsverhältnis ca. 1:2.

Die Betriebsbedingungen der Kolonne<sup>5)</sup> bei den 3 ausgeführten Destillationen waren die folgenden:

<sup>1)</sup> K. Seitz, Hs. H. Günthard & O. Jeger, Helv. **33**, 2196 (1950).

<sup>2)</sup> Solche sind bereits isoliert worden. Siehe z. B. die Literaturangaben in der folgenden Abhandlung.

<sup>3)</sup> Wir danken Dr. R. Suess, R. Kempf, H. Grossmann und H. J. Hediger für die ausdauernde Hilfe bei der Inbetriebnahme und Überwachung der Anlage während der Versuche.

<sup>4)</sup> Kolonne des Typs „High temperature superfractionating column“, mit maximal 150 theoretischen Böden bezogen auf die Testmischung Methylcyclohexan-n-Heptan für geringen Durchsatz und unendliches Rücklaufverhältnis.

<sup>5)</sup> *Podbielniak*-Kolonne Nr. 674.

Versuch Nr.	Blasenfüllung cm <sup>3</sup>	Zahl der Fraktionen	Destillat cm <sup>3</sup>	Dauer h
1	226,1 <sup>1)</sup>	21	183,5	31,75
2	294,1 <sup>2)</sup>	20	84,7	74,25 <sup>3)</sup>
3	455,0 <sup>4)</sup>	58	408,5	103,0

Versuch Nr.	Druck am Kol.-Kopf Torr	Temp. am Kol.-Kopf	Druckabfall (Kolonne) Torr	Temp. Blase	Durchsatz cm <sup>3</sup> /h	Rücklaufverhältnis	Theor. <sup>5)</sup> Bodenzahl
1	0,04 – 0,08 <sup>6)</sup>	75 – 83°	14 – 15	155 – 183°	300	51	100
2	1,5 – 1,7	104 – 121°	13 – 15	157 – 165°	250	220	120
3	6,2 – 6,5	111 – 134,5°	28 – 31	167 – 222°	350	81	85

Zur Charakterisierung der Fraktionen benutzten wir bei allen Versuchen die Infrarotspektren<sup>7)</sup> und bei den Versuchen 1 und 2 zudem die optischen Drehungen<sup>8)</sup>.

### Resultate.

In Fig. 1 ist für die Versuche Nr. 1 und 2 das optische Drehungsvermögen  $\sigma_D^{20^\circ}$  der aufeinanderfolgenden Fraktionen und für Versuch Nr. 3 die Dephlegmator-temperatur<sup>9)</sup> in Funktion des relativen destillierten Volumens<sup>10)</sup> dargestellt.

Die Infrarot-Spektren einer Anzahl der Fraktionen aus den Versuchen Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3 sind in Fig. 2, 3 resp. 4 im Zusammenhang mit Fig. 1 wiedergegeben. Dazu wurden die folgenden Fraktionen ausgewählt:

Versuch Nr.	Fig.	Fraktionen Nr.
1	2	2, 7, 19
2	3	3, 4, 13
3	4	5, 17, 35, 41, 48

<sup>1)</sup> Der Einsatz bestand hier aus 183 cm<sup>3</sup> vordestilliertem, natürlichem Iron + 43 cm<sup>3</sup> Nachläufen aus 250 cm<sup>3</sup> „Ironie absolue“.

<sup>2)</sup> Einsatz: Fraktionen 4–15 aus Versuch Nr. 1 + 127 cm<sup>3</sup> frisches Iron aus „Ironie absolue“ + 54 cm<sup>3</sup> Nachläufe.

<sup>3)</sup> Diese Destillation wurde vorzeitig abgebrochen, da Isomerisation und Zersetzung des Blaseninhaltes zufolge der langen Destillationsdauer befürchtet wurde. Es trat jedoch keine nachweisbare Bildung von  $\beta$ -Iron ein.

<sup>4)</sup> Einsatz: 455 cm<sup>3</sup> „Ironie synthétique“ von *Firmenich & Co.*, Genf. Vgl. Helv. **35**, 1837 (1952).

<sup>5)</sup> Bezogen auf Testmischung Methylcyclohexan-n-Heptan beim betreffenden Durchsatz.

<sup>6)</sup> Der in dieser Arbeit verwendete Druckregler kann keine sehr kleinen Druckschwankungen ausgleichen. Die Temperatur in der Blase wird jedoch durch die auftretenden Druckschwankungen von der Größenordnung 0,05 Torr kaum beeinflusst.

<sup>7)</sup> Die Spektren wurden von *A. Hübscher* auf einem *Baird-Spectrophotometer* Nr. 128 mit NaCl-Optik an den nicht weiter gereinigten Fraktionen bei Zimmertemperatur aufgenommen; Schichtdicke 0,02–0,04 mm.

<sup>8)</sup> Gemessen an den nicht weiter gereinigten Fraktionen bei Zimmertemperatur mittels eines Rohres von 10 cm Länge.

<sup>9)</sup> Bei diesem Versuch wurden die rohen Fraktionen nur mittels IR.-Spektrum charakterisiert.

<sup>10)</sup> Volumen des Einsatzes = 100%.

## Diskussion.

Die Fig. 1 und 2 zeigen, dass die Trennung von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron wie erwartet glatt verläuft: das optische Drehungsvermögen durch-

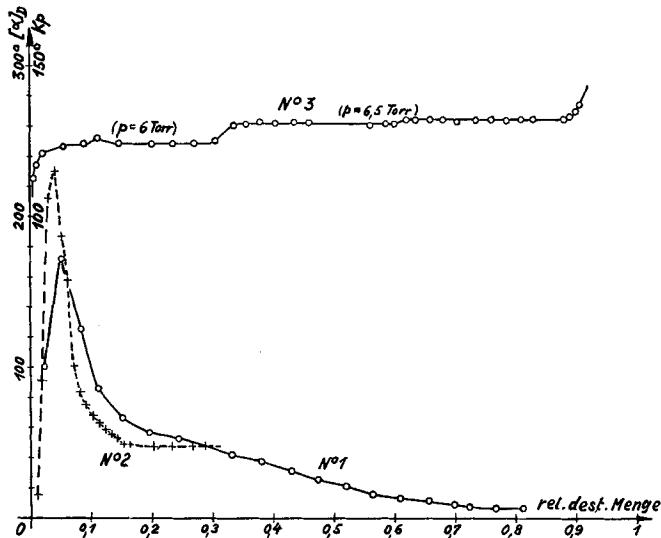


Fig. 1.

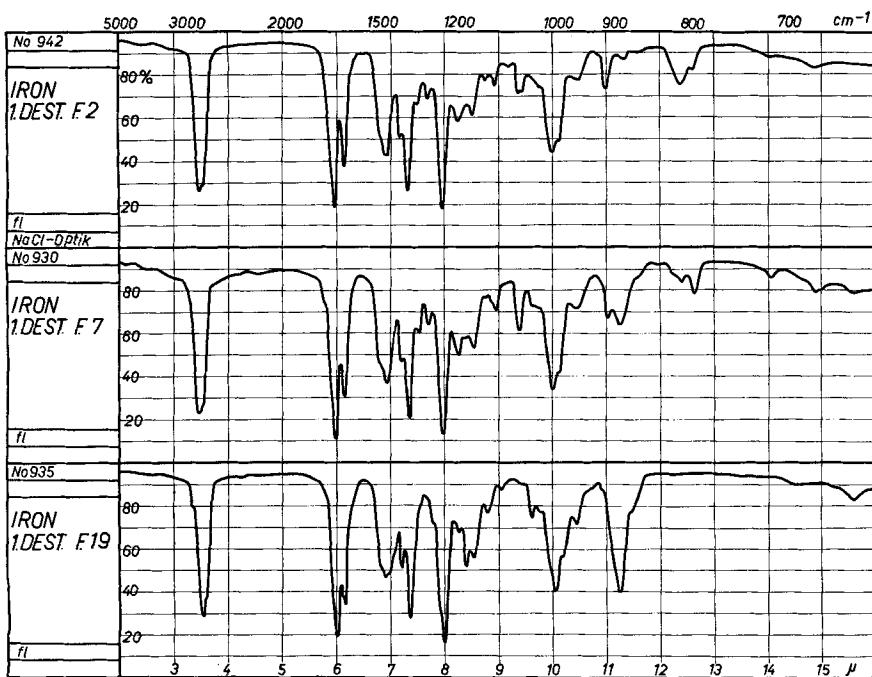


Fig. 2.

läuft schon bei der zweiten Fraktion ein scharfes Maximum und fällt dann auf den für  $\gamma$ -Iron charakteristischen Wert  $\alpha_D^{20^\circ} = +7,2^\circ$ . Dem IR.-Spektrum nach (Fig. 2) müssen die Fraktionen Nr. 2 ff. hauptsächlich aus  $\alpha$ -Ironen bestehen<sup>1)</sup>, die höheren Fraktionen Nr. 16 ff. dagegen zur Hauptsache aus  $\gamma$ -Iron. Über die Trennung in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron hinaus wurden jedoch — zum Teil wenigstens — die leichter flüchtigen Bestandteile der destillierten Mischung in zwei bedeutend schwieriger trennbare  $\alpha$ -Irone zerlegt. Die Identifikation<sup>2)</sup> dieser Fraktionen ergab später, dass es sich dabei um das leichter flüchtige trans(2,6)- $\alpha$ -Iron (Fraktion Nr. 2) und das nur sehr wenig schwerer flüchtige cis(2,6)- $\alpha$ -Iron (Fraktionen Nr. 5 ff.) handelt. Die letzten Fraktionen erwiesen sich nach IR.-Spektrum und optischem Drehungsvermögen als reines  $\gamma$ -Iron. Der vornehmlich auf die Erzielung einer möglichst vollständigen Trennung der beiden isomeren  $\alpha$ -Irone angelegte Versuch Nr. 2 ergab — durch Anwendung eines geringen Durchsatzes und eines hohen Rücklaufverhältnisses — eine recht scharfe Trennung von trans(2,6)- $\alpha$ - und cis(2,6)- $\alpha$ -Iron.

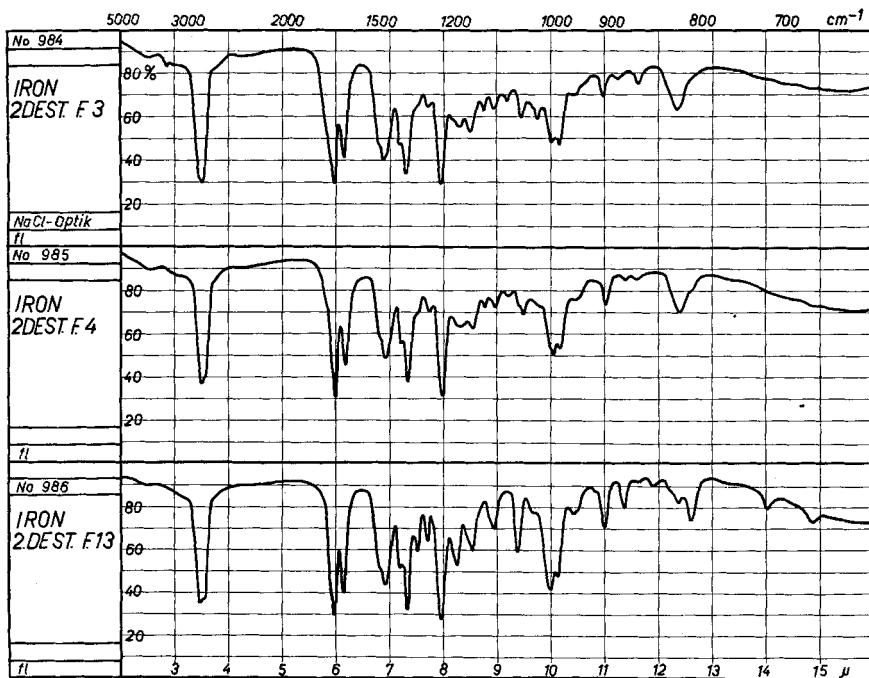


Fig. 3.

<sup>1)</sup> Vgl. die IR.-Spektren von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron bei: Hs. H. Günthard & L. Ruzicka, Helv. **32**, 2125 (1949) und Hs. H. Günthard, L. Ruzicka, H. Schinz & C. F. Seidel, ibid. **32**, 2198 (1949).

<sup>2)</sup> Über die eingehende Untersuchung und Charakterisierung der in dieser Arbeit erhaltenen Fraktionen wird in der folgenden Abhandlung berichtet: Helv. **35**, 1826 (1952.).

Fig. 1 zeigt ferner, dass das erstere Isomere nur in relativ kleinen Mengen in der destillierten Mischung anwesend war. In Fig. 5 sind die IR.-Spektren der durch weitere Reinigung<sup>1)</sup> der reinsten Fraktionen erhaltenen Isomeren<sup>2)</sup> wiedergegeben:

trans(2,6)- $\alpha$ -Iron IR. Nr. 998    cis(2,6)- $\alpha$ -Iron IR. Nr. 1001     $\gamma$ -Iron IR. Nr. 936

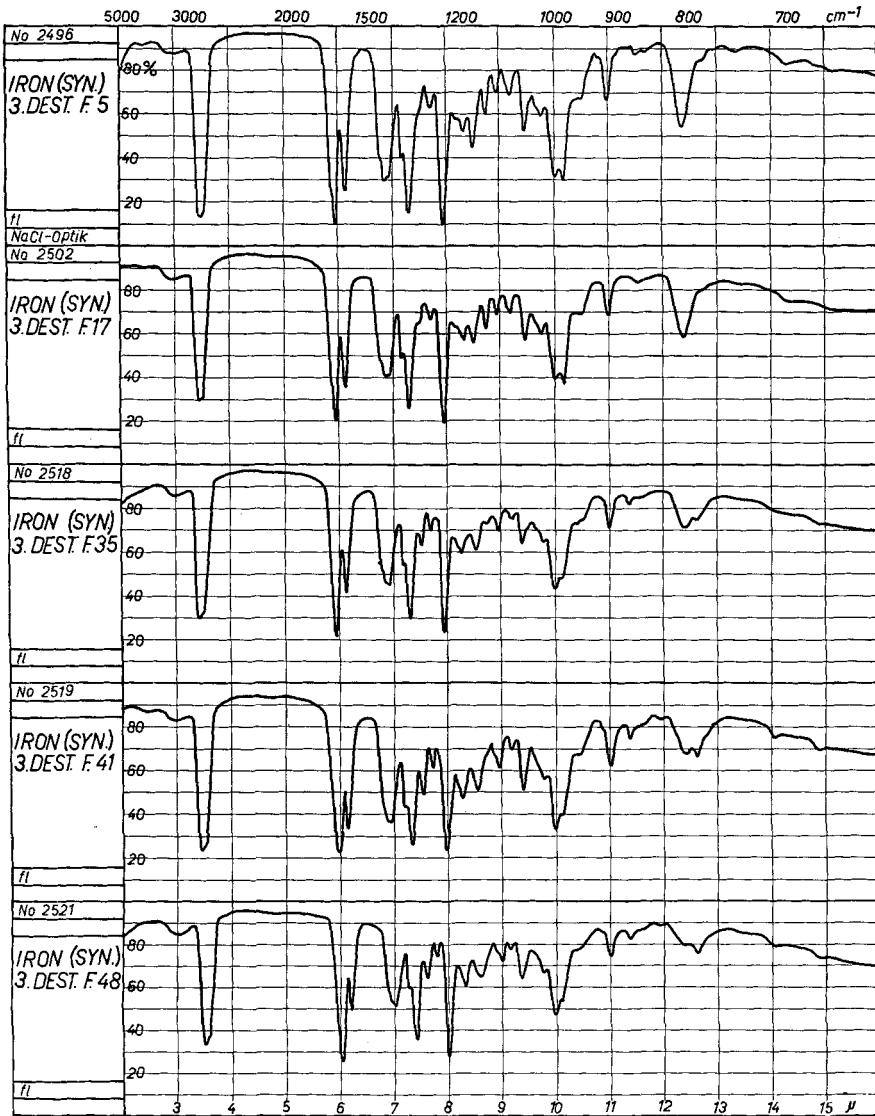


Fig. 4.

<sup>1)</sup> Reinigung durch Behandlung mit *Girard*-Reagens P und Regeneration der ketonischen Anteile, oder durch Umlkristallisation und Spaltung der Phenyl-semicarbazone (s. folgende Arbeit).

<sup>2)</sup> Siehe Anm. <sup>1)</sup> Seite 1825.

Die IR.-Spektren der beiden 2,6-diastereomeren  $\alpha$ -Irone zeigen vor allem in der Region 600—900 cm<sup>-1</sup> beträchtliche Unterschiede. Bemerkenswert ist die Verschiedenheit der bei 810 cm<sup>-1</sup> auftretenden Bande, die mit der  $\delta(\text{CH})$ -Schwingung der  $\alpha$ -ständigen Ringdoppelbindung zusammenhängen dürfte.

Über die geometrische Isomerie in der Seitenkette scheint beim heutigen Stand der Deutung der IR.-Spektren der Ironen keine sichere Aussage möglich. Jedenfalls besitzen die bisher spektroskopierten reinen  $\alpha$ -Isomeren sowohl bei 970 als auch bei 700 cm<sup>-1</sup> Absorptionsbanden, die einzeln als charakteristisch für trans-disubstituierte resp. cis-disubstituierte Äthylen-Bindungen angesehen werden<sup>2)</sup><sup>3)</sup>.

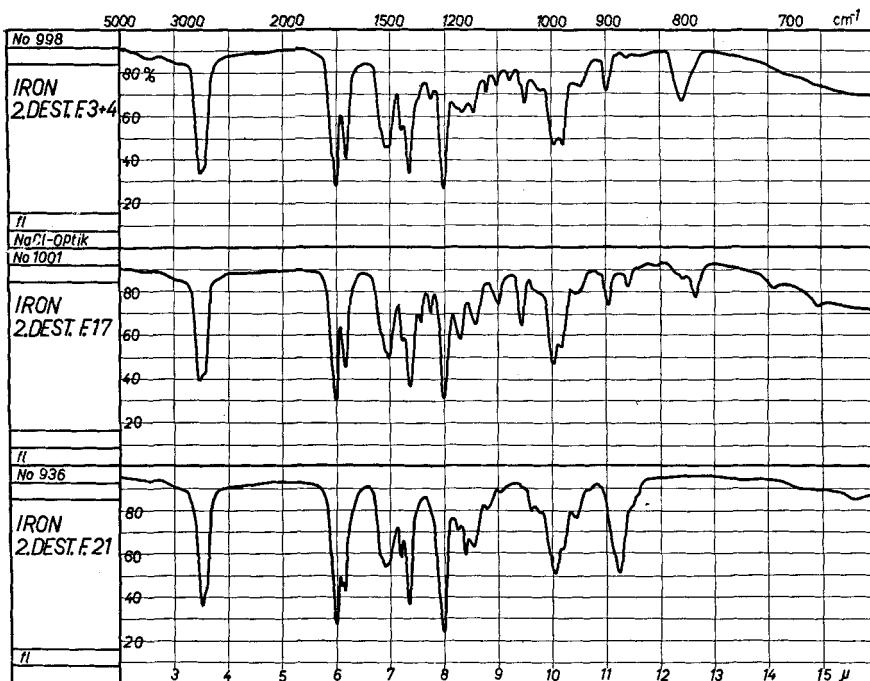


Fig. 5.

Der mit synthetischem Iron gemisch durchgeführte Versuch Nr. 3 ergab Fraktionen, die nach Vergleich der Infrarot-Spektren mit

<sup>1)</sup> Diese IR.-Spektren stammen von folgenden gereinigten Fraktionen:

	Versuch Nr.	Fraktion Nr.	$\alpha_D^{20^\circ}$
trans(2,6)- $\alpha$ -Iron . . . . .	2	3 + 4	+ 282°
cis(2,6)- $\alpha$ -Iron . . . . .	2	17–20	+ 49,1°
$\gamma$ -Iron . . . . .	1	16–20	+ 7,24°

<sup>2)</sup> G. B. B. M. Sutherland et al., Soc. 1950, 915.

<sup>3)</sup> In den Spektren der  $\gamma$ -Fraktionen treten kleine Abweichungen von früher beobachteten Spektren auf (s. Anm. 2, S. 2), die auf geringe Unterschiede in der Zusammensetzung oder auf Isomere hinweisen.

denjenigen der obigen  $\alpha$ -Ironen im wesentlichen folgende Zusammensetzung besitzen:

Fraktion Nr.	Bestandteile <sup>1)</sup>
3—30	trans(2, 6)- $\alpha$ -Iron <sup>2)</sup>
30—45	trans(2, 6)- $\alpha$ - und cis(2, 6)- $\alpha$ -Iron
46—50	Max. des cis(2, 6)- $\alpha$ -Irongehaltes

In den höheren Fraktionen wurde  $\beta$ -Iron nachgewiesen<sup>3)</sup>.

Wir danken auch an dieser Stelle für die Unterstützung aus Mitteln eines Arbeitsbeschaffungskredites des Bundes. Ferner danken wir der Firma Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Scrs., Genf, für das zur Verfügung gestellte Material.

### Zusammenfassung.

Natürliches und synthetisches Irongemisch wurde in einer *Podbielniak*-Kolonne fraktioniert destilliert. Es konnte bei natürlichem Iron eine Trennung in optisch aktives trans(2, 6)- $\alpha$ -, cis(2, 6)- $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron beobachtet werden. Bei synthetischem Iron wurde eine Zerlegung in racemisches trans(2, 6)- $\alpha$ - und cis(2, 6)- $\alpha$ -Iron festgestellt. Es werden die Infrarot-Spektren dieser reinen Isomeren wiedergegeben.

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

## 232. Veilchenriechstoffe.

47. Mitteilung<sup>4)</sup>.

### Über die fraktionierte Destillation von natürlichem und synthetischem Iron. II

von C. F. Seidel und L. Ruzicka.

(26. VII. 52.)

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>4)</sup> berichten *Hs. H. Günthard, C. F. Seidel & L. Ruzicka* über die Trennung von natürlichem Iron in trans(2, 6)- $\alpha$ -, cis(2, 6)- $\alpha$ - und  $\gamma$ -Iron, sowie über die Zerlegung des synthetischen Produktes in racemisches trans(2, 6)- $\alpha$ - und cis(2, 6)- $\alpha$ -

<sup>1)</sup> Hier handelt es sich um die racemischen Formen der genannten Verbindungen.

<sup>2)</sup> Die Spektren der Fraktionen 3—30 des synth. Irons zeigen sehr geringe, aber deutlich außerhalb der Messfehlergrenze liegende Abweichungen (besonders zwischen 700 und 900  $\text{cm}^{-1}$ ) von denen der gereinigten trans(2, 6)- $\alpha$ - und cis(2, 6)- $\alpha$ -Irone (Fig. 5).

<sup>3)</sup> Siehe Abh. II, Helv. **35**, 1826 (1952).

<sup>4)</sup> 46. Mitteilung: Helv. **35**, 1820 (1952).