

Über Eudesmol und das Vetiveröl. Ringbildung bei Sesquiterpenen.

Von der
**Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich**
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

No. 395.

Promotionsarbeit

vorgelegt von

E. Capato

aus **Alexandrien.**

Referent: Herr Prof. Dr. H. Staudinger.
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz.

Weida i. Thür. 1925.

Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.

Meinen lieben Eltern.

Leer - Vide - Empty

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden in der Zeit von
Mai 1923 bis Juli 1924 im Laboratorium für allgemeine Chemie
auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka

ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer spreche ich für seine
wertvollen Ratschläge und seine feinfühlende Anteilnahme meinen
wärmsten Dank aus.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsangabe.

	Seite
I. Teil. Konstitution des Eudesmols	9
Einleitung	9
Theoretischer Teil	11
Experimenteller Teil	24
Reinigung des Eudesmols	24
Einwirkung siedender alkoholischer Schwefelsäure auf Eudesmol	25
Behandlung des Eudesmols mit Ozon	26
9-Methyl-3-oxy-3-isopropyl-dekalon-5	27
9-Methyl-3-isopropyliden-dekalon-5	28
Behandlung des Ketons $C_{14}H_{22}O$ mit Zink und Natronlauge	30
9-Methyl-3-isopropyliden-dekalol-5	30
9-Methyl-3-isopropyliden-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10 - octohydro-naphtalin	31
Synthese des β -Isopropyl-naphtalins	32
Gewinnung des Dihydro-eudesmens aus Tetrahydro-eudesmol	33
Ozonisation des Dihydro-eudesmens	34
5, 9-Dimethyl-dekalon-3	35
II. Teil. Ringbildung bei Sesquiterpenen	36
Theoretischer Teil	36
Experimenteller Teil	49
Behandlung des bei der Überführung von d, l-Nerolidol in Farnesol entstehenden Sesquiterpens (Farnesen) mit Eisessig-Schwefelsäure	49
Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf d, l-Nerolidol	50
Einwirkung von Ameisensäure in der Kälte auf d, l-Nerolidol	52
Einwirkung von Ameisensäure und alkoholischer Schwefelsäure auf d, l-Nerolidol	55
Einwirkung von Chlorwasserstoff auf d, l-Nerolidol	57
Regenerierung des synthetischen Bisabolens aus seinem Trichlorhydrat	58
Gewinnung des Bisabolen-trichlorhydrats aus Opoponax-Öl	59

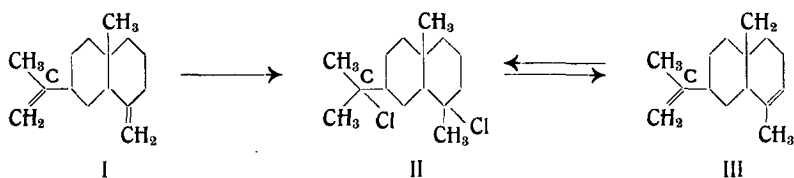
	Seite
III. Teil. Zur Kenntnis des Vetiveröls	60
Theoretischer Teil	60
Experimenteller Teil	65
I. Untersuchung des Vetiveröls von Java	65
Über die Sesquiterpene	65
Dehydrierung der Sesquiterpene mit Schwefel	66
Isolierung der primären Sesquiterpenalkohole	67
Versuche zur Isomerierung des primären trizylischen Vetivenols	70
Gewinnung der tertiären Vetivenole	72
Wasserabspaltung aus den tertiären Vetivenolen	74
Untersuchung des vetivensauren Vetivenols	75
II. Untersuchung des Vetiveröls von Réunion	77
Über die Sesquiterpene	77
Über die Sesquiterpenalkohole	77
Kurze Zusammenfassung	80
I. Teil. Konstitution des Eudesmols	80
II. Teil. Ringbildung bei Sesquiterpenen	80
III. Teil. Zur Kenntnis des Vetiveröls	81

I. Teil.

Über die Konstitution des Eudesmols.

Einleitung.

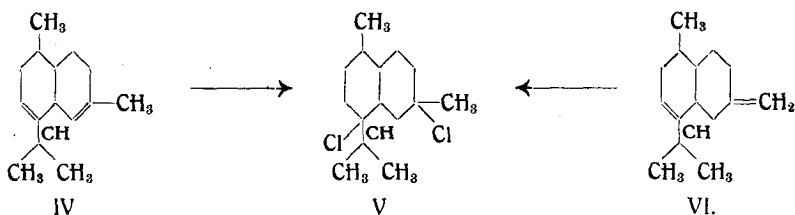
Einwandfreie Resultate bei Versuchen zur genauen Konstitutionsaufklärung lassen sich im allgemeinen bei solchen Sesquiterpenverbindungen erwarten, die entweder kristallisiert sind oder aber als flüssige Körper aus kristallinischen Derivaten unverändert regeneriert werden können. Eine zuverlässige Entscheidung darüber, ob eine regenerierte Sesquiterpenverbindung mit der ursprünglichen von der Pflanze aufgebauten völlig identisch ist, läßt sich allerdings nur in seltenen Fällen treffen. Es ist dafür zumindest nötig, daß die natürliche wie auch die regenerierte Verbindung ein kristallisiertes oder wenigstens mit Hilfe kristallisierter Derivate vergleichbares identisches Abbauprodukt liefern,



und zwar ein Abbauprodukt, entstanden nach einer Reaktion, die erfahrungsgemäß Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts sowie der Lage von Doppelbindungen ausschließt. Diese Forderung ist jedoch selten erfüllt. Daß sie aber sicherlich berechtigt ist, folgt z. B. klar aus dem jetzt gut zu übersehenden Beispiele des Selinens. Aus dem Umstande, daß sowohl der im Sellerieöl enthaltene Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ β -Selinen (I), wie auch das aus dem Dichlorhydrat desselben (II) regenerierte α -Selinen (III) das

gleiche Dichlorhydrat II liefern, könnte man die Strukturidentität beider Kohlenwasserstoffe annehmen; die Untersuchung der Abbaureaktionen ließ dann klar die Verschiedenheit der beiden Seline zutage treten¹.

So ist es auch beim Cadinen unsicher, ob sich das aus verschiedenen ätherischen Ölen erhaltene kristallisierte Dichlorhydrat (V) immer vom α -Cadinen (IV) (bzw. β -Cadinen) ableitet



oder aber ob wenigstens in manchen Fällen im Naturprodukt Kohlenwasserstoffe mit anderer Lagerung einer Doppelbindung (wie z. B. entsprechend der Formel VI) vorliegen.

In allen solchen Fällen, wo sich ein Kohlenwasserstoff wiederholt aus dem gleichen kristallisierten Chlorhydrat regenerieren und in dasselbe zurückverwandeln läßt, muß übrigens damit gerechnet werden, daß je nach den Bedingungen der Halogenwasserstoffabspaltung und dem Aufbau des Sesquiterpens die Doppelbindungen in verschiedenen Richtungen, ausgehend von den chlortragenden tertiären Kohlenstoffatomen, zu liegen kommen werden. Die Entstehung von Gemischen solcher strukturisomerer Kohlenwasserstoffe ist auch dann als sehr wahrscheinlich anzunehmen, wenn ein experimenteller Beweis dafür nicht erbracht werden kann — sei es, daß das betreffende Isomere in zu geringem Prozentgehalt vorliegt oder aber keine leicht faßbaren und charakterisierbaren Abbauprodukte liefert.

Bei allen derartigen Sesquiterpenen ist es zunächst wichtig, die gewissermaßen als gemeinsames Charakteristikum geltende eindeutige Hauptaufgabe — die Bestimmung des Bindungsortes der Chloratome bei den Chlorhydraten — zu lösen. Zu diesem

¹ Vergleiche F. W. Semmler und F. Risse, B. **54**, 3301, 3725 (1912) **46**, 599 (1913). Ferner Ruzicka und M. Stoll, Helv. **5**, 926 (1922); **6**, 846 (1923).

Zwecke ist es allerdings meistens nötig, Abbauversuche und sonstige geeignete Reaktionen mit dem flüssigen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff bzw. Gemische solcher anzustellen, wobei es nicht immer gelingt, wie z. B. bei α - und β -Selinenen, zu gut charakterisierbaren Abbauprodukten zu gelangen. In manchen Fällen, wie z. B. beim Cadinen¹, wird man sich vorläufig mit mehr indirekten und daher weniger einwandfreien Schlußfolgerungen begnügen müssen.

Wesentlich erleichtert kann unter gewissen Umständen die Konstitutionsaufklärung zweifach ungesättigter Sesquiterpene werden, wenn man ein Derivat derselben kennt und auch geeignet abbauen kann, bei welchem die eine Doppelbindung durch eine einfache angelagerte Molekel, wie z. B. Wasser oder Halogenwasserstoff, abgesättigt ist und es so gelingt, durch Sprengung an der anderen Doppelbindung einfacher gebaute Abbauprodukte zu erhalten, als es die vom zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe resultierenden sind. Man kann dann weiter bei solchen einfach ungesättigten Sesquiterpenderivaten die Doppelbindung hydrieren und durch Abspaltung der angelagerten Molekel einen Körper gewinnen, bei dem sich nun Abbaustudien an der zweiten Doppelbindung gesondert durchführen lassen.

Theoretischer Teil.

Alle diese Vorteile, die man bei der Untersuchung eines zweifach ungesättigten Sesquiterpens überhaupt erwarten kann, liegen beim Eudesmen vor. Dieses Sesquiterpen ist charakteristisch durch ein bei 79—80° schmelzendes Dichlorhydrat, in welches der daraus regenerierte Kohlenwasserstoff wieder überführbar ist. Das gleiche Dichlorhydrat bildet sich auch ausgehend von dem kristallisierten, bityklischen Sesquiterpenalkohol Eudesmol $C_{15}H_{26}O$.

Das Eudesmol wurde in dem ätherischen Öl zahlreicher Vertreter der artenreichen Eucalypten (Familie der Myrtaceae) auf-

¹ Ruzicka und Stoll, Helv. 7, 84 (1924).

gefunden¹. Erst kürzlich gelang es A. R. Penfold², diesen Alkohol noch in einer neukaledonischen *Araucaria*art (Familie Pinaceae) aufzufinden. Auch Eudesmen kommt nach Baker und Smith³ sowie nach A. R. Penfold⁴ in den Eucalyptusölen vor. Hervorzuheben ist noch, daß das Vorkommen von Eudesmol nicht für alle Eucalyptusarten charakteristisch ist. Schimmel & Co.⁵ fanden nämlich gerade in der verbreitetsten Eucalyptusart, dem *E. globulus*, einen anderen Sesquiterpenalkohol, das Globulol, vor und Ruzicka und Pontalti⁶ stellten fest, daß die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und Alkohole des *E. globulus*öls dem Cadinentypus angehören. Nach Ruzicka, J. Meyer und Mingazzini⁷ gehört dagegen auch der flüssige Anteil des neben Eudesmol vorkommenden Sesquiterpenalkoholgemisches gleichfalls dem Eudesmoltypus an.

Im folgenden seien nun zunächst kurz unsere bisherigen Kenntnisse über die Chemie des Eudesmols und Eudesmens zusammengestellt.

Das Eudesmol ist durch verschiedene kristallisierte Derivate charakterisiert, so liefert es nach Baker und Smith¹ ein Dibromid vom Smp. 55—56° und eine Dinitroverbindung vom Smp. 90°. Für Eudesmol und Eudesmen ist außer dem schon erwähnten Dichlorhydrat noch das Dibromhydrat² vom Smp. 104—105° charakteristisch. Semmler und Tobias³ stellten ferner aus Eudesmol ein flüssiges Acetat her und wiesen durch die katalytische Hydrierung des Eudesmols zum gesättigten Dihydroprodukt $C_{15}H_{28}O$, sowie des Eudesmens zum gesättigten Tetrahydroeudesmen $C_{15}H_{28}$ das Vorhandensein zweier Ringe bei diesen Verbindungen einwandfrei nach.

Bei den älteren Abbauversuchen ist es nicht gelungen, aus diesen Verbindungen zu Körpern von bekannter Konstitution zu

¹ Vergleiche darüber Semmler, *Äther, Öle*, Bd. III, 806, sowie zahlreiche diesbezügliche Abhandlungen von Baker und Smith sowie A. R. Penfold.

² Nach einer freundlichen Privatmitteilung.

³ *Proced. Roy. Soc.* **45**, 267 (1911).

⁴ *Berichte der Firma Schimmel & Co.*, 1922, Seite 44.

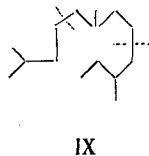
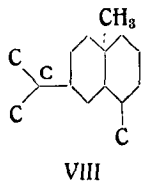
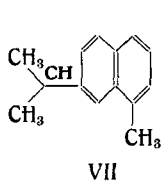
⁵ *Berichte der Firma Schimmel & Co.*, 1904, I, 45.

⁶ *Helv.* **6**, 859 (1923).

⁷ *Helv.* **5**, 362 (1922).

gelangen. Smith¹ erhielt zwar durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Eudesmol eine bei 165—168° schmelzende Säure, die er irrtümlicherweise als i-Camphoronsäure ansieht, ohne allerdings dafür eine Stütze angeführt zu haben. Semmler und Tobias² konnten bei der Behandlung des Eudesmols mit Ozon und Kaliumpermanganat keine durchsichtigen Resultate erzielen. Ebenso lieferte auch die Ozonisation des Eudesmens von Semmler und Risse⁴ keine irgendwie verwertbaren Ergebnisse, ausgenommen die Schlußfolgerung der Verschiedenheit von Eudesmen und Selinen, die sonst nach den physikalischen Daten sehr ähnlich sind.

Einzig die Dehydrierung des Eudesmols und des Eudesmens mit Schwefel ergibt nach Ruzicka, J. Meyer und Mingazzini⁵ einen Körper $C_{14}H_{16}$, benannt Eudalin, dessen Konstitution durch Synthese von Ruzicka und Stoll⁶ als 3-Isopropyl-5-methylnaphthalin (Formel VII) ermittelt wurde. Dadurch ist die gegenseitige Bindungsart von 14 Kohlenstoffatomen in der Molekel dieser Verbindungen festgestellt. Beim Sesquiterpen-Selinen, das infolge der Bildung von Eudalin bei der Dehydrierung zum gleichen Typus der Sesquiterpenreihe gehört wie Eudesmol, konnten Ruzicka und Stoll⁷ auch die Lage des 15. Kohlenstoffatoms fixieren (entsprechend den Formeln I—III). In diesem



Kohlenstoffgerüst offenbart sich nun eine ganz bestimmte Aufbau-regelmäßigkeit, die auch für den Haupttypus der Sesquiterpen-

¹ Vergleiche Literatur bei Semmler, Äther, Öle, Bd. III, 806 (1906).

² B. 46, 2026 (1913).

³ B. 46, 2030 (1913).

⁴ B. 46, 2305 (1913).

⁵ Helv. 5, 362 (1922).

⁶ Helv. 5, 925 (1922).

⁷ Helv. 6, 846 (1923).

reihe, den Cadinentypus, charakteristisch ist, nämlich Aufbau des Gerüsts aus einer regelmäßigen 3-Isoprenkette (IX). Bei der großen Analogie im Aufbau des Kohlenstoffgerüsts in der Sesquiterpenreihe dürfte es vorläufig erlaubt sein, für die weitere Untersuchung des Eudesmols die Arbeitshypothese zu benützen, daß dem 15. Kohlenstoffatome des Eudesmols und Eudesmens die im Schema VIII punktierte Bindung an der einen Kondensationsstelle der beiden Ringe zukommen sollte.

Unter dieser Voraussetzung, die durch die Ergebnisse folgender Untersuchung experimentell wesentlich gestützt wurde, bleibt als einzige Aufgabe der Bestimmung der Strukturformel des Eudesmols, die Lage der Hydroxylgruppe und der Kohlenstoffdoppelbindung zu präzisieren. Da das Eudesmen, wie oben allgemein für die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe — und zwar besonders für die regenerierten — ausgeführt wurde, wohl ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorstellt, bei denen die zwei Doppelbindungen in verschiedenen Richtungen von den zwei Kohlenstoffatomen ausgehen, die im Eudesmen-dichlorhydrat die Chloratome tragen, so ist die Konstitution des Eudesmens bzw. Eudesmengemisches in der Hauptsache schon durch die Konstitutionsaufklärung des Eudesmols und Eudesmen-dichlorhydrats festgelegt.

Durch unsere ziemlich genaue Kenntnis des Kohlenstoffgerüsts des Eudesmols wird die Aufgabe der weiteren Konstitutionsermittlung wesentlich vereinfacht. Es ist so nämlich nicht unbedingt nötig zu Abbauprodukten von bekannter Konstitution zu gelangen, da schon die relative Zusammensetzung der Abbauprodukte im Zusammenhang mit dem bekannten Kohlenstoffgerüste Schlüsse auf die Lagerung der Substituenten (Hydroxyl, Chlor) und der Doppelbindungen in demselben erlauben wird.

Zunächst wurde die Einwirkung starker Säuren auf Eudesmen untersucht. Gemäß den Erfahrungen aus der Terpenreihe ist anzunehmen, daß semi- und extrazyklisch gelagerte Doppelbindungen dabei in den Ring wandern müßten; speziell das Vorhandensein von Doppelbindungen letzterer Art müßte sich so erkennen lassen, da das umgelagerte Eudesmen nicht mehr das gleiche Dichlorhydrat liefern könnte wie das natürliche. Es ist

schon bekannt¹, daß ein beim kurzen Kochen von Eudesmol mit starker Ameisensäure entstehendes Eudesmen dasselbe Dichlorhydrat vom Smp. 79—80° liefert wie es aus Eudesmol selbst gewonnen werden kann. Ich erhielt nun beim Kochen des Eudesmens mit alkoholischer Schwefelsäure zwar einen Kohlenwasserstoff, dessen $[\alpha]_D$ von ca. +50° des Eudesmens auf über +100° anstieg, der jedoch immer noch in guter Ausbeute das Eudesmen-dichlorhydrat ergibt. Starke Säuren bewirken also bei Eudesmen keine Verschiebung der Doppelbindungen von den beiden Kohlenstoffatomen weg, welche die Chloratome des Dichlorhydrats tragen. Ein Pendeln der Doppelbindungen um diese Kohlenstoffatome in verschiedene Richtungen mag dagegen dabei stattfinden.

Zur Ermittlung der Lage der Doppelbindung im Eudesmol wurde nun die Ozonisation desselben genauer untersucht. Semmler und Tobias² erwähnen zwar, diese Reaktion ohne Erfolg untersucht zu haben. Da jedoch die Autoren die Ausführungsart der Ozonisation nicht beschreiben, wiederholten wir die Ozonisation des Eudesmols bei 0° in Petrolätherlösung, also unter Bedingungen, wo das Cadinol nach Ruzicka und Stoll³ brauchbare Resultate ergab. Nach diesem von Harries⁴ für die Überführung von ungesättigten tertiären Alkoholen in die normalen Ozonide angegebenen Verfahren fällt das entstandene Ozonid als in Petroläther schwer löslich aus und wird so der weiteren Einwirkung von Ozon entzogen, während in Lösungsmitteln, worin das Ozonid löslich ist, das Ozon eine Wasserabspaltung aus dem Alkohol bewirkt und sich dann naturgemäß sofort auch an die neu entstandene Doppelbindung anlagert. Harries empfiehlt zur glatten Durchführung der gemäßigten Ozonisation das Ozon durch Waschen mit Natronlauge und Schwefelsäure zu reinigen. Ich fand nun, daß diese Operation unnötig ist, und daß gewöhnliches, nicht allzu hochprozentiges

¹ Semmler und Tobias, B. 46, 2028 (1913).

² B. 46, 2030 (1913).

³ Helv. 7, 94 (1924).

⁴ B. 45, 936 (1912).

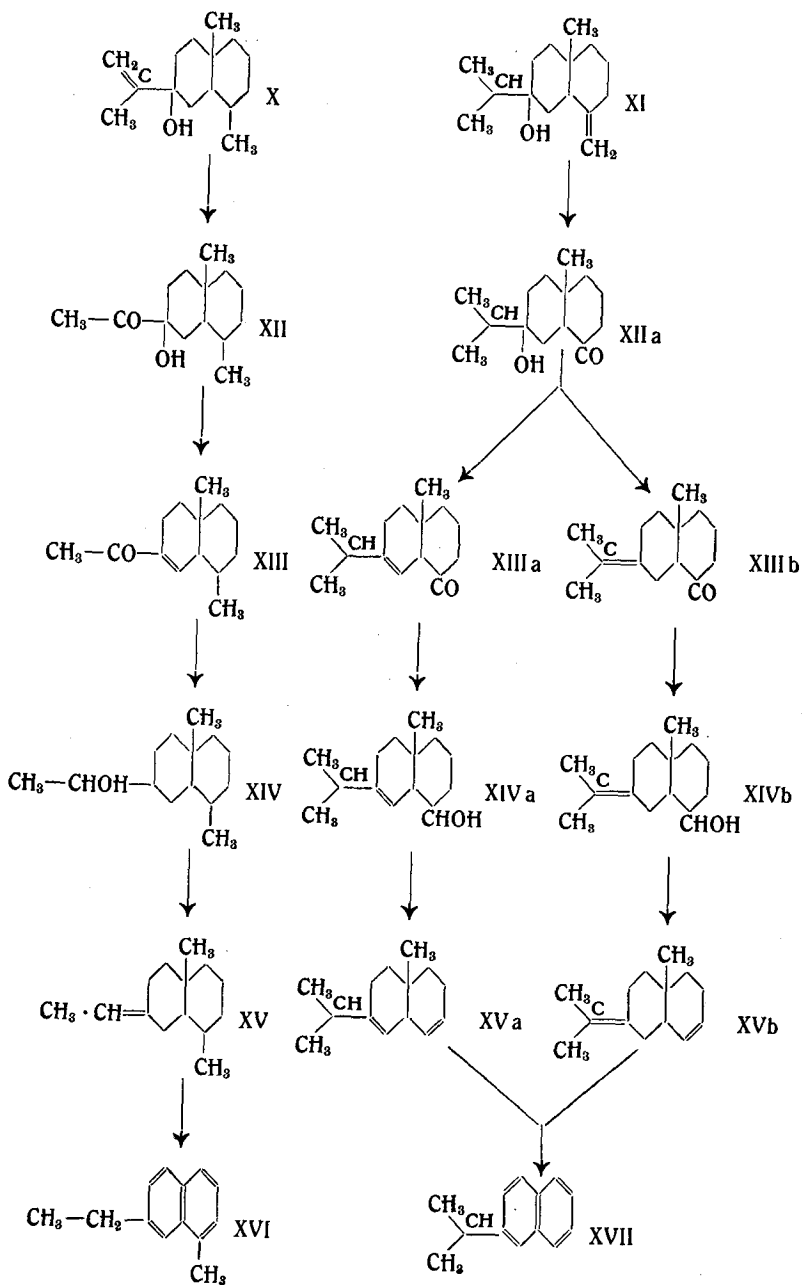
Ozon¹ in gleicher Weise das hydroxylhaltige Abbauprodukt des Eudesmols liefert, wie das nach Harries gereinigte Ozon.

Das Spaltprodukt des Eudesmolozonids wurde zur Zerstörung etwa beigemengter Carbonylperoxyde mit Natronlauge gekocht und es konnte durch fraktionierte Destillation der flüssige Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ isoliert werden. Die Ketogruppe wurde durch Bildung des entsprechenden Semicarbazon vom Smp. ca. 185° nachgewiesen. Daß dem anderen Sauerstoffatom die Funktion einer Hydroxylgruppe (und nicht etwa die eines gegen Alkali sehr beständigen Peroxyds) zukommt, folgt aus der Bildung des ungesättigten Ketons $C_{14}H_{22}O$ bei der Wasserabspaltung aus dem Ketonalkohol durch Kochen mit starker Ameisensäure. Dieses Keton war durch ein bei ca. 215° schmelzendes Semicarbazon charakterisiert. Auch in den tief siedenden Ozonidspaltprodukten waren geringe Mengen eines Ketons der gleichen Zusammensetzung vorhanden, dessen Semicarbazon einen nur wenig abweichenden Schmelzpunkt (ca. 225°) aufwies. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß das Keton $C_{14}H_{22}O$ aus einem Gemisch Isomerer mit verschiedener Lage der Doppelbindung (etwa entsprechend den Formeln XIIIa und b) bestehen wird. Die rohen Semicarbazone schmelzen daher auch tiefer und der Schmelzpunkt steigt allmählich bei oftmaligem Umkristallisieren.

Die Bildung der Verbindungen mit obigen Bruttoformeln aus Eudesmol, dem das Kohlenstoffgerüst VIII zukommt, läßt sich nur durch die Abtrennung einer Methylengruppe aus einer Seitenkette erklären. Für diese Bindungsart gibt es zwei Möglichkeiten, die durch die Formeln X und XI für Eudesmol ausgedrückt sind, wobei der Hydroxylgruppe vorläufig die Lage zugewiesen wird, wie sie aus dem unten beschriebenen Abbau des Dihydroeudesmens folgt. Die Doppelbindung des Eudesmols kann also in Form einer semizyklisch gebundenen Methylengruppe oder einer Isopropenylgruppe vorhanden sein. Dementsprechend käme dem Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ entweder die Formel XII oder XIIIa zu und dem Keton $C_{14}H_{22}O$ die Formel XIII bzw. XIIIa und b².

¹ Vergleiche darüber den experimentellen Teil.

² Die Entstehung eines Körpers mit der Lage der Doppelbindung nach Formel XIIIb wird aus der weiter unten dargelegten Formel des Dihydroeudesmens abgeleitet.

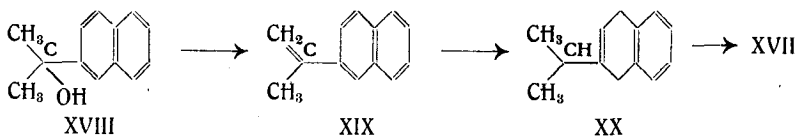


Capato.

Bei der Reduktion dieses ungesättigten Ketons $C_{14}H_{22}O$ mit Natrium und Alkohol müßte nach der Formel XIII (mit einer der Ketogruppe konjugierten Doppelbindung) ein gesättigter sekundärer Alkohol $C_{14}H_{26}O$ (Formel XIV) entstehen. Nach der Reinigung des gewonnenen Alkohols über die Phtalestersäure konnte dafür aber die Formel $C_{14}H_{24}O$ eines ungesättigten Alkohols (XIVa und b) ermittelt werden, wie er sich aus den Ketonen XIIIa und b ableiten läßt, bei denen die Doppelbindung der Ketogruppe nicht benachbart ist und somit auch mit Natrium und Alkohol nicht hydriert werden kann.

Daß dem Alkohol tatsächlich die Formel XIVa bzw. b (und nicht XIV) zukommt, konnte mit völliger Sicherheit bewiesen werden, denn der daraus durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat entstehende Kohlenwasserstoff, der die Formel $C_{14}H_{22}$ (XVa bzw. b) und nicht $C_{14}H_{24}$ (XV) besitzt, liefert bei der Dehydrierung mit 3 Atom Schwefel β -Isopropyl-naphtalin (XVII), während sich im anderen Falle 3-Äthyl-5-methyl-naphtalin (XVI) bilden müßte. Das Pikrat des so gewonnenen β -Isopropyl-naphtalins war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem synthetischen Produkt identisch.

Ein β -Isopropyl-naphtalin wurde von Roux¹ durch Behandlung von Naphtalin mit Propylbromid und Aluminiumchlorid gewonnen. Es ist aber keineswegs sicher, ob dabei ein völlig einheitliches β -Isopropyl-derivat ohne geringe Beimengungen von Propyl- und α -substituierten Verbindungen entsteht. Ich stellte mir daher ein Vergleichspräparat auf einwandfreiem Wege her.

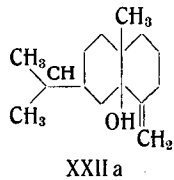
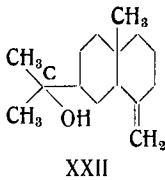
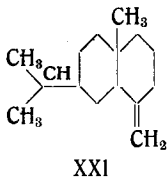


β -Naphtoesäure-äthylester wurde mit Methylmagnesiumjodid zum β -Oxyisopropyl-naphtalin (XVIII) kondensiert. Das daraus durch Wasserabspaltung gebildete Isopropenyl-derivat XIX liefert beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol das Dihydro- β -isopropyl-

¹ Ann. Ch. (6) 12, 315.

naphtalin XX, woraus mit einem Atom Schwefel glatt der Naphtalin-kohlenwasserstoff XVII entsteht.

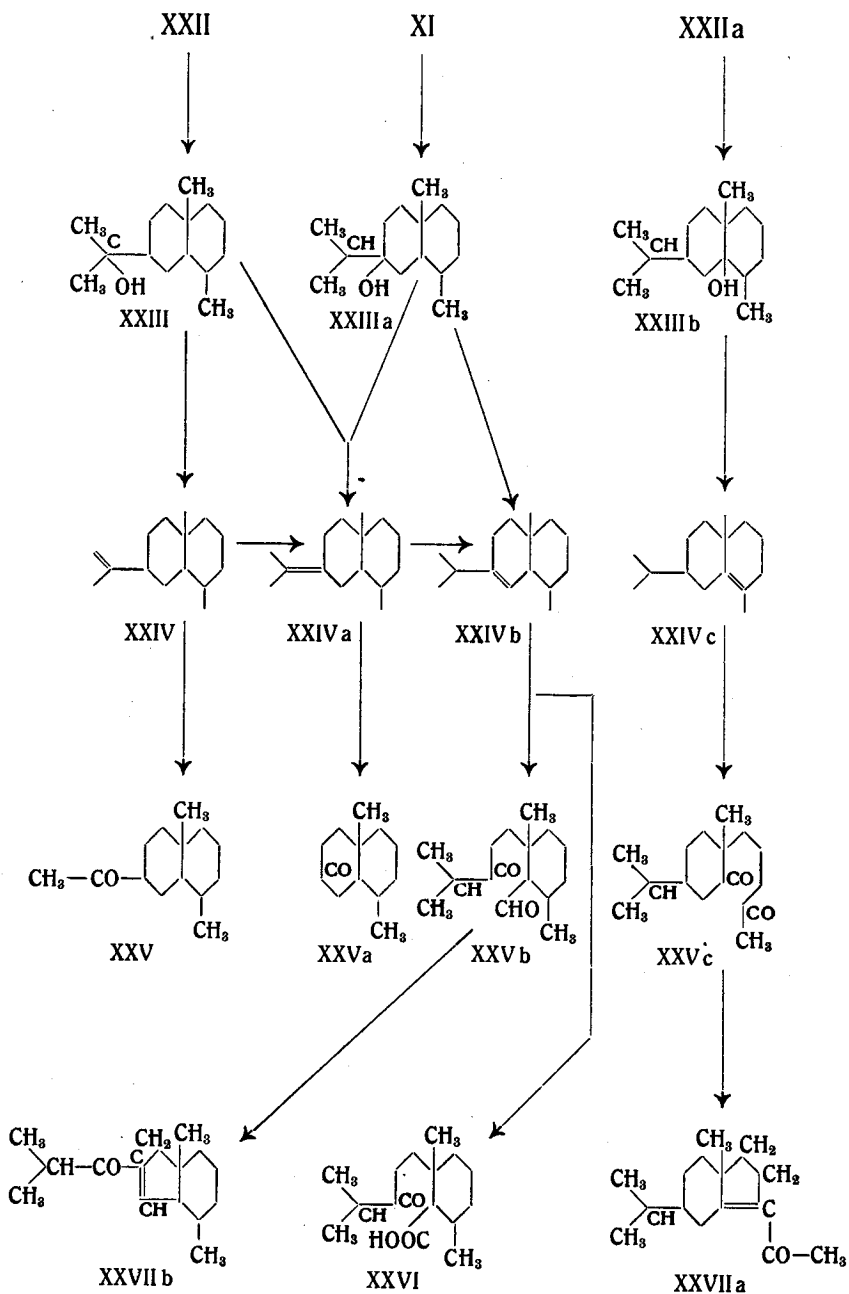
Es wurde so also nachgewiesen, daß im Eudesmol eine semizyklisch gebundene Methylengruppe (nach Formel XI) vorhanden ist. Zur weiteren Konstitutionsaufklärung wäre dann die Lage der Hydroxylgruppe zu bestimmen. Der Umstand, daß Eudesmol keine Phtalestersäure liefert, und ferner die starke Neigung zur Wasserabspaltung sprechen für eine tertiäre Bindung der Hydroxylgruppe. Nach dem hydroxylfreien Kohlenstoffgerüst XXI des Eudesmols kommen überhaupt für diesen Alkohol nur drei Möglichkeiten einer tertiären Bindung der Hydroxylgruppe in Betracht, außer der Formel XI noch XXII und XXIIa.



Um zwischen diesen Formeln unterscheiden zu können, wurde zunächst die Doppelbindung hydriert und dann das durch Wasserabspaltung aus dem Dihydro-eudesmol gebildete Dihydro-eudesmen gemäß den einleitend dargelegten Gesichtspunkten ozonisiert.

Schon Semmler und Tobias (l. c.) führten die katalytische Hydrierung des Eudesmols in ätherischer Lösung mit Platinschwarz durch; Semmler und Risse (l. c.) zeigten ferner, daß beim analogen Arbeiten in Eisessiglösung auch die Hydroxylgruppe wegreduziert wird. Um größere Mengen Eudesmol mit wenig Platin hydrieren zu können, führte ich die Operation in schwach erwärmter Essigesterlösung¹ durch. Die Wasserabspaltung aus dem Dihydro-eudesmol wurde nach den Angaben von Semmler und Tobias (l. c.) mit kochender Ameisensäure durchgeführt. Aus den drei möglichen Formeln für Dihydro-eudesmol (XXIII, XXIIIa und b) würden sich für Dihydro-eudesmen die Formeln XXIV bzw. XXIVa—c ableiten.

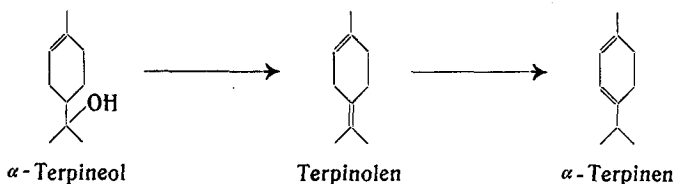
¹ Ruzicka und J. Meyer, Helv. 5, 324 (1922).



Das Ergebnis der Ozonisation dieses Kohlenwasserstoffs erlaubt nun eine klare Entscheidung.

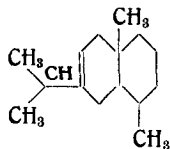
Die neutralen Ozonidspaltprodukte des Dihydro-eudesmens bestehen größtenteils aus einem Keton $C_{12}H_{20}O$, das auch ein entsprechend zusammengesetztes Semicarbazon liefert. Nur die Formel XXIVa des Dihydro-eudesmens bietet die Erklärung für die Bildung eines solchen Ketons. Denn aus der Formel XXIV würde sich ein Keton $C_{14}H_{24}O$ (XXV) ableiten, und aus den Formeln XXIVb und c eine Diketoverbindung XXVb bez. XXVc der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O_2$, die dann durch innere Kondensation in ein ungesättigtes Keton $C_{15}H_{24}O$ (Formeln XXVIa bzw. b) übergehen könnte.

Das Dihydro-eudesmen XXIVa ließe sich nun aus den beiden Eudesmolformeln XI und XXII ableiten. Eine Oxyisopropylverbindung der Formeln XXIII und XXII ist dem α -Terpineol analog gebaut, das bei der Behandlung mit Ameisensäure Terpinolen, einen dem Dihydro-eudesmen XXIVa analogen Kohlenwasserstoff liefert:

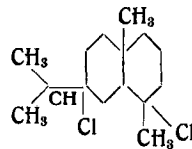


Danach ist also die Bildung eines Dihydro-eudesmens XXIVa aus dem Alkohol XXIII gut erklärlich. Umgekehrt müßte man nach den Erfahrungen bei Hydrobenzolverbindungen annehmen, daß die Abspaltung einer wie bei XXIIIa und XI am Ringe sitzenden Hydroxylgruppe auch einen zyklisch ungesättigten Kohlenwasserstoff, also entsprechend Formel XXIVb oder XXIVd, liefern sollte. Noch nicht genauer untersuchte hochsiedende neutrale Spaltprodukte des Dihydro-eudesmens könnten sich tatsächlich aus dem Kohlenwasserstoff XXIVb ableiten und auch die Bildung saurer Ozonidspaltprodukte (Formel XXVI?) lassen die Anwesenheit des letzteren Kohlenwasserstoffs im Dihydro-eudesmen vermuten (als Beimengung neben XXIVa). Aber die Bildung des Kohlenwasserstoffs XXIVb kann auch von der extrazyklisch

gelegenen Hydroxylgruppe ausgehend erklärt werden durch Annahme der Wanderung der semizyklischen Doppelbindung in den Ring, bei der Behandlung mit Ameisensäure (XXIVa \rightarrow XXIVb), analog dem analogen Übergange des Terpinolens in α -Terpinen.

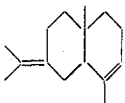


XXIV d

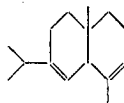


XXVIII

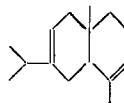
Aus der Formel XI des Eudesmols würde sich nun für Eudesmen-dichlorhydrat (Smp. 79⁰) die Strukturformel II, die dem Selinen-dichlorhydrat (Smp. 74⁰) zukommt, ableiten. Da aber diese beiden Chlorhydrate nicht identisch sind, so müßte sich ein so gebautes Eudesmen-dichlorhydrat durch Stereoisomerie der Seitenketten vom Selinen-dichlorhydrat unterscheiden. Wenn dies zutreffen würde, so sollte das aus dem Dichlorhydrat regenerierte Eudesmen mit α -Selinen strukturidentisch sein. Dagegen spricht jedoch der Umstand, daß Semmler und Risse¹ ausdrücklich das verschiedene Verhalten dieser beiden Kohlenwasserstoffe bei der Ozonisation betonen. Auch die schon erwähnte Beständigkeit des regenerierten Eudesmens gegen starke Säuren, welche das α -Selinen isomerisieren², spricht gegen deren Strukturidentität.



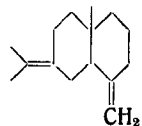
XXIX



XXX



XXXI



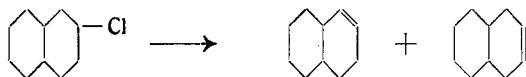
XXXII

Nach allen diesen Erwägungen erscheint es sehr wahrscheinlich, daß dem Eudesmol die Formel XI und dem Eudesmen-dichlorhydrat die Formel XXVIII zukommt. Das regenerierte

¹ B. 46, 2305 (1913).

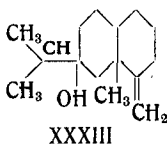
² Ruzicka und Stoll, Helv. 6, 850 (1923).

Eudesmen ist dagegen wahrscheinlich ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe XXIX, XXX und XXXI, die sich durch in verschiedener Richtung hin verlaufene Halogenwasserstoffabspaltung bilden können. So haben auch kürzlich Borsche und Lange¹ festgestellt, daß sich bei der Chlorwasserstoffabspaltung aus β -Chlor-dekalin zwei Kohlenwasserstoffe bilden:



Weniger wahrscheinlich ist bei der Chlorwasserstoffabspaltung die Entstehung eines Kohlenwasserstoffs XXXII in größerer Menge, es ist aber nicht ausgeschlossen, daß ein solcher im natürlichen Eudesmen enthalten sein könnte.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Formel XI des Eudesmols, bei der die Stellung des 15. Kohlenstoffatoms oben auf Grund einer Hypothese angenommen wurde (vergleiche Schema VIII), zugleich auch die Lage dieses 15. Kohlenstoffatoms, das im Eudalin nicht enthalten ist, etwas näher unabhängig von dieser Hypothese präzisiert. Man weiß, daß bei der Dehydrierung mit Schwefel nur tertiär am Ringe gebundene



Methylgruppen abgespalten werden, und im Eudesmol sind nur zwei solche Stellungen der Methylgruppe möglich: außer der in Formel XI angenommenen nur noch die entsprechend obigem Schema XXXIII, die jedoch vorläufig verworfen werden muß, da sie den Aufbauregelmäßigkeiten — Aufbau des Kohlenstoffgerüsts aus Isoprenresten — in der Terpenreihe widerspricht.

¹ A. 434, 223 (1923).

Experimenteller Teil.

Reinigung des Eudesmols.

Zur Gewinnung des für diese Untersuchung angewandten Eudesmols diente zuerst eine von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte Eudesmolfraktion eines Eucalyptusöls. Die Hauptmenge verdanke ich Herrn Dr. Penfold vom technischen Museum in Sydney, der mir hochsiedende Anteile des Öles von Eucalyptus Macarthuri zuschickte.

Diese Rohfraktionen waren gleich gut für die Gewinnung reinen Eudesmols geeignet. Die bei 140—170° (12 mm) siedenden Anteile wurden zunächst mit der gleichen Menge 10%iger alkoholischer Kalilauge zur Verseifung etwa vorhandener Ester und Entfernung saurer Bestandteile kurz gekocht. Die Hauptmenge des neutralen Produktes sott bei 150—160° (12 mm) und erstarrte vollständig zu einem mit Öl durchtränkten Kristallkuchen.

Semmler und Risse¹ empfehlen die Reinigung des Roh-eudesmols durch Umkristallisieren aus schwach essigsauerm verdünnten Alkohol nach einem bestimmten Verfahren zu bewirken. Ich fand, daß man rascher ans Ziel kommt, wenn man verdünntes Aceton bei folgender Arbeitsweise anwendet.

Das oben gewonnene Roh-eudesmol, das bei 150—160° (12 mm) siedet, wird in der 10fachen Menge Aceton gelöst und mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Beim allmählichen Verdunsten des Acetons, das durch Rühren der Lösung mit einer Turbine beschleunigt werden kann, scheidet sich das Eudesmol in Form verfilzter langer Nadelchen aus, die gewöhnlich nach dem Filtrieren und Auswaschen mit 50% wäßrigem Aceton noch ölhaltig sind. Das Umkristallisieren wird noch 1—2mal wiederholt, bis der Smp. von 80° erreicht wird.

Da nicht alle Roh-eudesmole verschiedener Provenienz gleich viel öligere Begleitalkohole enthalten, muß das Umkristallisieren verschieden oft wiederholt werden. Enthält das beim erstmaligen

¹ B. 46, 2304 (1913).

Umkristallisieren gewonnene Produkt relativ noch viel Öl, so ist es zweckmäßig letzteres durch Abpressen auf Ton so weit wie möglich zu entfernen. Gerade für die Verarbeitung ölreichen Eudesmols ist die Acetonmethode vorzuziehen.

Einwirkung siedender alkoholischer Schwefelsäure auf Eudesmol.

10 g kristallisiertes Eudesmol wurden mit einer Lösung von 2 g Schwefelsäure in 20 cm³ Alkohol 18 Stunden am Rückfluß gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung gewonnene Produkt wurde, nachdem es bei 12 mm vollständig unter 140° sott, also die Wasserabspaltung quantitativ war, durch nochmaliges Destillieren über Natrium, das dabei kaum angegriffen wurde, gereinigt. Die bei 128—132° (12 mm) siedende Hauptmenge des erhaltenen Eudesmens wurde näher untersucht:

$$d_4^{20} = 0,9214. \quad n_D^{20} = 1,5125. \quad [\alpha]_D = +106,5^\circ.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \overline{2} \text{ ber.: } 66,14; \text{ gef.: } 66,55.$$

Wird bei der Isomerisierung nicht völlig gereinigtes Eudesmol angewandt, so werden Kohlenwasserstoffe von geringerer Drehung, $[\alpha]_D = \text{ca.} + 80^\circ$, gewonnen.

Der obige Kohlenwasserstoff gab beim Sättigen seiner gekühlten Lösung (bzw. Suspension) im 5fachen Volumen Eisessig reichliche Menge eines schwerlöslichen Dichlorhydrats, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 79° schmilzt. Die derben Nadeln des Eudesmen-dichlorhydrats ändern den Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren nicht. Aus der Eisessig-Mutterlauge des kristallisierten Dichlorhydrats werden beim Verdünnen mit Wasser flüssige Produkte abgeschieden.

Beim Dehydrieren des mit Schwefelsäure isomerisierten Eudesmens mit Schwefel nach dem bekannten Verfahren wird aus dem destillierten Dehydrierungsprodukte in etwa 20%iger Ausbeute Eudalin erhalten, also gleich viel wie aus Eudesmol selbst.

Behandlung des Eudesmols mit Ozon.

Auch bei der Verarbeitung größerer Mengen Eudesmols wurden immer nur Portionen von 20 g auf einmal ozonisiert, um die nach C. Harries¹ eintretende wasserabspaltende Wirkung des Ozons bei tertiären Alkoholen möglichst herunterzusetzen. Die von Harries zu diesem Zwecke empfohlene Abschwächung der Ozonwirkung durch Reinigen des Ozons mit Natronlauge und Schwefelsäure, erwies sich als unnötig, da auch mit gewöhnlichem Ozon (hergestellt mit 5 Berthelot-Siemens-Röhren) die gleichen Resultate erhalten wurden wie mit dem abgeschwächten.

20 g Eudesmol vom Smp. ca. 70° wurden in 200 cm³ gegen Brom gesättigten Petroläthers gelöst und bei 0° Ozon so lange eingeleitet, bis eine entnommene Probe kein Brom mehr entfärbte. Das Ozonid fällt dabei als zähe, sehr schwach gelblich gefärbte Masse aus und entzieht sich so der weitergehenden Einwirkung von Ozon. Zur Entfernung des gelösten Ozons wurde durch die Petrolätherlösung $\frac{1}{4}$ Stunde Luft durchgesaugt und nach dem Versetzen mit 50 cm³ Wasser wurde das Lösungsmittel am Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Zusatz von noch 50 cm³ Wasser 3 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 10%iger Natronlauge versetzt und durch Schütteln mit Äther in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Es werden so in der Regel etwa 5 g saurer und 15 g neutraler Ozonidspaltprodukte erhalten. Die Säuren sieden zwischen 120—220° (0,2 mm), größtenteils aber bei etwa 180° (0,2 mm) und wurden noch nicht näher untersucht.

Zur Orientierung sei hier das quantitative Ergebnis der zweimaligen Fraktionierung von 15 g neutraler Ozonidspaltprodukte angegeben. Mit steigendem Siedepunkt wird das Öl dickflüssiger und mehr gelblich gefärbt.

Fraktion 1	Sdp. 95—110° (0,2 mm)	0,7 g
"	2	" 110—115° (0,2 mm)
"	3	" 115—130° (0,2 mm)
"	4	" 130—145° (0,2 mm)
"	5	" 145—165° (0,2 mm)
"	6	" 165—200° (0,2 mm)

Der Destillationsrückstand beträgt fast 3 g.

¹ B. 45, 936 (1912).

9-Methyl-3-oxy-3-isopropyl-dekalon-5.

(Formel XIIa.)

Die Fraktion 4 der neutralen Ozonidspaltprodukte, die annähernd die Hälfte der Neutralkörper ausmacht, wurde nochmals destilliert und ein mittlerer Anteil vom Sdp. 139—142° (0,2 mm) analysiert.

0,1764 g Substanz gaben 0,4799 g CO₂ und 0,1650 g H₂O.

0,1627 g Substanz gaben 0,4419 g CO₂ und 0,1522 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₂. Ber.: C 74,94 H 10,79 %.

Gef.: C 74,19; 74,07 H 10,41; 10,49 %.

Das Produkt scheint auf Grund des zu niedrigen Kohlenstoffwertes etwas Ketonperoxyd zu enthalten und wurde zur Entfernung desselben mit Natronlauge gekocht, wonach auch noch etwas höher siedende Anteile für C₁₄H₂₄O₂ gut stimmende Werte ergeben.

Die Fraktionen 3—6 der neutralen Ozonidspaltprodukte wurden dazu mit der 5fachen Menge 10%iger Natronlauge 2 Stunden im Ölbad am Rückflußkühler auf ca. 120° erwärmt. Es werden dabei etwa 20% der Substanz in nichtdestillierbare Schmierer verwandelt. Nach zweimaligem Fraktionieren im Hochvakuum wurden zwei Anteile analysiert (a und b):

a) Sdp. 141—142° (0,2 mm).

0,2050 g Substanz gaben 0,5629 g CO₂ und 0,1950 g H₂O.

0,1066 g Substanz gaben 0,2916 g CO₂ und 0,1050 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₂. Ber.: C 74,94 H 10,79 %.

Gef.: C 74,89; 74,60 H 10,65; 11,03 %.

Diese zwei Analysen waren mit Substanzen von zwei verschiedenen Versuchsreihen ausgeführt.

b) Sdp. 152—153° (0,2 mm). Diese Fraktion stellt nur einen geringen Teil (etwa $\frac{1}{5}$ von Fraktion a) der Gesamtmenge dar.

0,1241 g Substanz gaben 0,3399 g CO₂ und 0,1195 g H₂O.

0,0988 g Substanz gaben 0,2699 g CO₂ und 0,0938 g H₂O.

C₁₄H₂₄O₂. Ber.: C 74,94 H 10,79 %.

Gef.: C 74,70; 74,50 H 10,77; 10,62 %.

Aus der Fraktion a wurde das Semicarbazon hergestellt, das fast vollständig kristallisiert und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei ca. 185° unscharf unter Zersetzung schmilzt.

2,170 mg Substanz gaben 0,284 cm³ N₂ (15°, 719 mm).

C₁₅H₂₇O₂N₃. Ber.: N 14,94 %.

Gef.: N 14,68 %.

9-Methyl-3-isopropyliden-dekalon-5

(Formel XIII b)

(evtl. begleitet von Isomeren mit anderer Lage der Kohlenstoffdoppelbindung, z. B. XIII a).

Die im vorigen Abschnitt durch Kochen der Fraktionen 3—6 der neutralen Ozonidsplaltprodukte mit Natronlauge erhaltene Substanz zusammen mit Fraktion 2 von Seite 26 (Sdp. 110—115°, 0,2 mm), die wegen des niedrigen Siedepunkts kein Peroxyd enthalten kann und daher nicht mit Natronlauge behandelt wurde, kochte man eine Stunde am Rückflußkühler mit der dreifachen Menge 90%iger Ameisensäure. Nach dem Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung durch Waschen mit Natronlauge von der Ameisensäure befreit. Die Hauptmenge des Wasserabspaltungsprodukts siedet zwischen 130—150° (12 mm) als ziemlich dünnflüssiges farbloses Öl von angenehmem, nicht genau definierbarem Ketongeruch.

Zwei verschiedene Fraktionen (a und b) dieses Produkts wurden näher untersucht.

a) Sdp. 135—136° (12 mm).

0,1056 g Substanz gaben 0,3145 g CO₂ und 0,1001 g H₂O.

0,1094 g Substanz gaben 0,3253 g CO₂ und 0,1036 g H₂O.

C₁₄H₂₂O. Ber.: C 81,50 H 10,76 %

Gef.: C 81,22; 81,10 H 10,61; 10,60 %.

b) Sdp. 142—143° (12 mm).

0,0834 g Substanz gaben 0,2501 g CO₂ und 0,0840 g H₂O.

0,0945 g Substanz gaben 0,2829 g CO₂ und 0,0957 g H₂O.

C₁₄H₂₂O. Ber.: C 81,50 H 10,76 %.

Gef.: C 81,80; 81,64 H 11,27; 11,32 %.

$d_4^{20} = 0,9782.$ $n_D^{20} = 1,5051.$

M_D für C₁₄H₂₂O $\overline{1}$ ber.: 61,99, gef.: 62,52.

Ein aus diesen beiden Fraktionen hergestelltes Semicarbazon schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei ca. 215° unter Zersetzung.

3,558 mg Substanz gaben 8,860 mg CO₂ und 3,00 mg H₂O.

2,664 mg Substanz gaben 0,372 cm³ N₂ (15°, 725 mm).

C₁₅H₂₅ON₃. Ber.: C 68,39 H 9,57 N 15,95 %.

Gef.: C 67,94 H 9,43 N 15,79 %.

Ein Semicarbazon von ähnlichem Schmelzpunkt und fast gleicher Zusammensetzung, die noch besser der berechneten Formel entspricht, konnte erhalten werden bei der Behandlung der Fraktion 1 von Seite 26 (Sdp. 95—110°, 0,2 mm) der neutralen Ozonidspaltprodukte mit Semicarbazidacetat. Das Produkt schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei ca. 225° unter Zersetzung.

4,131 mg Substanz gaben 10,365 mg CO₂ und 3,465 mg H₂O.

4,685 mg Substanz gaben 11,760 mg CO₂ und 3,979 mg H₂O.

2,001 mg Substanz gaben 0,294 cm³ N₂ (20°, 719 mm).

2,564 mg Substanz gaben 0,379 cm³ N₂ (20°, 719 mm).

C₁₅H₂₅ON₃. Ber.: C 68,39 H 9,57 N 15,95 %.

Gef.: C 68,44; 68,50 H 9,38; 9,50 N 16,19; 16,29 %.

Diese beiden Semicarbazone vom Smp. 215° und 225° gemischt geben, wie zu erwarten war, keine Schmelzpunktsdepression.

Behandlung des Ketons $C_{14}H_{22}O$ mit Zink und Natronlauge.

(Formel XIIIa und b.)

5 g des bei 125—145° (12 mm) siedenden Ketons (Fraktionen a und b aus vorigem Abschnitt) wurden in 70 cm³ Alkohol gelöst, mit 40 g Zinkstaub versetzt und zur kochenden Mischung eine Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Wasser in Portionen während einer Stunde zugefügt. Nach 5stündigem Kochen wurde der Alkohol am Dampfbade möglichst abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen und vom so gewonnenen unverändert siedenden Produkt eine Mittelfraktion vom Sdp. 142° (12 mm) analysiert, die auf unangegriffenes Keton $C_{14}H_{22}O$ stimmende Werte ergab.

0,1120 g Substanz gaben 0,3344 g CO₂ und 0,1118 g H₂O.

$C_{14}H_{22}O$. Ber.: C 81,50 H 10,76 %.

$C_{14}H_{22}O$. Ber.: C 80,70 H 11,62 %.

Gef.: C 81,43 H 11,17 %.

9-Methyl-3-isopropyliden-dekalol-5

(Formel XIVb)

(evtl. begleitet von Isomeren mit anderer Lage der Kohlenstoffdoppelbindung, z. B. XIVa).

20 g des Ketons $C_{14}H_{22}O$ in 50 cm³ absoluten Alkohols gelöst, wurden zu 20 g Natrium ziemlich rasch eingetragen. Nach dem Aufhören der stürmischen Reaktion wurde unter Erhitzen im Ölbad auf 110° durch allmähliches Zufügen von 200 cm³ absoluten Alkohols der Rest des Natriums in Lösung gebracht. Der Alkohol wurde weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das erhaltene Reaktionsprodukt siedet in der Hauptsache (= 15 g) bei 140°—150° (12 mm). Zur Reindarstellung des darin enthaltenen sekundären Alkohols wurde es 12 Stunden mit der 1½fachen Menge Phtalsäureanhydrid auf 120—130° erhitzt. Die entstandene Phtalestersäure wurde mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift und der so erhaltene Alkohol $C_{14}H_{24}O$ durch Destillation im Vakuum gereinigt. Das vollständig erstarrende

Produkt (= 12 g) siedet bei 145—146° (12 mm) und kann aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert werden.

0,1337 g Substanz gaben 0,3972 g CO₂ und 0,1418 g H₂O.

C₁₄H₂₄O. Ber.: C 80,70 H 11,62%
Gef.: C 81,02 H 11,87%.

Dehydrierung: 22,9 g des Alkohols C₁₄H₂₄O wurden mit 10,6 g Schwefel dehydriert. Wegen der Flüchtigkeit des Dehydrierungsproduktes mit Wasserdämpfen, herrührend von der Wasserabspaltung des Alkohols, muß das Reaktionsgefäß mit einem Steigrohr versehen werden. Aus dem bei 120—140° (12 mm) siedenden Anteil des Dehydrierungsproduktes kann durch Versetzen mit etwas Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und Verdunstenlassen in einer Porzellanschale eine kleine Menge des nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Form gelber Nadelchen ausfallenden β-Isopropyl-naphtalins erhalten werden. Der Schmelzpunkt sowie der Mischschmelzpunkt mit Pikrat aus synthetischem β-Isopropyl-naphtalin liegt bei 91° (siehe Seite 33).

9-Methyl-3-isopropyliden-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-octohydro-naphtalin

(Formel XVb)

(evtl. begleitet von Isomeren mit anderer Lage der Kohlenstoff-doppelbindung in Stellung 3, z. B. XVa).

10 g des Alkohols C₁₄H₂₄O wurden mit 20 g gepulvertem, wasserfreiem Kaliumbisulfat $\frac{1}{2}$ Stunde auf 120—130° erhitzt und dann im Vakuum abdestilliert. Ein großer Teil des Produktes bleibt als nicht destillierbare Schmiere im Rückstand. Das Destillat wurde nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuum über Natrium destilliert, wobei das ganze Öl bei 120—130° (12 mm) übergeht. Die bei 125° bis 126° (12 mm) siedende Hauptfraktion wurde näher untersucht.

0,1034 g Substanz gaben 0,3358 g CO₂ und 0,1070 H₂O.

C₁₄H₂₂. Ber.: C 88,50 H 11,50%
Gef.: C 88,57 H 11,57%.

$d_4^{18} = 0,9124$. $n_D^{18} = 1,5065$. M_D für C₁₄H₂₂ $\sqrt{2}$ ber.: 61,52; gef. 61,97.

Dehydrierung. 1,5 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 0,7 g Schwefel dehydriert. Aus der bei 120—140° (12 mm) siedenden Fraktion des Dehydrierungsproduktes konnte in der oben beschriebenen Weise in etwas besserer Ausbeute (ca. 10%) das Pikrat des β -Isopropyl-naphtalins erhalten werden, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 91° schmolz und nach der Mischprobe mit dem synthetischen Produkt identisch ist.

Synthese des β -Isopropyl-naphtalins.

β -Oxyisopropyl-naphtalin (XVIII) und β -Isopropenyl-naphtalin (XIX). Zu einer mit Eis gekühlten Grignardschen Lösung hergestellt aus 24 g Methyljodid (= 3 Mol) und 4,6 g Magnesiumspänen, wurde eine ätherische Lösung von 11 g β -Naphtoesäure-äthylester zugetropft und nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (Kochen führt zur Entstehung von über 200°, 12 mm, siedender Polymerisationsprodukte!) auf Eis gegossen und mit Salzsäure schwach angesäuert. Das in Äther gelöste Reaktionsprodukt wurde bei 2 mm Druck destilliert, wobei 9,5 g eines bei 120—130° siedenden, völlig erstarrenden Produktes übergehen. Ohne zu prüfen, ob hier das Oxyderivat oder das Wasserabspaltungsprodukt desselben bzw. ein Gemisch beider vorliegt, wurde dasselbe mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser digeriert, in Äther aufgenommen und die Essigsäure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge entfernt. Das erhaltene β -Isopropyliden-naphtalin (= 7,5 g) siedet bei 126—127° (12 mm) als dickflüssiges, farbloses Öl.

3-Isopropyl-1,4-dihydronaphtalin (Formel XX). 7,4 g des β -Isopropenyl-naphtalins wurden in 30 cm³ absoluten Alkohols gelöst und zu 20 g Natrium zulaufen lassen. Unter Erhitzen im Ölbad auf 110° wurde durchallmähliches Zufügen von 250 cm³ Alkohol das Natrium in Lösung gebracht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wurde

mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Das Reaktionsprodukt wurde über Natrium destilliert, wobei es vollständig von 122—127° (12 mm) siedet. Eine bei 125° siedende Mittelfraktion wurde analysiert:

0,1445 g Substanz gaben 0,4787 g CO₂ und 0,1233 g H₂O.

C₁₃H₁₆. Ber.: C 90,63 H 9,37 %
Gef.: C 90,36 H 9,55 %.

β-Isopropyl-naphtalin. 3,1 g des Dihydroproduktes wurden mit 0,6 g Schwefel bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung von 180—250° erhitzt. Das auch im rohen Zustand fast farblose Dehydrierungsprodukt destilliert ohne nennenswerten Rückstand zwischen 123—130° (12 mm) und wurde nach nochmaligem Destillieren über Natrium analysiert. Es sott jetzt fast alles bei 125° (12 mm).

0,0965 g Substanz gaben 0,3249 g CO₂ und 0,0701 g H₂O.

C₁₃H₁₄. Ber.: C 91,72 H 8,28 %
Gef.: C 91,82 H 8,13 %.

Zur Herstellung des Pikrats wurde der Kohlenwasserstoff mit 1 Mol. Pikrinsäure in heiß gesättigter alkoholischer Lösung versetzt. Das quantitativ entstandene Pikrat wird nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in Form gelber Nadelchen vom Schmelzpunkt 91° erhalten.

Gewinnung des Dihydro-eudesmens aus Tetrahydro-eudesmol.

(Formeln XXIV a und b.)

Die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs sei hier etwas genauer beschrieben, trotzdem er schon von Semmler und Tobias¹ in analoger Weise hergestellt, aber nicht näher unter-

¹ B. 46, 2026 (1913).

sucht war. Die Art der Gewinnung mag nämlich zum Teil die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung bedingen.

Die Hydrierung des Eudesmols wurde in konzentrierter Essigesterlösung bei Anwendung von Platinschwarz als Katalysator und schwachem Erwärmen durchgeführt. Um eine größere Menge Eudesmol mit geringen Platinmengen glatt hydrieren zu können, erwies sich die Aktivierungsmethode des Katalysators durch Schütteln mit Luft nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz¹ als sehr förderlich.

Das kristallisierte Dihydro-eudesmol wurde mit der doppelten Menge 85%iger Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde im Ölbad am Rückflußkühler gekocht und das in Äther gelöste Reaktionsprodukt mit Wasser und Natronlauge geschüttelt. Das Dihydro-eudesmen soll ziemlich einheitlich bei etwa 127° (12 mm) als farbloses Öl.

Ozonisation des Dihydro-eudesmens.

46 g dieses Kohlenwasserstoffs wurden in 400 cm³ Eisessig solange mit Ozon behandelt, bis eine herausgenommene Probe der Lösung gegen Brom gesättigt war. Das Ozonid ist in Eisessig leicht löslich und wurde durch Erwärmen der Lösung am kochenden Wasserbad zersetzt. Nach dem Absaugen des Eisessigs im Vakuum unter gelindem Erwärmen wurde der zähe gelbe Rückstand mit der doppelten Menge Wasser zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Versetzen mit Äther durch Schütteln mit Natronlauge in saure und neutrale Anteile getrennt. Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschiedenen sauren Anteile wurden noch nicht näher untersucht, da für die Konstitutionsfrage des Eudesmols deren Zusammensetzung nach dem Ergebnis der Aufklärung des neutralen Spaltprodukts C₁₂H₂₀O nicht von Belang sein kann.

Beim Destillieren der neutralen Ozonidspaltprodukte wurde 30 g eines von 110—180° (12 mm) siedenden Öls erhalten, wovon etwa zwei Drittel den Schmelzpunkt von 135—145° besitzen.

¹ B. 54, 113 (1921).

5, 9-Dimethyl-dekalon-3.

(Formel XXV a.)

Von der oben erhaltenen Fraktion (Sdp. 135—145° 12 mm) wurde ein mittlerer Anteil mit dem Siedepunkt ca. 140° (12 mm) analysiert.

0,1128 g Substanz gaben 0,3260 g CO₂ und 0,1130 g H₂O.

0,1374 g Substanz gaben 0,3968 g CO₂ und 0,1405 g H₂O.

C₁₂H₂₀O. Ber.: C 79,97 H 11,16 %

Gef.: C 78,81; 78,76 H 11,21; 11,45 %.

Der zu niedrige Kohlenstoffgehalt wird durch das Vorhandensein von etwas Keton-peroxyd bedingt. Zur Zersetzung desselben wurde das ganze Produkt zwei Stunden mit 10% iger Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Das regenerierte neutrale Öl liefert beim Fraktionieren folgende Anteile:

1. 135—150° (12 mm) 9 g

2. 150—170° (12 mm) 7 g

3. 170—180° (12 mm) 3 g

Destillationsrückstand 7 g.

Die erste Fraktion wurde nochmals destilliert und ein mittlerer Anteil vom Siedepunkt ca. 140° (12 mm) analysiert:

0,1477 Substanz gaben 0,4378 g CO₂ und 0,1509 g H₂O.

C₁₂H₂₀O. Ber.: C 79,97 H 11,16 %.

Gef.: C 79,80 H 11,27 %.

Es liegt hier also analysenreines Dimethyl-dekalon XXV a vor, was auch aus der Bildung des entsprechenden Semicarbazons folgt. Alle oben bis 150° siedenden Fraktionen geben ein kristallisiertes Semicarbazon, das nach zweimaligem Umkristallisieren bei 118° schmilzt. Daneben liefert besonders das höhersiedende Öl (145—150°, 12 mm) schon beträchtliche Mengen eines amorphen öligen Semicarbazonanteils, der in der ersten Methylalkoholmutterlauge bleibt oder besser durch Abpressen des rohen Semicarbazons auf Ton entfernt wird.

Analyse des 218°-Semicarbazons:

0,0927 g Substanz gaben 0,2242 g CO₂ und 0,0836 g H₂O.

C₁₃H₂₂ON₃. Ber.: C 65,77 H 9,79 %

Gef.: C 65,98 H 10,09 %.

II. Teil.

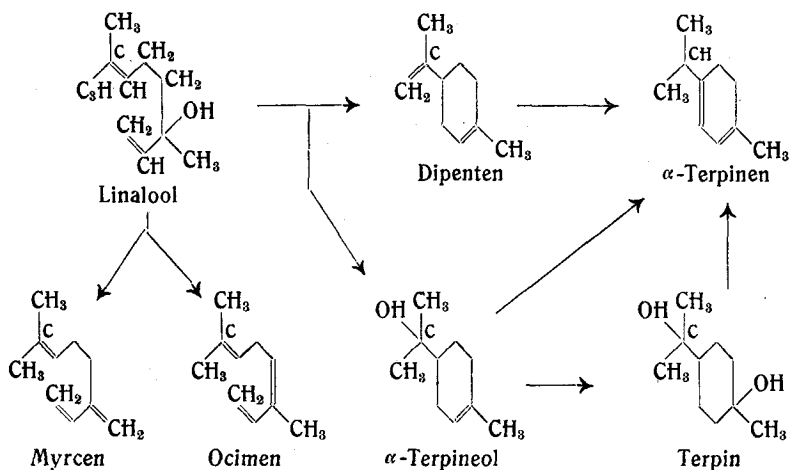
Ringbildung bei Sesquiterpenen.

Theoretischer Teil.

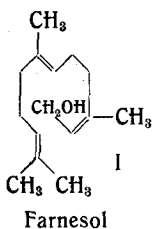
Es ist bekannt, daß die aliphatischen Terpene $C_{10}H_{16}$ sowie die aliphatischen Terpenalkohole $C_{10}H_{18}O$ bei geeigneter Behandlung mit Säuren in monozyklische Isomere übergehen, und zwar in Dihydroderivate des p-Cymols bzw. in deren Hydrate. Es hängt lediglich von der Stärke der angewandten Säure, der Dauer der Einwirkung und der Reaktionstemperatur ab, was für monozyklische p-Cymolderivate gebildet werden, ob Kohlenwasserstoffe oder Alkohole. Als Kohlenwasserstoffe wurden dabei Dipenten und Terpinen beobachtet und als Alkohole Terpeneol und Terpin (vergleiche Tabelle Seite 37). Zur Durchführung dieser Zyklisationen arbeitet man im allgemeinen mit flüssigen Säuren, worin die organischen Verbindungen wenigstens teilweise löslich sind. Durch geeignete Anwendung gewisser fester, saurer Reagentien (z. B. Zinkchlorid, Kaliumbisulfat) gelingt es bei Geraniol und Linalool die Wasserabspaltung auch so zu leiten, daß dabei das aliphatische Terpen Myrcen, dem wohl auch Ocimen beigemischt sein dürfte, entsteht. Beistehend sind diese Reaktionen übersichtlich formuliert zur Andeutung des Zusammenhanges mit der folgenden Untersuchung.

Den Gegenstand derselben bildet die Prüfung der Frage, ob bei den Sesquiterpenverbindungen ähnliche Ringbildungen auftreten. Systematische, formelmäßig gestützte Untersuchungen liegen in dieser Richtung bisher nicht vor. Semmler und Spornitz¹ konstatierten den Übergang des aliphatischen Ses-

¹ B. 46, 4025 (1913).



quiterpens (a¹) aus dem Java-Citronellöl in ein monozyklisches (b¹) bei der Einwirkung konzentrierter Ameisensäure. Über die Konstitution dieser Verbindung ist aber nichts Näheres bekannt; es ist möglich, daß es sich dabei um den Übergang unreinen Farnesens² (III) in unreines Bisabolen (IV—VI) handelt. Ruzicka³ erhielt beim Erhitzen des Farnesols mit Kaliumbisulfat ein



aliphatisches Sesquiterpen (wohl Farnesen) (c¹), das durch kurzes Kochen mit Ameisensäure einen monozyklischen (d¹) Kohlenwasserstoff lieferte, für den die vorläufige Formel IV in Erwägung gezogen wurde. Ruzicka³ erhielt ferner bei der Behandlung

¹ Vergleiche die folgende Tabelle auf Seite 38.

² Helv. 6, 498 (1923).

³ Helv. 6. 490 (1923).

des d-Nerolidols mit Essigsäureanhydrid neben anderen Produkten ein aliphatisches Sesquiterpen (e¹), wohl Farnesen (Formel III), dessen kurzes Kochen mit Ameisensäure zur Bildung eines monozyklischen Kohlenwasserstoffes führte (f¹).

	d_4^{15} :	n_D^{15} :	M_D :
a)	0,849	1,533	74,53
c)	0,839	1,497	71,14
e)	0,843	1,494	70,42
b)	0,890	1,507	68,28
d)	0,878	1,496	67,90
f)	0,873	1,495	68,15

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \sqrt[4]{4} \text{ ber.} = 69,61.$$

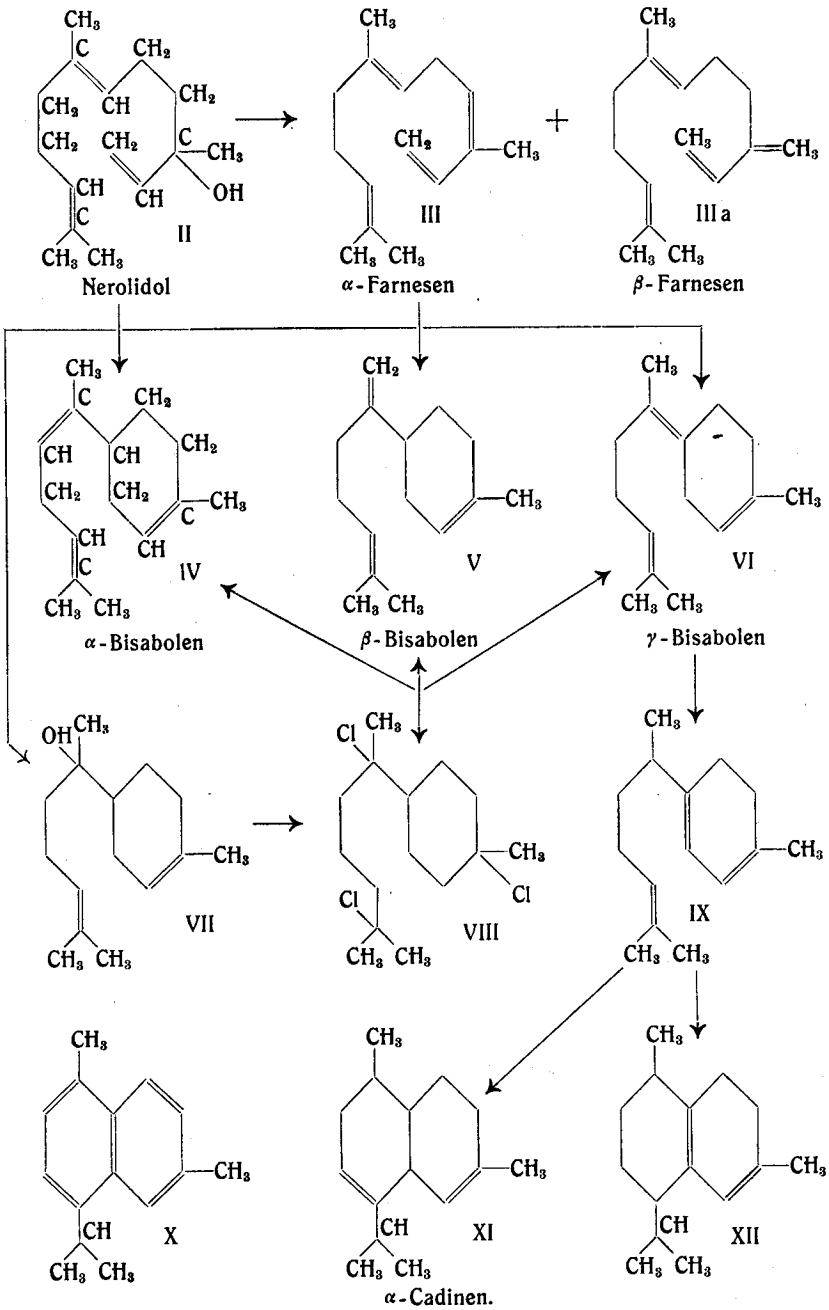
$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \sqrt[3]{3} \text{ ber.} = 67,88.$$

Die oben geäußerte Vermutung, daß es sich bei diesen Zyklisationen um die Bildung eines Kohlenwasserstoffes mit dem Kohlenstoffgerüste IV handeln könnte, beruht auf der Annahme, daß die Zyklisation in der Sesquiterpenreihe den gleichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sei wie bei den Monoterpenen. Es wurde demgemäß auch als Ausgangskörper für die genaueren Studien der Zyklisation aliphatischer Sesquiterpenverbindungen das Nerolidol (II), das als „Linalool der Sesquiterpenreihe“ bezeichnet werden kann, gewählt. Das Linalool neigt nämlich merklich leichter zur Ringbildung als das Geraniol und so ist anzunehmen, daß auch das Nerolidol in dieser Beziehung eine größere Reaktionsfähigkeit aufweist als Farnesol. Ferner ist das Nerolidol jetzt nach der Synthese von Ruzicka² leicht in größeren Mengen in reiner Form zugänglich.

So ist zunächst analog dem Übergange des Linalools (und ebenso Geraniols) beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat in Myrcen (bzw. vielleicht auch Ocimen) die Bildung des α - und β -Farnesens (III bzw. IIIa) aus Nerolidol und Farnesol formuliert.

¹ Vergleiche die Daten in obiger Tabelle.

² Helv. 6, 492 (1923).



Die Bildung der Kohlenwasserstoffe der Formeln IV bzw. V ist vollständig dem Übergange des Linalools in Dipenten in Analogie zu setzen. Der Kohlenwasserstoff VI würde dann dem Terpinolen entsprechen. Gerade wie Dipenten und Terpinolen das gleiche Dichlorhydrat (Dipenten-dichlorhydrat) liefern, so leitet sich auch von den isomeren Kohlenwasserstoffen IV—VI das gleiche Trichlorhydrat VIII ab. Ebenso leitet sich von diesen drei Kohlenwasserstoffen das gleiche Hydrat VII ab, das analog dem α -Terpineol formuliert ist. Letzteres wird bekanntlich bei verschiedenen Zyklisierungsoperationen des Linalools erhalten¹. Es wurden nun eine Reihe solcher Operationen bei dem total-synthetisch hergestellten Nerolidol² ausgeführt und es wurden dabei monozyklische Produkte erhalten, die ein bei 79—80° schmelzendes Trichlorhydrat ergaben, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem aus natürlichem Bisabolen (aus Opoponax-Öl isoliert) gewonnenen, gleich schmelzenden Trichlorhydrat identisch ist.

Die verschiedenen ausgeführten Zyklisierungsoperationen waren folgende (1.—3.):

1. Das beim Erhitzen des d,l-Nerolidols mit Essigsäureanhydrid entstehende aliphatische Sesquiterpen (wohl Farnesen) gibt bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure einen monozyklischen Sesquiterpenalkohol (wohl α -Bisabolol, VII), der ins Bisabolentrichlorhydrat überführbar ist.

2. Ferner wurde beim 15stündigen Schütteln des Nerolidols mit Ameisensäure in der Kälte neben einem in der Hauptsache aliphatischen Sesquiterpengemisch ein Gemisch von Sesquiterpenalkoholformiaten erhalten, woraus nach der Verseifung zunächst durch Behandlung mit Phtalsäureanhydrid das vorhandene Farnesol gewonnen wurde. Letzteres wurde durch das Farnesal-semicarbazon charakterisiert. Der Rest der Alkohole wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei neben etwas unveränderten Nerolidols (Sdp. ca. 145°, 12 mm) ein bei 154° bis 156° (12 mm) siedender monozyklischer Sesquiterpenalkohol

¹ Vergleiche besonders Stephan, J. pr. (2) 58, 109 (1893).

² Dieses verdanke ich der Firma M. Naef & Co in Genf.

($d = 0,9216$, $n_D = 1,4939$, $M_D = 70,17$) erhalten wurde, der sehr glatt Bisabolentrichlorhydrat liefert. Es muß also in diesem Alkohol das α -Bisabolol (VII) vorliegen evtl. mit einer Beimengung der anderen möglichen Monohydrate des Bisabolens.

3. Ebenso werden auch bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf d,l-Nerolidol neben einem Sesquiterpengemisch Acetate erhalten, die (nach der Verseifung und Entfernung des Farnesols durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid) gemäß der Molekularrefraktion einen monozyklischen Sesquiterpenalkohol liefern, der wieder ins Bisabolen-trichlorhydrat überführbar war, also Bisabolol enthielt.

Das aus diesem so totalsynthetisch gewonnenen Bisabolentrichlorhydrat durch Erhitzen mit Natriumacetat regenerierte Bisabolen ist nach seinen Daten

$$d = 0,871, \quad n_D = 1,492, \quad M_D = 67,99,$$

wie zu erwarten war, mit dem analog aus Naturprodukten isolierten Kohlenwasserstoff ($d = 0,871-0,873$, $n_D = 1,490-1,493$) identisch.

Durch diese Synthese ist also die Konstitution des in der Natur nächst Cadinen und Caryophyllen verbreitetsten Sesquiterpens mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt. Im folgenden sei eine Zusammenstellung des bisher beobachteten Vorkommens des Bisabolens gegeben (vergleiche Tabelle Seite 42).

Während das Trichlorhydrat 1 (vergleiche Tabelle) stark rechtsdrehend ist, werden die Produkte 2, 3, 6, 7, 8 und 9 (vergleiche Tabelle) als optisch inaktiv beschrieben¹. Das Trichlorhydrat der Formel VIII hat zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, ebenso wie auch das α - und β -Bisabolen (Formeln IV und V), dagegen ist das γ -Bisabolen ebenso wie auch gewisse Monochlorhydrate (z. B. XIII) und Dichlorhydrate (z. B. XIV) ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom.

¹ Die aus verschiedenen Ölen isolierten Produkte sind nicht in allen Fällen durch Mischproben mit dem als Vergleichspräparat gewöhnlich benützten Opopanax-bisabolen-trichlorhydrat verglichen worden.

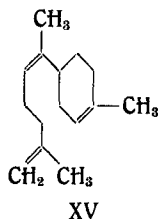
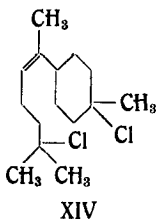
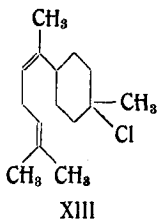


Tabelle.

1. Bisabolmyrrhen-Öl, Tucholka, Arch. d. Pharm. **235**, 289 (1897).
2. Limett-Öl¹ (westindisches), Burgeß und Page, Soc. **85**, 414 (1904).
3. Opoponax-Öl, Schimmel & Co., Berichte dieser Firma **1890**, I, 34; **1904**, II, 69.
4. Bergamott-Öl, Burgeß und Page, Soc. **85**, 1327 (1904).
5. Öl aus Piper Volkensii C. D. C., R. Schmidt und K. Weillinger, B. **39**, 652 (1906).
6. Zitronen-Öl, Schimmel & Co., Berichte dieser Firma **1909**, II, 50.
7. Campher-Öl, Schimmel & Co., Berichte dieser Firma **1909**, II, 24.
8. Fichtennadel-Öl, (sibirisches), Wallach und Große, A. **368**, 19 (1909).
9. Cardamomwurzel-Öl (Indo-China), Schimmel & Co., Berichte dieser Firma **1911**, II, 104.
10. Sandelholz-Öl² (westaustralisches), Schimmel & Co., Berichte dieser Firma **1921**, 44.

Es fragt sich nun zunächst, wie die bekannten chemischen Eigenschaften des Bisabolens mit den Formeln IV—VI bzw. der des Trichlorhydrats VIII harmonieren. Eine Stütze für das Vorhandensein von drei Doppelbindungen liegt nicht nur in der Molekularrefraktion und der Bildung des Trichlorhydrats und Tribromhydrats, sondern Semmler und Rosenberg³ stellten auch durch katalytische Hydrierung das Hexahydro-bisabolen her.

¹ Der danach von den Autoren vorgeschlagene Name Limen muß aus der Literatur als überflüssig gestrichen werden, da die Bezeichnung Tucholkas Bisabolen älter ist.

² Dieses Präparat stellte mir die Firma Schimmel & Co. zur Verfügung, wofür auch hier bestens gedankt sei. Das daraus gewonnene Trichlorhydrat vom Smp. 79—80° war nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem synthetischen und dem von mir aus Opoponax-Öl hergestellten Vergleichspräparat des Bisabolen-trichlorhydrats identisch.

³ B. **46**, 769 (1913).

Schließlich gewannen Schmidt und Weillinger¹ ein kristallisiertes Hexabromid. Oxydationsversuche oder andere chemische Reaktionen, deren Ergebnis sich irgendwie für eine nähere Konstitutionsaufklärung verwerten ließe, waren dagegen bisher nicht bekannt geworden. Es ist übrigens auch anzunehmen, daß der oxydative Abbau des aus dem Trichlorhydrat regenerierten Bisabolens infolge des Vorliegens eines Gemisches isomerer Kohlenwasserstoffe sicher einen wenig eindeutigen Verlauf nehmen wird. Denn außer den Kohlenwasserstoffen IV—VI können noch andere drei Isomere mit einer Isopropenylgruppe am Ende der Seitenkette vorliegen, entsprechend dem Schema XV, die auch wieder das gleiche Trichlorhydrat VIII geben. Die Lage der Chloratome bei demselben macht es verständlich, daß durch wiederholte Chlorwasserstoffabspaltung und Wiederanlagerung immer das gleiche Trichlorhydrat entsteht, ähnlich den Verhältnissen beim Dipenten.

Im regenerierten — und möglicherweise auch in dem natürlichen — Bisabolen dürfte also ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen vorliegen, die als gemeinsames Charakteristikum den Übergang ins Trichlorhydrat VIII besitzen. Daß diese aus zwingenden Analogiegründen angenommene Konfiguration richtig sein muß, kann außerdem noch durch den Verlauf der energischeren Einwirkung von Säuren auf Nerolidol wesentlich gestützt werden.

Das α - und β -Bisabolen (IV und V) sind als „Dipenten der Sesquiterpenreihe“ aufzufassen, gerade wie das α -Bisabolol VII dem α -Terpineol entspricht. Bei andauerndem Kochen dieser Monoterpenderivate mit starker Ameisensäure oder alkoholischer Schwefelsäure findet die Isomerisierungsreaktion in der Bildung des α -Terpinens (gemischt mit dem gleichfalls im Ringe zwei Doppelbindungen aufweisenden γ -Terpinen) ihren Abschluß. Die dem Ring benachbarte Doppelbindung wandert also unter Zwischenbildung des Terpinolens in den Ring. Diese allgemeine Gesetzmäßigkeit² läßt bei der weiteren Isomerisierung des α - und β -Bisabolens unter Zwischenbildung des γ -Bisabolens (des

¹ B. 39, 652 (1906).

² Vergleiche darüber auch Ruzicka und Stoll, Helv. 6, 849 (1923).

„Terpinolens der Sesquiterpenreihe“) den Kohlenwasserstoff IX, das Analogon des α -Terpinens, erwarten. Bei diesem Kohlenwasserstoff ist nun wieder zwischen zwei Doppelbindungen eine ähnliche Ringbildung möglich, die dem Übergange des Linalools in Dipenten bzw. α -Terpinen zugrunde liegt. Es wäre so die Entstehung eines Hexahydro-cadalins zu erwarten, wobei die genaue Lage der Doppelbindungen bei demselben nicht sicher vorauszusagen ist. Am wahrscheinlichsten wäre die Entstehung des Cadinens (XI) bzw. des Kohlenwasserstoffs XII.

In der Tat wurde bei stundenlangem Kochen des Nerolidols mit konzentrierter Ameisensäure ein Gemisch bicyklischer Sesquiterpene erhalten, das zwischen 115—130° (12 mm) sott und dessen höhersiedender Anteil in seinen physikalischen Eigenschaften dem in der Natur vorkommenden Hexahydro-cadalinen entspricht:

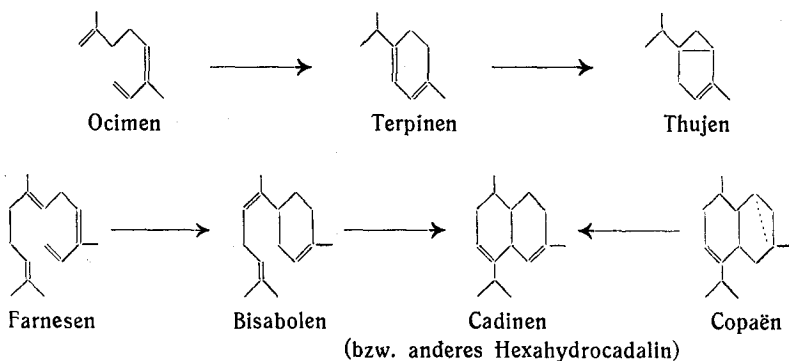
	Sdp. (12 mm)	d:	n_D :	M_D :
Synthetische . .	125—126°	0,916	1,509	66,55
Natürliche (Mittel)	ca. 130°	ca. 0,917	ca. 1,509	ca. 66,5

Der tiefer siedende Anteil des Isomerisierungsproduktes besaß geringere Dichte und Lichtbrechung. Beim Kochen dieses Kohlenwasserstoffgemisches mit alkoholischer Schwefelsäure werden die Eigenschaften nicht wesentlich geändert. Da daraus kein kristallisiertes Dichlorhydrat erhalten werden konnte, wurden diese Kohlenwasserstoffe mit Schwefel dehydriert, wobei in ähnlicher Ausbeute (ca. 30%) wie bei den natürlichen Hexahydrocadalinen über das Pikrat Cadalin (X) erhalten werden konnte, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und des Styphnats mit dem aus Cadinen entstandenen (sowie auch mit dem synthetischen) Cadalin identifiziert wurde.

Durch diese totale Synthese eines Hexahydro-cadalins bei der Isomerisierung des Nerolidols ist nicht nur die Konstitutionsformel des dabei auftretenden Zwischenproduktes — des Bisabolens — gestützt, sondern auch die schematische Arbeitshypothese von Ruzicka über den Aufbau der natürlichen Sesquiterpenverbindungen aus der regelmäßigen Drei-Isoprenkette fand somit eine experimentelle Begründung. Die früher geäußerte

Annahme¹, daß vielleicht auch in der Natur zyklische Sesquiterpenkörper aus solchen aliphatischen Isomeren entstehen könnten, gewinnt jetzt sehr an Wahrscheinlichkeit. Die Pflanzensäuren mögen mit Hilfe von Katalysatoren diese Ringbildungen bei tieferer Temperatur und geringerer Konzentration bewirken, als es uns im Laboratorium möglich ist.

Man ist schließlich durch diese Isomerisierungsreaktionen in der Sesquiterpenreihe zu einem analogen Zusammenhang zwischen den vier Gruppen (der aliphatischen, mono-, bi- und trizyklischen) gelangt, wie er schon seit langem zwischen



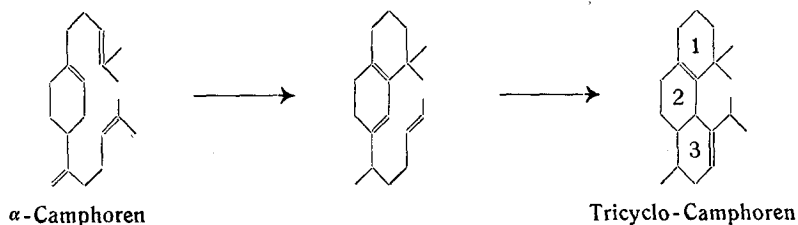
den drei Gruppen der Terpene (der aliphatischen, mono- und bizyklischen) bekannt ist. Gewisse bizyklische Terpene (z. B. Thujen, Pinen) gehen bekanntlich bei der Einwirkung von Säuren unter Sprengung einer labilen Ringbindung in die gleichen monozyklischen Isomeren (z. B. Dipenten, Terpinen) über, die sich umgekehrt aus den entsprechenden aliphatischen Verbindungen bei der Einwirkung der gleichen Säuren bilden (vergleiche obiges Schema). Bei den Sesquiterpenen ist diese Kette noch um ein Glied länger und wird durch den Übergang des trizyklischen Copaëns² in Cadinen vervollständigt. Obwohl es vorläufig ungewiß bleibt, ob im bizyklischen Isomerisierungsprodukt des Nerolidols d, l-Cadinen vorhanden ist, erscheint auch in der

¹ Ruzicka und Stoll, *Helv.* **6**, 930 (1923).

² Semmler und Stenzel, *B.* **47**, 2555 (1914).

Sesquiterpenreihe der Zusammenhang vollständig, wenn man dabei als Hauptmoment das Kohlenstoffgerüst betrachtet. Es wurde schon früher darauf hingewiesen², daß die Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe wohl nicht immer durch völlig strukturidentische Verbindungen hergestellt werden können, sondern daß man sich in Anbetracht des komplizierteren Baues dieser Körperklasse bei der Aufstellung von Zusammenhängen oft mit der Feststellung gleichen Kohlenstoffgerüsts begnügen muß.

Des weiteren Zusammenhanges sei noch darauf hingewiesen, daß sich (nach Ruzicka und Stoll³) die Zyklisation des monozyklischen Diterpens α -Camphoren zum trizyklischen Isomeren nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten vollzieht, die man schon früher bei den Terpenen festgestellt hat und die jetzt ihre Gültigkeit auch bei den Sesquiterpenen bewiesen haben:

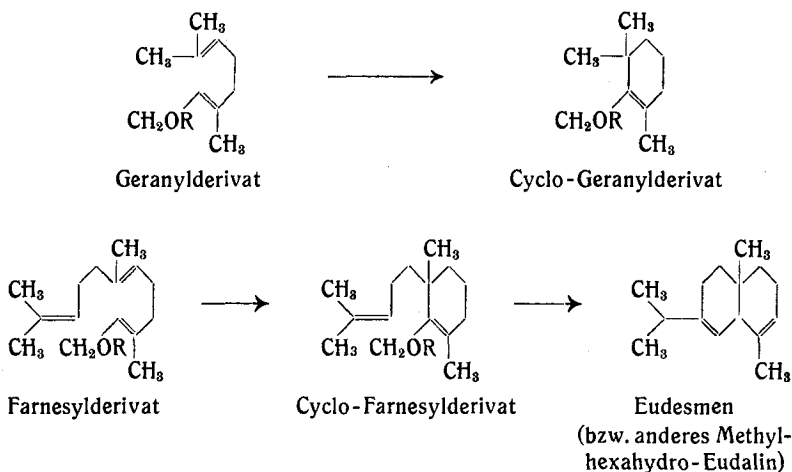


Prinzipiell wäre dann auch noch eine zweite Art von Zyklisation bei den aliphatischen Sesquiterpenen möglich, nämlich analog dem Übergange von Geranylderivaten (mit substituiertem Wasserstoffatom an der Hydroxylgruppe) in Cyclo-geranylderivate, die auch für die Bildung des Ringes 1 im Tricyclo-camphoren maßgebend ist. Ausgehend vom Nerolidol war ja eine solche Zyklisationsart nicht zu erwarten (sie tritt auch nicht bei Linalool auf). Dagegen könnte z. B. Farnesylacetat unter Zwischenbildung des Zykloderivates in ein Methyl-hexahydro-eudalin überführbar sein. Auf Grund dieser Überlegungen wurde bei der oben erwähnten Dehydrierung des aus Nerolidol erhaltenen bicyclischen Isomerisierungsproduktes besonders in dem tiefsiedendem Anteile

² Ruzicka, J. Meyer und Mingazzini, *Helv.* 5, 353 (1922).

³ *Helv.* 7, 274 (1924).

des Dehydrierungsproduktes nach Eudalin gesucht, jedoch ohne eine Spur davon vorfinden zu können.



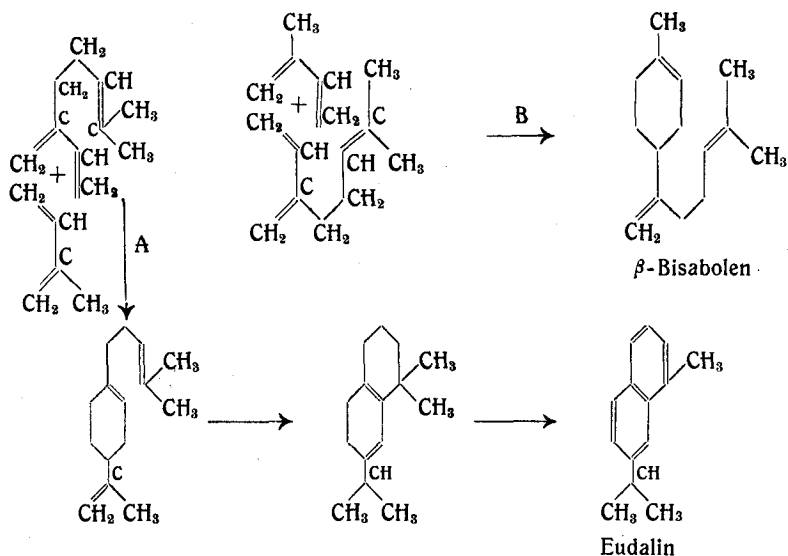
Bezüglich der Bildung des Bisabolen-trichlorhydrats wurde schon wiederholt die Bemerkung¹ vorgebracht, daß es unsicher sei, ob der Kohlenwasserstoff schon fertig gebildet im ätherischen Öle enthalten sei oder erst bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehe. Um zu sehen, ob sich Bisabolen so etwa aus aliphatischen Sesquiterpenen bilden könnte, wurde Nerolidol in ätherischer Lösung bei tiefer Temperatur mit HCl gesättigt. Es entstand dabei jedoch ein Tetrachlorhydrat (wohl das des Farnesens), eine merkliche Zyklisation findet so also nicht statt.

Die nun festgestellte Konstitutionsformel des Bisabolens läßt schließlich eine Deutung der Anlagerungsreaktion von Isopren an Myrcen zu. Semmler und Jonas² erhielten dabei neben anderen Produkten ein monozyklisches Sesquiterpen, benannt Cycloisopren-myrcen, das ein bei 83° schmelzendes Trichlorhydrat liefert, welches mit Bisabolen-trichlorhydrat nicht identisch ist.

Da nun bei dieser Anlagerungsreaktion die gleiche Reaktionsart anzunehmen ist, wie bei der Polymerisation des Isoprens zu Dipenten bzw. der des Myrcens zu α -Camphoren (= Dimyrcen),

¹ Berichte der Firma Schimmel & Co.

² B. 46, 1566 (1913).



so kommen für das monozyklische Sesquiterpen zwei Formeln in Betracht (Reaktionen A und B). Da die Reaktion B zu Bisabololen führen würde, das von Semmler und Jonas dabei nicht erhalten wurde, so könnte die Reaktion A die alleinige oder die Hauptrichtung der Umsetzung zwischen Myrcen und Isopren vorstellen. Die so abgeleitete Formel XVI des Cyclo-isoprenmyrcens ließe sich wohl in einfacher Weise prüfen, da bei der Behandlung dieses Kohlenwasserstoffes mit starken Säuren ein bicyklisches Derivat (XVII) auftreten sollte, woraus beim Dehydrieren durch Schwefel Eudalin zu erwarten wäre. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich Sesquiterpene vom Typus XVI bzw. XVII auch in der Natur vorfinden und gelegentlich die Ausgangskörper für die Bildung des Eudalins beim Dehydrieren eines Naturöls mit Schwefel vorstellen könnten¹.

¹ Vergleiche auch Ruzicka und Stoll, Helv. 7, 928 (1923).

Experimenteller Teil.

Behandlung des bei der Überführung von d, 1-Nerolidol in Farnesol entstehenden Sesquiterpens (Farnesen) mit Eisessig-Schwefelsäure.

Ausgegangen wurde vom Sesquiterpen, das beim Erhitzen des Nerolidols mit Essigsäureanhydrid erhalten wird und das nach L. Ruzicka¹ in der Hauptsache aus einem aliphatischen Produkt mit folgenden Konstanten besteht:

$$\text{Sdp. ca. } 125^{\circ} \text{ (12 mm).} \quad d_4^{20} = 0,8410. \quad n_D^{20} = 1,4836.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \sqrt[4]{4} \text{ ber.} = 69,61, \text{ gef.} = 69,34.$$

31 g dieses Sesquiterpens wurden mit 100 cm³ Eisessig und 0,5 g Schwefelsäure 15 Stunden geschüttelt. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser, Ausziehen mit Äther und Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge, wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand bei 1 mm Druck destilliert. Die Hauptmenge (= 22 g) besteht noch aus fast unverändertem bei 85—95° siedendem Kohlenwasserstoff mit $d_4^{19} = 0,8494$, und der Nachlauf (= 7,5 g) vom Sdp. 100—130° stellt ein Acetat dar. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Kohlenwasserstoff nochmals mit 80 cm³ Eisessig und 1 g Schwefelsäure 3 Tage geschüttelt, worauf etwa die Hälfte ins Acetat umgewandelt ist. Bei einer nochmaligen Behandlung des jetzt regenerierten Kohlenwasserstoffs mit Eisessig-Schwefelsäure findet auch nach 5tägiger Einwirkung keine nennenswerte Acetatbildung mehr statt.

Das schließlich zurückgewonnene Sesquiterpen wurde über Natrium destilliert, wonach es folgende Konstanten zeigt:

$$\text{Sdp. } 120\text{—}122^{\circ} \text{ (12 mm).} \quad d_4^{15} = 0,8906. \quad n_D^{15} = 1,4938.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \sqrt[2]{2} \text{ ber.} = 66,14, \text{ gef.} = 66,65.$$

0,1203 g Substanz gaben 0,3874 g CO₂ und 0,1317 g H₂O.

$$C_{15}H_{24}. \text{ Ber.: C } 88,15 \text{ H } 11,85 \text{ \%}.$$

$$\text{Gef.: C } 87,88 \text{ H } 12,25 \text{ \%}.$$

¹ Helv. 6, 501 (1923).

Das acetylierte Produkt zeigte folgende Konstanten:

$$\text{Sdp. } 120^{\circ} \text{ (0,5 mm).} \quad d_4^{16} = 0,9221. \quad n_D^{16} = 1,4781.$$

Da nach der Analyse nicht ganz reines Acetat $C_{17}H_{28}O_2$ vorliegt, sondern wohl etwas Sesquiterpenalkohol beigemischt ist, wurde das Produkt durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Der erhaltene Sesquiterpenalkohol siedet als farbloses Öl, das etwas dickflüssiger ist als Nerolidol, bei $105\text{—}110^{\circ}$ (0,5 mm). Nach nochmaliger Fraktionierung zeigt ein mittlerer Anteil folgende Konstanten:

$$d_4^{17} = 0,9093. \quad n_D^{17} = 1,4871.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt{2} \text{ ber.} = 69,86, \text{ gef.} = 70,25.$$

0,0963 g Substanz gaben 0,2873 g CO_2 und 0,1040 g H_2O .

$$C_{15}H_{26}O. \text{ Ber.: C } 81,08 \text{ H } 11,71 \%. \text{}$$

$$\text{Gef.: C } 81,41 \text{ H } 12,08 \%. \text{}$$

Es liegt hier wahrscheinlich in der Hauptsache das α -Bisabolol (Formel VII) vor, dem die anderen isomeren Monohydrate des Bisabolens beigemischt sein können. Nach dem Sättigen der absolut ätherischen Lösung dieses Alkohols mit trockenem Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung und Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum (nach 2tägigem Stehen) erstarrt der Rückstand weitgehend. Die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhaltenen Kristallblättchen bestehen nach Schmelzpunkt und Mischprobe $79\text{—}80^{\circ}$ aus Bisabolen-trichlorhydrat.

Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf d,1-Nerolidol.

100 g Nerolidol wurden unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 300 g Eisessig und 1,5 g Schwefelsäure portionsweise versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur 15 Stunden geschüttelt. Die blauschwarze Farbe der Lösung verschwindet beim Eingießen in Wasser; das dabei ausgeschiedene rotbraune Öl wurde mit Äther gesammelt und die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Ab-

destillieren des Äthers wurde das Reaktionsprodukt bei 12 mm destilliert und dabei folgende Fraktionen abgetrennt:

1. 110—130°	32,2 g
2. 130—140°	25,8 g
3. 140—150°	9,8 g
4. 150—160°	17,6 g
5. 160—175°	5,6 g
Rückstand	15,0 g

Zusammen 106,0 g

Bei der Behandlung des Nerolidols mit Eisessig-Schwefelsäure wird also hauptsächlich Wasser abgespalten. Ein Teil der Alkoholfraktion ist acetyliert, was schon aus der Zunahme des Gewichts beim Reaktionsprodukt folgt.

Das Sesquiterpen wurde nach Abtrennung der über 135° (12 mm) siedenden Anteile mehrmals über Natrium destilliert. Eine bei 122—125° (12 mm) siedende Mittelfraktion besteht nach den Konstanten hauptsächlich aus aliphatischem Kohlenwasserstoff (Farnesen?):

$$d_4^{18} = 0,8475. \quad n_D^{18} = 1,4869.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \sqrt[4]{4} \text{ ber.} = 69,61, \text{ gef.} = 69,28.$$

Die über 140° siedenden Fraktionen (Sesquiterpenalkohol und -acetat) wurden mit alkoholischem Kali zur Verseifung des Acetats gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung gewonnene Öl wurde destilliert, wobei man 22 g vom Sdp. 143—170° (12 mm) erhielt. Eine bei 160—165° siedende Fraktion besteht nach den Konstanten aus einem Gemisch aliphatischen und monozyklischen Produkts:

$$d_4^{15} = 0,9163. \quad n_D^{15} = 1,4973.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt[3]{3} \text{ ber.} = 71,59, \text{ gef.} = 71,01.$$

$$\text{für } C_{15}H_{26}O \sqrt[2]{2} \text{ ber.} = 69,86,$$

Das ganze Alkoholgemisch wurde mit Phtalsäureanhydrid am Wasserbade erwärmt und wie üblich¹ aufgearbeitet. Aus der

¹ Vergleiche Seite 67—68.

Phtalestersäure wurden 2,5 g eines bei ca. 160° (12 mm) siedenden primären Alkohols (wahrscheinlich Farnesol) gewonnen. Der mit Phtalsäureanhydrid nicht in Reaktion getretene Teil besteht zu 6 g aus einem durch Wasserabspaltung entstandenen Sesquiterpengemisch vom Sdp. 125—135° (12 mm), während die restlichen 9 g aus dem bei 140—170° (12 mm) siedenden Gemisch der tertiären Sesquiterpenalkohole zusammengesetzt sind. Eine bei 153—157° siedende Fraktion zeigt die Konstanten:

$$d_4^{18} = 0,9133. \quad n_D^{18} = 1,4932.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \begin{array}{l} \overline{3} \text{ ber.} = 71,59, \\ \overline{2} \text{ ber.} = 69,89, \end{array} \quad \text{gef.} = 70,90.$$

Es liegt wieder ein Gemisch monozyklischen und aliphatischen Alkohols vor. Letzterer dürfte wohl unverändertes Nerolidol vorstellen.

Dieses Gemisch tertiärer Sesquiterpenalkohole wurde in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff bei 0° gesättigt und nach 2tägigem Stehen im Eiskeller durch Evakuieren vom Lösungsmittel befreit. Der zum großen Teil kristallisierte Rückstand wurde auf Ton gestrichen. Durch Waschen mit wenig Methylalkohol wurden 3 g des rohen Chlorhydrats erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 79—80° schmilzt und nach der Mischprobe aus Bisabolen-trichlorhydrat besteht.

Einwirkung von Ameisensäure in der Kälte auf d, l-Nerolidol.

100 g Nerolidol wurden mit 200 g 90%iger Ameisensäure unter Eiskühlung versetzt und darauf 15 Stunden geschüttelt. Die anfangs violette Farbe des Gemisches geht dabei in Blau über. Beim Eingießen in Wasser verschwindet die Blaufärbung unter Abscheidung eines bräunlichen Öls, das in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit Natronlauge von der Ameisensäure befreit und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei 12 mm Druck destilliert. Neben 10 g Destillationsrückstand sieden 88 g Öl von 120—170°. Zur Verseifung darin enthaltener Ameisensäureester von Sesquiterpenalkoholen wurde mit 10%iger alkoholischer Kalilauge

gekocht und nach der üblichen Aufarbeitung wieder bei 12 mm destilliert, unter Abtrennung folgender Fraktionen:

- | | |
|----------------------------------|------|
| 1. 120—135° | 15 g |
| 2. 135—143° | 20 g |
| 3. 143—155° | 22 g |
| 4. 155—170° | 23 g |
| Destillationsrückstand | 8 g. |

Sesquiterpene. Die Fraktionen 1 und 2 wurden nochmals destilliert und die bis 137° (12 mm) siedenden Anteile drei mal über Natrium destilliert. Zwei verschiedene Fraktionen des so gewonnenen Kohlenwasserstoffs wurden näher untersucht:

Sdp. 120—122° (12 mm):	Sdp. 125—127° (12 mm):
$d_4^{18} = 0,8372.$	$d_4^{18} = 0,8415.$
$n_D^{18} = 1,4799.$	$n_D^{18} = 1,4823.$
M_D gef. = 69,27.	M_D gef. = 69,21.

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt[4]{4} = 69,61.$$

Es liegt also in der Hauptsache ein aliphatisches Sesquiterpen vor (Farnesen), dem geringe Mengen des monozyklischen Isomeren (Bisabolen) beigemischt sind.

Sesquiterpenalkohole. Die Fraktionen 3 und 4 wurden nochmals destilliert und danach die Daten zweier Anteile geprüft:

Sdp. 146—148° (12 mm):	Sdp. 154—156° (12 mm):
$d_4^{18} = 0,9005.$	$d_4^{18} = 0,9153.$
$n_D^{18} = 1,4867.$	$n_D^{18} = 1,4925.$
M_D gef. = 70,93.	M_D gef. = 70,48.

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{26}O \sqrt[3]{3} = 71,58.$$

$$\text{für } C_{15}H_{26}O \sqrt[2]{2} = 69,85.$$

Es liegt also ein Gemisch monozyklischer und aliphatischer Alkohole vor. In den tiefer siedenden (ca. 145°, 12 mm) Anteilen ist wahrscheinlich noch etwas unangegriffenes Nerolidol enthalten. Um das ferner vorhandene Farnesol zu isolieren, wurde die gesamte (= 45 g) Sesquiterpenalkoholfraction 24 Stunden mit Phtalsäureanhydrid am kochenden Wasserbade erhitzt. Nach

der in üblicher Weise erfolgten Abscheidung der Phtalestersäure und Verseifung derselben erhielt man 17 g Farnesol. Bei der Destillation der mit Phtalsäureanhydrid nicht in Reaktion getretenen Anteile wurden neben 2 g eines von 120—140° (12 mm) siedenden Sesquiterpengemisches 22 g der bei 140—165° (12 mm) siedenden tertiären Sesquiterpenalkohole isoliert.

Bisabolol. Ein mittlerer Anteil der tertiären Alkoholfraktion vom Sdp. 154—156° (12 mm) wurde näher untersucht:

$$d_4^{18} = 0,9216. \quad n_D^{18} = 1,4939.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt{2} \text{ ber.} = 69,85, \text{ gef.} = 70,17.$$

Danach scheint hier praktisch einheitlich monozyklischer Sesquiterpenalkohol vorzuliegen. Beim Behandeln der ganzen tertiären Sesquiterpenalkoholfraktion mit trockenem Chlorwasserstoff konnte in der üblichen Weise nach dem Absaugen des Äthers und Abpressen des rotviolett gefärbten Kristallbreis auf Ton 11 g eines festen Chlorhydrats erhalten werden, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 79—80° schmilzt und nach der Mischprobe mit Bisabolen-trichlorhydrat identisch ist.

3,625 mg Substanz gaben 7,620 mg CO₂ und 2,89 mg H₂O.

$$C_{15}H_{27}Cl_3. \quad \text{Ber.: C } 57,38 \quad \text{H } 8,67 \% \\ \text{Gef.: C } 57,36 \quad \text{H } 8,92 \%.$$

Farnesol. Die durch Verseifung der Phtalestersäure erhaltenen 17 g primären Sesquiterpenalkohols sieden bei 152—162° (12 mm). Die Daten einer bei 156° (12 mm) siedenden Fraktion stimmen gut mit denen des Farnesols überein:

$$d_4^{18} = 0,8945. \quad n_D^{18} = 1,4897.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{26}O \sqrt{3} \text{ ber.} = 71,60, \text{ gef.} = 71,80.$$

Zur Identifizierung wurde daraus das Farnesal hergestellt. 15 g des Farnesols wurden in 150 cm³ Eisessig mit 7 g Chromsäure unter Kühlung versetzt und darauf etwa eine Stunde am Wasserbade bis zur reinen Grünfärbung erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser, Ausziehen mit Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge wurde das Reaktionsprodukt bei 12 mm

destilliert. Der bei 150—165° siedende Anteil gab ein Semicarbazon, das nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 132° schmolz und mit dem Farnesal-semicarbazon¹, das aus Farnesol des Moschuskörneröls hergestellt war, keine Schmelzpunktsdepression gab.

Einwirkung von Ameisensäure und alkoholischer Schwefelsäure auf d,1-Nerolidol.

150 g Nerolidol wurden mit 300 g 90%iger Ameisensäure unter Kühlung versetzt und das Gemisch nach mehrstündigem Stehen zwei Stunden im Ölbad am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Das in Äther gelöste Öl wurde bei 12 mm destilliert, wobei etwa zwei Drittel als über 200° siedende Polymerisationsprodukte im Destillationsrückstande bleiben. 40 g eines dünnflüssigen farblosen Öls sotten dagegen bei 110—135° und wurden zur Reinigung mehrmals über Natrium destilliert. Zwei Fraktionen des erhaltenen Sesquiterpengemisches wurden näher untersucht:

Sdp. 115—116° (12 mm):	Sdp. 125—126° (12 mm):
$d_4^{15} = 0,9091.$	$d_4^{15} = 0,9160.$
$n_D^{15} = 1,5022.$	$n_D^{15} = 1,5089.$
M_D gef. = 66,31.	M_D gef. = 66,55.
M_D ber. für $C_{16}H_{24} \sqrt{2} = 66,14.$	

Beide Fraktionen bestehen also aus bizyklischem Kohlenwasserstoff.

Das gesamte Produkt (= ca. 30 g) wurde darauf mit einer Lösung von 6 g Schwefelsäure in 60 cm³ Alkohol zwei Stunden gekocht. Nach dem Versetzen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Kohlenwasserstoff bei 12 mm destilliert, wobei nur wenig Rückstand zurückblieb.

¹ Vergleiche M. Kerschbaum, B. 46, 1734 (1913).

Nach nochmaliger Destillation über Natrium wurden folgende Fraktionen abge sondert:

1. 112—125° (12 mm) 5 g
2. 125—135° (12 mm) 21 g.

Diese Fraktion wurde getrennt nochmals destilliert und je eine Mittelfraktion genauer untersucht:

Sdp. 111—116° (12 mm): $d_4^{20} = 0,9069.$ $n_D^{20} = 1,4964.$ $M_D \text{ gef.} = 65,82.$	Sdp. 125—127° (12 mm): $d_4^{20} = 0,9144.$ $n_D^{20} = 1,5054.$ $M_D \text{ gef.} = 66,28.$
---	---

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} = 66,14.$$

Das durch Isomerisierung mit Ameisensäure in der Hitze entstandene Produkt wird also durch alkoholische Schwefelsäure kaum mehr verändert. Zur Charakterisierung wurde versucht aus den Kohlenwasserstoffen kristallisierte Chlorhydrate zu gewinnen, was jedoch nicht gelang.

Die oben erwähnten Fraktionen 1 und 2 wurden getrennt in absolut ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach mehrtägigem Stehen der blauen Lösung im Eiskeller wurde der Äther im Vakuum abgesaugt. Der blaue ölige Rückstand kristallisierte trotz 14tägigem Stehen im Eiskeller und Animpfen mit Cadinen-dichlorhydrat nicht im geringsten. Es wurden daher aus dem Chlorhydrat die Kohlenwasserstoffe wieder regeneriert. Nach 24stündigem Kochen mit 20% iger alkoholischer Kalilauge wurde ein Teil des Alkohols am Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Das erhaltene Kohlenwasserstoffgemisch wies wieder den gleichen Siedepunkt auf. Nach zweimaligem Destillieren über Natrium, um geringe Mengen chlorhaltiger Produkte zu entfernen, wurden zwei Anteile des Gemisches getrennt dehydriert, und zwar 5,3 g vom Sdp. 114—120° (12 mm) mit 2,5 g Schwefel und 13,5 g vom Sdp. 120—135° (12 mm) mit 6,4 g Schwefel. Bei der Destillation der Dehydrierungsprodukte wurden je drei Fraktionen von folgenden Siedepunkten

aufgefangen (12 mm): 120—135°, 135—145°, 145—165°. Alle diese Produkte gaben, mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, reines Cadalin-pikrat vom Schmelzpunkt und Mischprobe 115°. Auch nach fraktionierter Kristallisation konnte daneben kein anderes Pikrat aufgefunden werden. Zur weiteren Sicherstellung dieses Befundes wurde das Cadalin aus dem Pikrat durch Erwärmen mit Natronlauge regeneriert und ins Styphnat verwandelt, das sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe 139° mit Cadalinstyphnat als identisch erwies. Die Gesamtausbeute an Cadalin betrug mindestens 30%.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf d,1-Nerolidol.

50 g Nerolidol wurden in 300 cm³ absoluten Äthers gelöst und unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach zweitägigem Stehen bei 0° wurde der Äther im Vakuum abgesaugt und das rotbraune, zähflüssige Öl mehrere Tage im Eiskeller stehen gelassen. Die ganze Masse war danach mit Kristallen durchsetzt. Durch Aufstreichen auf eisgekühlte Tonteller konnte das beigemengte Öl von den Kristallen entfernt werden. Diese Operation muß im Eiskeller ausgeführt werden, woselbst auch die Tonteller mit dem Gemisch 1—2 Tage verbleiben müssen, da sonst die Kristalle wieder schmelzen. Man konnte so 10 g festes Chlorhydrat gewinnen, das nach mehrmaligem sehr vorsichtigem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 50—51° schmilzt und aus feinen, farblosen Blättchen besteht. Um ein Verschmieren des Chlorhydrats zu verhindern, darf beim Umkristallisieren nur kurz erwärmt werden.

3,875 mg Substanz gaben 7,335 mg CO₂ und 2,84 mg H₂O.

C₁₅H₂₈Cl₄. Ber.: C 51,40 H 8,50 %.
Gef.: C 51,64 H 8,20 %.

Es liegt danach wahrscheinlich das Tetrachlorhydrat des Farnesens vor, das jedoch infolge der nur sehr schwer stattfindenden Wiederabspaltung eines Teils des gebundenen Chlorwasserstoffs nicht unverändert regeneriert werden konnte.

Bei zweitägigem Kochen von 20 g Chlorhydrat mit 20%iger alkoholischer Kalilauge wurde nach der üblichen Aufarbeitung ein dickflüssiges, in der Hauptsache von 170—190° (12 mm) siedendes Öl gewonnen, das stark chlorhaltig war. Etwa 25% des Reaktionsproduktes blieb als Destillationsrückstand zurück. Um zu versuchen, das Chlor vollständig abzuspalten wurde das Destillat (= 13 g) zwei Tage mit 50 g wasserfreien Natriumacetats und 100 g Eisessig gekocht. Da das Reaktionsprodukt immer noch stark chlorhaltig war, wurde es 24 Stunden mit 20%iger alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 170—180° erhitzt. Hierbei wurden jedoch nach der Aufarbeitung nur 2 g eines von 120—135° (12 mm) siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, während der Rest noch chlorhaltig war und größtenteils aus Polymerisationsprodukten bestand. Nach der Destillation des Kohlenwasserstoffes über Natrium wurden die Konstanten des bei 123—130° (12 mm) siedenden Anteils bestimmt:

$$d_4^{20} = 0,8576. \quad n_D^{20} = 1,4880.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \begin{array}{l} |4 \\ \hline \end{array} \text{ber.} = 69,5, \quad \text{gef.} = 68,6.$$

$$\text{für } C_{15}H_{24} \begin{array}{l} |3 \\ \hline \end{array} \text{ber.} = 67,8,$$

Es liegt also wohl ein Gemisch des Farnesens mit durch Isomerisierung entstandenen zyklischen Produkten (evtl. Bisabolen?) vor.

Regenerierung des synthetischen Bisabolens aus seinem Trichlorhydrat.

8 g synthetisches Trichlorhydrat wurden mit einem Gemisch von 30 g wasserfreien Natriumacetats und 100 g Eisessig 24 Stunden im Ölbad gekocht. Nach dem Versetzen mit Wasser, Ausziehen mit Äther und Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge wurde der Kohlenwasserstoff destilliert. Erhalten wurden ca. 4 g vom Sdp. 130—137° (12 mm). Nach zweimaligem Destillieren über Natrium wurde eine bei 133—134° (12 mm) siedende Fraktion untersucht:

$$d_4^{21} = 0,8717, \quad n_D^{21} = 1,4923.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \begin{array}{l} |3 \\ \hline \end{array} \text{ber.} = 67,87, \quad \text{gef.} = 67,99.$$

Gewinnung des Bisabolen-trichlorhydrats aus Opoponax-Öl.

Aus 250 g Opoponax-Öl der Firma Schimmel & Co. wurde durch Destillation neben ca. 90 g einer bis 110° (12 mm) siedenden Fraktion erhalten ca. 100 g der Sesquiterpenfraktion (Sdp. 110—140°, 12 mm) und 50 g Nachlauf (Sdp. bis 180°, 12 mm). Die Sesquiterpene wurden zweimal über Natrium destilliert und darauf in ätherischer Lösung ins Chlorhydrat verwandelt. Dieses stellt einen mit Öl durchtränkten Kristallbrei dar. Das nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Methylalkohol erhaltene Bisabolen-trichlorhydrat vom Smp. 79° bis 80° wurde oben zu den Mischproben angewandt.

III. Teil.

Zur Kenntnis des Vetiveröls.

Theoretischer Teil.

Das Vetiveröl wird durch Destillation der Wurzel des hauptsächlich in den ostindischen und malaiischen Gebieten vorkommenden Vetivergrases gewonnen. Diese Destillation wird sowohl im Produktionsgebiete der Wurzel wie auch in Europa ausgeführt. Da das Vetiveröl zu den zähflüssigsten und schwerflüchtigsten ätherischen Ölen gehört, ist es nicht wunder zu nehmen, daß die auf primitivere Art im Ursprungslande destillierten Öle weniger der höchstsiedenden Bestandteile enthalten als die in europäischen Fabriken gewonnenen.

Sowohl die getrockneten Vetiverwurzeln, wie auch das Öl finden praktische Verwertung infolge ihres Wohlgeruches. Dieser Geruch beruht mindestens teilweise auf dem Vorkommen eines Veilchenketons der Formel $C_{13}H_{22}O$ im Öle¹. Die wohlriechenden, nur in sehr kleinem Mengenverhältnis im Öle enthaltenen Bestandteile bilden jedoch nicht den Gegenstand dieser Untersuchung; ich richtete mein Augenmerk nur auf die den Hauptbestandteil ausmachenden Sesquiterpenverbindungen.

Während die Angaben der Firma Franz Fritzsche & Co.² über das Vorkommen von Alkohol $C_9H_{14}O$ und $C_{11}H_{18}O$ im Vetiveröle von anderen Forschern bisher nicht bestätigt werden konnten, waren es P. Genvresse und G. Langlois³, die zuerst auf die Sesquiterpenverbindungen des Vetiveröls aufmerksam machten: und zwar auf ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Vetiven), einen

¹ Firma Franz Fritzsche & Co., D.R.P. 142415 (1902).

² D.R.P. 142416 (1902).

³ C. r. 135, 1059 (1902).

Alkohol $C_{15}H_{26}O$ (Vetivenol) und eine Säure $C_{15}H_{24}O_4$. Bacon¹ stellte später für die letztere die Formel $C_{15}H_{24}O_2$ auf.

F. W. Semmler, Risse und F. Schröter² untersuchten dann etwas eingehender sowohl ein auf Réunion wie ein von der Firma Schimmel & Co destilliertes Vetiveröl, die beide praktisch die gleichen Bestandteile enthielten, aber nur in verschiedenem Mengenverhältnis, indem das vetivensaure Vetivenol (siehe unten) im Réunion-Öle fast vollständig fehlte. Diese Autoren konstatieren, daß die Sesquiterpenfraktion des Öls aus dem Gemisch eines bizyklischen und eines trizyklischen Kohlenwasserstoffs $C_{15}H_{24}$ besteht. In der Alkoholfraktion wird nur auf das Gemisch der primären Vetivenole hingewiesen, die im Gegensatz zu den Angaben von P. Genvresse und G. Langlois die Formel $C_{15}H_{24}O$ besitzen und aus einem bizyklischen und einem trizyklischen Vertreter der Reihe bestehen. Für die Vetivensäure wird anstatt der früheren die Formel $C_{15}H_{22}O_2$ aufgestellt und deren trizyklischer Bau konstatiert. Semmler und seine Mitarbeiter führten auch noch in allen Fällen durch katalytische Hydrierung der einzelnen Verbindungen zu den gesättigten Derivaten den Nachweis, daß die auf Grund der Molekularrefraktion gefolgerte Zahl der Ringe und Doppelbindungen richtig ist.

Bei meinen Untersuchungen wurde ein Réunion-Öl und ein Java-Öl angewandt. Das letztere wurde genauer untersucht, da es früher noch keine eingehendere Bearbeitung fand. Das erstere stimmt im Bau seiner Bestandteile, soweit ein Vergleich überhaupt möglich ist und auch durchgeführt wurde, mit dem Java-Öl überein, besitzt aber weniger hochsiedende (über 180° , 12 mm) Bestandteile, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Réunion:	Java:
Fraktion 1, Sdp. $110-140^{\circ}$ (12 mm):	ca. 12%	ca. 10%
Fraktion 2, Sdp. $140-180^{\circ}$ (12 mm):	ca. 67%	ca. 52%
Fraktion 3, Sdp. über 180° (12 mm):	ca. 21%	ca. 38%

In der Fraktion 1 sind die Sesquiterpene, in 2 die Alkohole und in 3 das vetivensaure Vetivenol enthalten. Die von Semmler,

¹ Philippine Journ. of Sc. 4, A, 118 (1909).

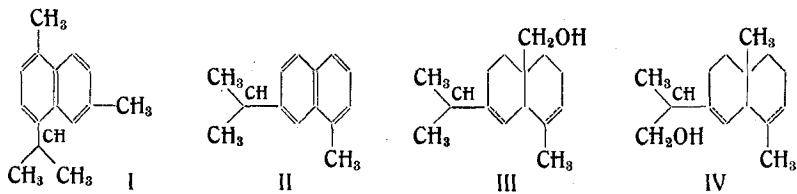
² B. 45, 2347 (1912).

Risse und Schröter angegebenen Bruttoformeln konnte ich überall bestätigen.

Neben den von diesen Autoren im Vetiveröl aufgefundenen Sesquiterpenverbindungen konnte ich noch die Anwesenheit tertiärer Sesquiterpenalkohole nachweisen.

Das Hauptaugenmerk wandte ich bei der ganzen Untersuchung darauf, etwas über das Kohlenstoffgerüst der Sesquiterpenkörper des Vetiveröls ausfindig zu machen. Da alle diese Verbindungen flüssig sind und bisher nicht über kristallisierte Derivate gereinigt werden konnten, wahrscheinlich auch durchwegs aus Gemischen isomerer Stoffe oder doch solcher mit ähnlichem Wasserstoffgehalte bei gleichem Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte (verschiedene Hydrierungsstufen!) bestehen, so würden Oxydationsoperationen kaum zu einer eingehenden Kenntnis über den Bau der einzelnen Vertreter dieser Gemische führen. Nach dem Vorgange von Ruzicka und seiner Mitarbeiter war ich dagegen bestrebt durch Dehydrierung mit Schwefel den aromatischen Grundkörper der bityklischen Sesquiterpenverbindungen des Vetiveröls zu gewinnen. Dies ist auch in allen Fällen gelungen und zwar wurden ausschließlich die beiden bekannten Naphtalin-kohlenwasserstoffe Cadalin (I) und Eudalin (II) erhalten, ganz analog den Befunden von Ruzicka und seiner Mitarbeiter bei der Untersuchung der Sesquiterpenbestandteile anderer ätherischer Öle. Ähnlich wie im Campheröle¹ wurden auch hier die beiden aromatischen Grundkörper nebeneinander erhalten.

Aus dem Sesquiterpengemisch des Réunion- sowie des Java-Öls wurde ausschließlich Cadalin erhalten, woraus zu folgern ist, daß das bityklische Vetiven $C_{15}H_{24}$ ein Hexahydro-cadalin bzw. ein Gemisch solcher vorstellt, aus dem sich bisher andere kristallisierte Derivate nicht erhalten ließen.



¹ Ruzicka und Stoll, Helv. 7, 262 (1924).

Die Sesquiterpenalkoholfraktion wurde sowohl beim Réunion- wie beim Java-Öl zunächst bei ca. 90° mit Phtalsäureanhydrid behandelt und so die primären (und evtl. auch geringe Mengen sekundärer) Alkohole isoliert, die mindestens die Hälfte der ganzen Alkoholfraktion ausmachen. Diese besitzen die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ und bestehen, wie schon Semmler, Risse und Schröter angeben, aus einem Gemische bicyklischer und trizyklischer Vertreter. Das Mengenverhältnis desselben dürfte der Größenordnung nach ungefähr 1:10 sein. Die bicyklischen (tiefer als die trizyklischen siedenden) Alkohole aus beiden Ölen gaben beim Dehydrieren mit Schwefel Eudalin, so daß man auf die Anwesenheit von mindestens einem Vertreter der bicyklischen zur Untergruppe der hydrierten Naphtalinabkömmlinge gehörenden Alkohole des Eudesmoltypus in den Vetiverölen schließen muß.

Die Bildung von Eudalin bei der Dehydrierung eines primären¹ Alkohols gibt noch zu einigen Bemerkungen über die mutmaßliche Lage der Hydroxylgruppe Anlaß. Bei der Dehydrierung des Abietinols, eines primären Diterpenalkohols mit Lagerung der Carbinolgruppe am Ringe, durch Erhitzen mit Schwefel, machten Ruzicka und J. Meyer² die Feststellung, daß die Carbinolgruppe vollständig abgespalten wird, während man sonst bei der Dehydrierung tertiärer und vielleicht auch sekundärer Alkohole die Beobachtung macht, daß beim Dehydrieren naturgemäß lediglich Wasserabspaltung eintritt. Wenn nun die Carbinolabspaltung eine allgemeine Erscheinung beim Dehydrieren primärer Alkohole mit Schwefel sein sollte³, so könnte man aus der Bildung des Eudalins aus einem solchen Alkohole schließen, daß die Carbinolgruppe hier das ohnehin bei der Schwefeldehydrierung von Verbindungen des Eudesmoltypus abfallende Kohlenstoffatom bildet, entsprechend dem Formelschema III. Nicht ausgeschlossen ist es, daß auch ein primärer Alkohol mit der Carbinolgruppe im

¹ Es ist allerdings nicht völlig sicher, ob durch Phtalsäureanhydrid bei 90° nicht auch ein evtl. im Öl enthaltener leicht reagierender sekundärer Alkohol mit ausgezogen wurde, der das Eudalin lieferte.

² Helv. 5, 581 (1922).

³ Ruzicka und Balas stellten den gleichen Verlauf bei der Dehydrierung des Dextropimarols mit Schwefel fest; Helv. 7, 876 (1924).

Isopropyl (entsprechend Schema IV) ohne Abspaltung des Carbinolkohlenstoffs mit Schwefel zu Eudalin dehydriert werden könnte.

Das primäre trizyklische Vetivenol $C_{15}H_{24}O$ gab beim Dehydrieren mit Schwefel analog den Erfahrungen bei anderen trizyklischen Sesquiterpenverbindungen¹ keinen Naphtalinkohlenwasserstoff.

Beim nochmaligen Erhitzen des mit Phtalsäureanhydrid bei 90° nicht in Reaktion getretenen Anteils der Sesquiterpenalkohole mit dem gleichen Reagens auf 130° trat keine Umsetzung mehr ein, wodurch die Abwesenheit² von sekundären Alkoholen — wie sie z. B. im Campheröl enthalten sind³ — dokumentiert ist. Die nun zurückbleibenden tertiären Alkohole sind bicyklisch, es ließ sich aber auf Grund der Analyse nicht sicher entscheiden, ob einfach ungesättigte Alkohole $C_{15}H_{26}O$ oder zweifach ungesättigte $C_{15}H_{24}O$ vorliegen. Es könnte sich auch um ein Gemisch solcher handeln, wenn nicht die Analysenwerte durch die Anwesenheit geringer Mengen einer unbekannteren Verunreinigung mitbedingt sind. Beim Erhitzen dieses tertiären Alkoholgemisches mit Ameisensäure fand nur teilweise Wasserabspaltung statt. Dem entstandenen bicyklischen Kohlenwasserstoff kommt die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ oder $C_{15}H_{22}$ zu und er liefert beim Dehydrieren mit Schwefel Cadalin; das gleiche Resultat erhält man beim Behandeln des von Ameisensäure nicht angegriffenen bicyklischen Alkohols $C_{15}H_{24}O$. Es konnte in diesen Fällen keine Spur von Eudalin beobachtet werden. Unter den tertiären Alkoholen des Réunion- und des Java-Vetiveröls, die höchstens ein Drittel der Alkoholfraktion ausmachen, herrscht mindestens ein Vertreter der hydrierten Naphtalinderivate vom Cadinentypus vor.

Die höchstsiedende Fraktion des Java-Öls besteht, wie die von Semmler und Mitarbeitern untersuchten Vetiveröle, großenteils aus vetivensaurem Vetivenol der gleichen Zusammensetzung wie im Réunion-Öle. Das bei der Verseifung entstandene trizyklische Vetivenol hat die Formel $C_{15}H_{24}O$ und die gleichfalls trizyklische Vetivensäure $C_{15}H_{22}O_2$.

¹ Vergleiche Helv. 6, 853 (1923).

² Vergleiche dazu noch Anmerkung 1 auf vorhergehender Seite.

³ Ruzicka und Stoll, Helv. 7, 268 (1924).

Experimenteller Teil.

I. Untersuchung des Vetiveröls von Java.

1 kg des von der Firma Robert et in Grasse bezogenen Öles wurde aus einem Ladenburgkolben fraktioniert destilliert, und zwar die Hauptmenge bei 12 mm Druck und der Rest im Hochvakuum. Dabei wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

1.	110—120° (12 mm)	9 g
2.	120—130° (12 mm)	70 g
3.	130—140° (12 mm)	43 g
4.	140—160° (12 mm)	229 g
5.	160—170° (12 mm)	184 g
6.	170—180° (15 mm)	108 g
7.	150—170° (0,3 mm)	60 g
8.	170—190° (0,3 mm)	28 g
9.	190—250° (0,3 mm)	157 g.

Zusammen sind also fast 890 g überdestilliert und der Rest blieb als zäher, in der Kälte ganz harter Rückstand im Kolben. Das Mengenverhältnis der im Javavetiveröl enthaltenen Sesquiterpenverbindungen läßt sich danach sowie im Zusammenhang mit der folgenden Untersuchung auf etwa 5% Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, 50% Alkohole und 20% vetivensaures Vetivenol schätzen.

Über die Sesquiterpene.

Die Fraktionen 1—3 wurden zur Abtrennung höhersiedender alkoholischer Anteile nochmals für sich und dann dreimal über Natrium destilliert, wonach 56 g eines farblosen, relativ dünnflüssigen Öls erhalten wurden. Nach einem geringfügigen Vorlauf siedet es etwa zur Hälfte zwischen 120—130° und 130—140° (12 mm). Zur Charakterisierung wurden beide Anteile für sich nochmals destilliert und je eine Mittelfraktion genauer untersucht.

a) Fraktion vom Sdp. 126—127° (12 mm).

$$d_4^{15} = 0,9372. \quad n_D^{15} = 1,5143.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \left| \begin{array}{c} \overline{1} \\ \text{ber.} \end{array} \right. = 64,40,$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \left| \begin{array}{c} \overline{2} \\ \text{ber.} \end{array} \right. = 66,14, \quad \text{gef.} = 65,63.$$

0,1445 g Substanz gaben 0,4668 g CO₂ und 0,1479 g H₂O.
 0,1263 g Substanz gaben 0,4082 g CO₂ und 0,1279 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber.: C 88,15 H 11,85%
 Gef.: C 88,10; 88,15 H 11,45; 11,33%.

In dieser Fraktion, die höchstens 0,5% Sauerstoff enthalten könnte, liegt also ein Gemisch bi- und trizyklischer Kohlenwasserstoffe vor, unter denen die ersteren vorherrschen.

b) Fraktion vom Sdp. 132—133° (12 mm).

$d_4^{15} = 0,9339$. $n_D^{15} = 1,5179$.

M_D für C₁₅H₂₄ | $\overline{1}$ ber. = 64,40, gef. = 66,21.
 M_D für C₁₅H₂₄ | $\overline{2}$ ber. = 66,14,

0,1389 g Substanz gaben 0,4475 g CO₂ und 0,1432 g H₂O.
 0,1088 g Substanz gaben 0,3500 g CO₂ und 0,1119 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber.: C 88,15 H 11,85%
 Gef.: C 87,87; 87,74 H 11,52; 11,51%.

Auch diese Fraktion könnte noch etwa 0,5% Sauerstoff enthalten und besteht fast ausschließlich aus bizyklischen Sesquiterpenen. Die etwas hohe Dichte dieser bizyklischen Sesquiterpene ist wohl durch die Beimengung eines sauerstoffhaltigen Körpers bedingt.

Dehydrierung der Sesquiterpene mit Schwefel.

35,6 g der zwischen 120—140° (12 mm) siedenden Sesquiterpenfraktion, die selbst kein Pikrat liefert, wurde mit 16,9 g Schwefel während 15 Stunden im Ölbad von 160° allmählich bis auf 260° erhitzt bis zum Aufhören der anfangs heftigen Schwefelwasserstoffentwicklung. Bei der Destillation des dicken, schwarzen Reaktionsproduktes wurden 20 g eines hellblauen Öls vom Sdp. 120—190° (12 mm) erhalten. Nachdem Versuche zeigten, daß alle Fraktionen ein Pikrat liefern, wurde das gesamte Produkt durch nochmalige sorgfältige Destillation in 5 Fraktionen zerlegt, wobei etwa die Hälfte bei 150—160° (12 mm) sott. Der letztere Anteil gab beim Versetzen mit dem

halben Gewicht Pikrinsäure in alkoholischer Lösung sofort reines Cadalinpikrat, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 115° schmolz. Die Mischprobe der orange gefärbten Nadelchen mit Cadalinpikrat aus Cadinen ergab keine Schmelzpunktsdepression. Auch aus den tiefer siedenden Fraktionen des Dehydrierungsproduktes, die teilweise aus nichtaromatischen Verbindungen bestehen, wurde nur Cadalinpikrat gewonnen. Zur weiteren Erhärtung des Resultates wurde das Pikrat durch Erwärmen mit Natronlauge am Wasserbade zerlegt, das abgeschiedene Öl in tiefsiedendem Petroläther aufgenommen und nach erfolgtem Destillieren, wobei es bei etwa 155° (12 mm) übergeht, mit der berechneten Menge Trinitroresorcin in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Das gewonnene Additionsprodukt erwies sich als identisch mit Cadalinstyphnat (Schmelzpunkt und Mischprobe 138°).

Die höchstsiedenden Anteile des Dehydrierungsproduktes (vom Sdp. 170 — 190° , 12 mm) gaben ein dunkelrotes Pikrat, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol aus Nadelchen vom Smp. 137° besteht und wegen zu geringer Menge nicht genauer untersucht werden konnte. Vermutlich liegt ein schwefelhaltiges Nebenprodukt vor.

Isolierung der primären Sesquiterpenalkohole.

Die bei der Destillation des Vetiveröls erhaltenen Fraktionen 4—7 vom Sdp. 140 — 180° (12 mm) und 150 — 170° (0,3 mm), zusammen 520 g, wurden mit der gleichen Gewichtsmenge fein gepulverten Phtalsäureanhydrids mehrere Stunden am Wasserbade auf etwa 90° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Äther versetzt und vom nicht gelösten überschüssigen Phtalsäureanhydrid abfiltriert. Zur Abtrennung der entstandenen Phtalestersäuren der primären Alkohole von dem nicht in Reaktion getretenen Teile des Öls wurde die ätherische Lösung mit genügend 10%iger Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Ablassen der Natronlauge aus einem Scheidetrichter ist in der ätherischen Lösung das phtalestersäure Natrium noch vollständig enthalten, da es sich in der starken

Natronlauge nur in geringen Spuren löst. Zur Herausholung desselben wurde in die ätherische Lösung in dünnem Strahle Wasser eingegossen und die sich rasch und glatt absetzende, seifige, wäßrige Lösung, die schon die Hauptmenge des phtal-estersauren Natriums enthält, kann sofort abgelassen werden. Bei dieser Operation ist jedes Schütteln und sogar schwaches Umschwenken des Scheidetrichters wegen leicht entstehender, sehr schwer trennbarer Emulsionen tunlichst zu vermeiden. Sind einmal solche Emulsionen durch irgend einen Zufall gebildet worden, so ist es zur raschen Weiterarbeit das zweckmäßigste, durch Zusatz von starker Natronlauge (z.B. 30% iger) die Emulsionsbildung aufzuheben und nach dem Ablassen der Natronlauge das Behandeln mit Wasser von neuem zu beginnen. Das Eingießen von Wasser in dünnem Strahle wird solange fortgesetzt, als dieses noch seifige Beschaffenheit annimmt. Dann kann mit einer neuen Wasserportion zunächst schwach umgeschwenkt und, wenn sich keine Emulsionsbildung bemerkbar macht, darf schließlich kräftig geschüttelt werden. Um die in den vereinigten wäßrigen Lösungen noch wahrscheinlich enthaltenen geringen Mengen mitgerissener neutraler Anteile ganz zu entfernen, wird die wäßrige Lösung in dünnem Strahle in einen anderen Scheidetrichter sehr langsam auf Äther gegossen, wobei wieder jede stärkere Wellenbewegung zu vermeiden ist.

Die wäßrige Lösung¹ wird mit Essigsäure schwach angesäuert, die abgeschiedene ölige Phtalestersäure in Äther aufgenommen und mit überschüssiger 20% iger alkoholischer Kalilauge zur Verseifung 24 Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wird mit Wasser versetzt und der Sesquiterpenalkohol in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt im Vakuum destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen abgetrennt:

1. 156—162° (12 mm) 11 g
2. 162—169° (12 mm) 65 g
3. 169—175° (12 mm) 215 g.

¹ Die Verarbeitung der die neutralen Produkte enthaltenden ätherischen Lösung auf die sekundären und tertiären Alkohole vergleiche unten.

Fraktion 1 (bicyklisches Vetivenol). Wie die weitere Untersuchung zeigte, besteht diese Fraktion hauptsächlich aus dem bicyklischen Sesquiterpenalkohol, der sich nur nach mehrmaliger Destillation und in geringer Menge weitgehend vom höher siedenden trizyklischen Isomeren befreien läßt. Es wurde schließlich eine bei 152—154° (12 mm) siedende Fraktion näher untersucht.

$$d_4^{17} = 0,9851. \quad n_D^{17} = 1,5214.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \text{ } \overline{1} \text{ ber.} = 65,92.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \text{ } \overline{2} \text{ ber.} = 67,65, \text{ gef.} = 68,1.$$

0,1561 g Substanz gaben 0,4676 g CO₂ und 0,1545 g H₂O.

0,1340 g Substanz gaben 0,4008 g CO₂ und 0,1345 g H₂O.

$$\begin{array}{l} C_{15}H_{24}O. \text{ Ber.: C } 81,75 \quad H \text{ } 10,98\%. \\ \text{Gef.: C } 81,70; 81,58 \quad H \text{ } 11,08; 11,24\%. \end{array}$$

Dehydrierung des bicyklischen Vetivenols. 7,4 g des Alkohols vom Sdp. 152—158° (12 mm) wurden mit 3,3 g Schwefel in der üblichen Weise dehydriert. Das hellblau gefärbte Destillat (= 4 g) enthält nur geringe Mengen eines Naphtalinkohlenwasserstoffs. Um denselben möglichst vollständig aus dem Öl herauszuholen, wurde dasselbe mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäurelösung in einer Schale verdunsten gelassen und die abgeschiedenen Kristalle, die nach dem Aufstreichen auf Ton schon dem Aussehen nach aus einem Gemisch eines Pikrats (orangegelbe Nadelchen ohne Glanz) und Pikrinsäure (fast farblose, glänzende Blättchen) bestehen¹, durch Erwärmen mit Natronlauge zerlegt. Das durch Aufnehmen in Petroläther erhaltene Öl (= ca. 0,3 g) wurde mit der berechneten Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung versetzt und das abgeschiedene Pikrat aus Alkohol umkristallisiert. Die bei 91° schmelzenden, hell gelborange gefärbten Nadelchen bestehen nach der Mischprobe aus Eudalinpikrat².

¹ Es muß dabei natürlich vermieden werden, daß die Kristallform zerstört wird; man kann dann auch die kleinsten Mengen eines Pikrats neben ziemlich viel Pikrinsäure erkennen.

² Die zur Orientierung mit den beiden Apo-cadalinen (vergleiche Helv. 5, 710 [1922]) ausgeführten Mischproben gaben starke Depressionen.

Fraktion 2 vom Sdp. 162—169° (12 mm) besteht nach den Konstanten aus einem Gemisch des trizyklischen mit wenig bizyklischem Alkohol:

$$[\alpha]_D = +18,5^\circ. \quad d_4^{18} = 1,0125. \quad n_D^{18} = 1,5229.$$

M_D für $C_{15}H_{24}O$ gef. = 66,43, ber. = siehe oben.

Fraktion 3 vom Sdp. 169—175° (12 mm), die aus fast reinem trizyklischem Alkohol besteht, wurde nochmals destilliert und eine bei 170—172° (12 mm) siedende Zwischenfraktion untersucht:

$$[\alpha]_D = +29,6^\circ. \quad d_4^{18} = 1,0228. \quad n_D^{18} = 1,5255.$$

M_D für $C_{15}H_{24}O$ | $\bar{1}$ ber. = 65,92, gef. = 66,02.

0,1894 g Substanz gaben 0,3877 g CO_2 und 0,1277 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber.: C 81,75 H 10,98%.

Gef.: C 81,71 H 11,01%.

Auch bei der Dehydrierung einer größeren Menge dieser Fraktion mit Schwefel konnte keine Spur eines pikratbildenden Produktes erhalten werden. Es steht dies im Einklang mit früheren Untersuchungen von L. Ruzicka und Fr. Liebl¹, wonach auch aus anderen trizyklischen Sesquiterpenverbindungen bei der Dehydrierung kein Naphtalinkohlenwasserstoff entstand.

Versuche zur Isomerierung des primären trizyklischen Vetivenols.

35 g der bei 160—175° (12 mm) siedenden Anteile der primären Sesquiterpenalkohole werden mit 20 g Schwefelsäure und 200 cm³ Alkohol 1 Stunde am Wasserbade gekocht. Nach dem Versetzen mit zwei Liter Wasser wurde das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge

¹ Helv. 6, 854 (1923).

durchgeschüttelt und das neutrale Produkt im Vakuum destilliert, wobei folgende Fraktionen abgesondert wurden:

1. Sdp. 130—140° (12 mm) 6 g
2. Sdp. 140—160° (12 mm) 6 g
3. Sdp. 160—170° (12 mm) 8 g
4. Sdp. 170—180° (12 mm) 1 g
5. Sdp. 180—200° (12 mm) 3 g
6. Sdp. 160—230° (0,3 mm) 5 g.

Der Rest des Produktes blieb als nicht destillierbarer Rückstand im Kolben. Die Fraktionen 2—5 wurden in der üblichen Weise mit Phtalsäureanhydrid am Wasserbade erhitzt und aus der Phtalestersäure wurde der primäre Alkohol isoliert. Derselbe wurde in etwa 50%iger Ausbeute erhalten und sott unscharf wie auch das Ausgangsmaterial von 156—170° (12 mm) als farbloses Öl, das in seiner Konsistenz merklich dickflüssiger war als vor der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure. Genauer untersucht wurde eine bei nochmaliger Destillation erhaltene Fraktion vom Sdp. 159—163° (12 mm):

$$d_4^{18} = 1,0227. \quad n_D^{18} = 1,5265.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \text{ } \overline{\overline{1}} \text{ ber.} = 65,92, \text{ gef.} = 66,14.$$

0,1183 g Substanz gaben 0,3545 g CO₂ und 0,1173 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber.: C 81,75 H 10,98%.

Gef.: C 81,72 H 11,09%.

Der nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretene Teil wurde keiner weiteren Untersuchung unterzogen.

Bei einem anderen Versuch zur Isomerisierung des Vetivenols wurde das Produkt mit der doppelten der im obigen Versuche angewandten Menge Schwefelsäure einige Stunden erhitzt und sonst gleich aufgearbeitet. Das schwarz-grünlich gefärbte Öl besteht zu etwa 90% aus einem erst oberhalb 220° im Hochvakuum unter Zersetzung destillierenden zähflüssigen Öl, das nicht weiter untersucht wurde und wohl aus höhermolekularen Stoffen besteht.

Gewinnung der tertiären Vetivenole.

Die bei der oben beschriebenen Isolierung der primären Alkohole erhaltenen neutralen Anteile wurden zunächst zur Entfernung des beigemengten Phtalsäureanhydrids mit alkoholischem Kali gekocht und das nach dem Füllen mit Wasser und Aufnehmen in Äther gewonnene Produkt destillierte man im Vakuum. 60 g davon sotten bei 120—140° (12 mm) und bestehen wohl aus Sesquiterpenen, die durch Wasserabspaltung aus tertiären Alkoholen entstanden sind. Die Hauptmenge von etwa 150 g siedet bei 140—180° (12 mm). Um daraus zunächst die primären Alkohole möglichst vollständig zu entfernen, wurde letztere Fraktion nochmals in der schon beschriebenen Weise mit Phtalsäureanhydrid auf 90° erhitzt und aufgearbeitet. Durch Verseifung der Phtalestersäure wurden 19 g eines von 150—175° (12 mm) siedenden Alkoholgemisches erhalten, das man durch Erhitzen mit 5,7 g Schwefel der Dehydrierung unterwarf. Aus dem destillierten Dehydrierungsprodukt wurde ein Pikrat erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 91° schmolz und mit Eudalinpikrat nach der Mischprobe identisch war. Zur weiteren Sicherstellung dieses Ergebnisses wurde das Pikrat durch Erhitzen mit Natronlauge zerlegt und das in Petroläther aufgenommene Öl mit der berechneten Menge Styphninsäure versetzt. Das abgeschiedene Styphnat war nach dem Umkristallisieren aus Alkohol nach Schmelzpunkt und Mischprobe 119° mit Eudalinstyphnat identisch. Beim weiteren fraktionierten Kristallisieren der Mutterlaugen des Pikrats konnten noch geringe Mengen Cadalinpikrat vom Schmelzpunkt und Mischprobe 115° gewonnen werden.

Der oben nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretene Anteil der Fraktion vom Sdp. 140—180° (12 mm) wurde nach mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali und üblicher Aufarbeitung der Destillation bei 12 mm Druck unterzogen. Dabei sotten 20 g von 120—140°, die also wieder einen durch Wasserabspaltung aus tertiären Sesquiterpenalkoholen entstandenen Kohlenwasserstoff vorstellen und der Rest (= ca. 100 g) von 140—180°. Letzteres Öl wurde nun zur Isolierung der vielleicht vorhandenen sekundären Alkohole mit 60 g Phtalsäureanhydrid

mehrere Stunden auf 120—130° erhitzt. Aus der dabei entstandenen Phtalestersäure konnten nur etwa 2 g eines Sesquiterpenalkohols erhalten werden, die nicht weiter untersucht wurden, da es nicht sicher ist, ob es sich dabei nicht nur um einen Rest der primären Alkohole handelt. Der mit Phtalsäureanhydrid nicht in Reaktion getretene Teil des Umsetzungsproduktes bestand zu einem Drittel nach dem Sdp. 120—140° (12 mm) aus Sesquiterpenen, die durch Wasserabspaltung aus den tertiären Alkoholen entstanden sind, und der Rest (= 60 g) aus dem unscharf siedenden (von 140—180°, 12 mm) Öl, das die übrig gebliebenen tertiären Alkohole enthalten könnte. Zwei Fraktionen desselben, die bei nochmaliger Destillation abgetrennt wurden, untersuchte man genauer.

Ein bei 142—147° (12 mm) siedender Anteil bestand der Analyse und den Konstanten nach evtl. aus einem Gemisch von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen und Alkoholen. Es bleibt aber dahingestellt, ob demselben nicht in geringer Menge auch andere Verbindungen beigemischt sein könnten.

$$d_4^{14} = 0,9622. \qquad n_D^{14} = 1,5238.$$

0,1070 g Substanz gaben 0,3323 g CO₂ und 0,1081 g H₂O.

C ₁₅ H ₂₄ .	Ber.:	C 88,15	H 11,85 %.
C ₁₆ H ₂₄ .	Ber.:	C 81,75	H 10,98 %.
	Gef.:	C 84,69	H 11,30 %.

Ein bei 154—158° (12 mm) siedender Anteil besteht der Analyse nach zweifellos aus tertiären Sesquiterpenalkoholen. Da es aber nicht sicher ist, ob der Fraktion nicht geringe Mengen anderer Verbindungen beigemischt sind, bleibt es ungewiß, welche der beiden unten angenommenen Formeln den Sesquiterpenalkoholen hauptsächlich zukommt oder ob diese ein Gemisch von solchen beider Formeln darstellen.

0,1039 g Substanz gaben 0,3092 g CO₂ und 0,1063 g H₂O.
 0,1234 g Substanz gaben 0,3683 g CO₂ und 0,1251 g H₂O.

C ₁₅ H ₂₄ O.	Ber.:	C 81,75	H 10,98 %.
C ₁₅ H ₂₆ O.	Ber.:	C 81,18	H 11,71 %.
	Gef.:	C 81,16	H 11,44 %.
		C 81,42	H 11,35 %.

Wasserabspaltung aus den tertiären Vetivenolen.

Den im vorigen Abschnitt beschriebenen, nicht mit Phtalsäureanhydrid in Reaktion getretenen Anteil des Vetiveröls (= 50 g) vom Sdp. 145—180° (12 mm), der nochmals zur möglichst vollständigen Abtrennung der Kohlenwasserstoffe destilliert wurde, kochte man einige Stunden am Rückflußkühler mit 85%iger Ameisensäure. Nach dem Füllen mit Wasser, Annehmen in Äther und Entfernen der Ameisensäure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung wurde bei 12 mm Druck destilliert. 12 g davon sotten bei 120—140° (a) und der Rest (= 35 g) bei 140—180° (b).

a) Diese Fraktion wurde zweimal über Natrium destilliert und dann ein mittlerer Anteil vom Sdp. 128—132° (12 mm) genauer untersucht.

$$d_4^{14} = 0,9263. \quad n_D^{14} = 1,5198.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \sqrt{2} \text{ ber.} = 66,14, \quad \text{gef.} = 66,85.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{22} \sqrt{3} \text{ ber.} = 65,63, \quad \text{gef.} = 66,24.$$

0,1222 g Substanz gaben 0,3958 g CO₂ und 0,1247 g H₂O.
 0,1395 g Substanz gaben 0,4512 g CO₂ und 0,1407 g H₂O.

C ₁₅ H ₂₄ .	Ber.: C 88,15	H 11,85%.
C ₁₅ H ₂₂ .	Ber.: C 89,03	H 10,97%.
	Gef.: C 88,33, 88,22; H 11,42, 11,29%.	

Der Analyse nach könnte hier wie auch bei den tertiären Sesquiterpenalkoholen ein Gemisch bityklischer Verbindungen mit zwei und drei Doppelbindungen vorliegen.

7,4 g der Kohlenwasserstoffe wurden in der üblichen Weise mit 3,0 g Schwefel dehydriert. Aus dem 2 g betragenden Dehydrierungsprodukt vom Sdp. 140—170° (12 mm) wurde das Pikrat hergestellt, das sich nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol als reines Cadalinpikrat erwies (Schmelzpunkt und Mischprobe 115°). Die Gesamtmenge des gewonnenen Pikrats (= ca. 2 g) wurde mit Natronlauge zerlegt und das in Petroläther aufgenommene Öl ins Styphnat übergeführt. Dieses bestand nach Schmelzpunkt und Mischprobe 138° aus Cadalin-styphnat.

b) Eine nach nochmaligem Destillieren bei 150–155° (12 mm) siedende Fraktion wurde näher untersucht:

$$d_4^{10} = 0,9910. \quad n_D^{10} = 1,5185.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \sqrt{2} \text{ ber.} = 67,65, \text{ gef.} = 67,38.$$

0,1350 g Substanz gaben 0,4048 g CO₂ und 0,1340 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber.: C 81,75 H 10,98%.

Gef.: C 81,77 H 11,10%.

10 g dieses Alkohols wurden mit 2,8 g Schwefel dehydriert und aus dem 3,5 g betragenden destillierten Umsetzungsprodukte (Sdp. 140–170°, 12 mm) das Pikrat hergestellt. Es konnte daraus durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol reines Cadalin-pikrat (Schmelzpunkt und Mischprobe 115°) gewonnen werden. Nach dem Regenerieren des Cadalins mit Natronlauge wurde es weiter ins Styphnat übergeführt, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe 138° mit Cadalin-styphnat identifiziert wurde. Auch aus den tiefsiedenden Anteilen des Dehydrierungsproduktes konnte kein Eudalin isoliert werden.

Untersuchung des vetivensauren Vetivenols.

Die Fraktionen 8 und 9 des Vetiveröls vom Sdp. 170–250° (0,3 mm, = 185 g) wurden durch zwölfstündiges Kochen mit 10%igem alkoholischem Kali verseift und darauf in saure (a) und neutrale (b) Bestandteile getrennt.

a) Von den 125 g des sauren Bestandteils siedet die Hauptmenge neben geringen etwas tiefer und höher siedenden Anteilen bei 200–202° (12 mm) als zähflüssiges Öl und besteht fast vollständig aus der trizyklischen Vetivensäure.

$$d_4^{20} = 1,0748. \quad n_D^{20} = 1,5203.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{22}O_2 \sqrt{1} \text{ ber.} = 66,06, \text{ gef.} = 66,27.$$

0,1196 g Substanz gaben 0,3381 g CO₂ und 0,1001 g H₂O.

0,0841 g Substanz gaben 0,2379 g CO₂ und 0,0711 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₂. Ber.: C 76,86 H 9,46%.

Gef.: C 77,08; 77,14 H 9,37; 9,45%.

Die Säure wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure und der zehnfachen Menge absoluten Alkohols 24 Stunden gekocht. Gut ein Drittel blieb dabei unverestert. Bei der Destillation des Esters siedet die Hauptmenge bei 167—170° (12 mm) und etwa ein Viertel bleibt als nicht destillierbarer Rückstand im Kolben. Das dickflüssige Öl besteht aus dem Äthylester der trizyklischen Vetivensäure.

$$d_4^{15} = 1,0181. \quad n_D^{15} = 1,5012.$$

$$M_D \text{ für } C_{17}H_{26}O_2 \left| \overline{1} \right. \text{ ber.} = 75,29, \text{ gef.} = 75,87.$$

0,1392 g Substanz gaben 0,3979 g CO₂ und 0,1244 g H₂O.

0,1115 g Substanz gaben 0,3191 g CO₂ und 0,1021 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₂. Ber.: C 77,86 H 9,99 %
 Gef.: C 77,94; 78,05 H 10,00 10,20 %.

b) Die 60 g des neutralen Teiles sieden unscharf und wurden in folgende Fraktionen zerlegt:

1. Sdp. 125—140° (12 mm) 12 g
2. Sdp. 140—150° (12 mm) 5 g
3. Sdp. 150—160° (12 mm) 6 g
4. Sdp. 160—170° (12 mm) 26 g
5. Sdp. 170—180° (12 mm) 11 g.

Beim Behandeln mit Phtalsäureanhydrid am Wasserbade wurden über die Phtalestersäure 20 g eines primären Alkohols erhalten und bei nochmaliger Umsetzung des beim ersten Mal nicht in Reaktion getretenen Teils mit Phtalsäureanhydrid wurden nochmals 4 g primären Alkohols erhalten. Die Hauptmenge davon siedet zwischen 150—170° (12 mm). Untersucht wurde eine bei 160—162° siedende Mittelfraktion:

$$d_4^{15} = 1,0186. \quad n_D^{15} = 1,5251.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \left| \overline{1} \right. \text{ ber.} = 65,92, \text{ gef.} = 66,26.$$

0,0893 g Substanz gaben 0,2682 g CO₂ und 0,0900 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber.: C 81,75 H 10,98 %
 Gef.: C 81,93 H 11,27 %.

Der auch beim zweiten Mal mit Phtalsäureanhydrid nicht reagierende Anteil, der wie auch die Ausgangsfraktion sehr unscharf siedet, wurde nicht weiter untersucht.

II. Untersuchung des Vetiveröls von Réunion.

250 g dieses von der Firma Schimmel & Co. bezogenen Öls wurden im Vakuum destilliert und dabei folgende Fraktionen abgetrennt:

1. Sdp. 110—140° (12 mm) 30 g
2. Sdp. 140—160° (12 mm) 101 g
3. Sdp. 160—170° (12 mm) 37 g
4. Sdp. 170—180° (12 mm) 31 g.

Der zähe Destillationsrückstand, der das vetivensaure Vetivenol enthält, wurde nicht untersucht.

Über die Sesquiterpene.

Die bei 110—140° (12 mm) siedende Fraktion 1 zeigt auch nach wiederholtem Destillieren über Natrium einen unscharfen Siedepunkt von 120—140° und enthält neben den Sesquiterpenen noch geringe Mengen sauerstoffhaltiger, mit Natrium schwer reagierender Beimengungen. Die Hauptmenge davon siedet bei 130—135° (12 mm) und zeigt folgende Konstanten:

$$d_4^{15} = 0,9397. \quad n_D^{15} = 1,5191.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24} \left| \begin{array}{l} \text{ber.} \\ \text{gef.} \end{array} \right. = 66,14, \quad \text{gef.} = 65,96.$$

12 g dieses Öls wurden mit 5,7 g Schwefel in der üblichen Weise dehydriert. Vom Dehydrierungsprodukt siedeten 1,2 g bei 130—150° (12 mm) und 3,5 g bei 150—170°. Alle Fraktionen geben reichliche Mengen von Cadalin-pikrat, auch aus den tiefsten Anteilen konnte kein Eudalin-pikrat isoliert werden. Das aus dem Pikrat durch Erwärmen mit Ammoniak regenerierte Öl liefert ein Styphnat, das nach Schmelzpunkt und Mischprobe als Cadalin-styphnat identifiziert werden konnte.

Über die Sesquiterpenalkohole.

Die von 140—180° (12 mm) siedenden Fraktionen 2—4 wurden zusammen mit der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid am Wasserbade erhitzt und nach der üblichen Aufarbeitung aus

der Phtalestersäure etwa 75 g der Alkohole regeneriert. Dieses wohl aus primären Alkoholen bestehende Gemisch wurde bei 12 mm destilliert und in folgende Anteile zerlegt:

- a) Sdp. 150—160° 7 g
- b) Sdp. 160—165° 29 g
- c) Sdp. 165—170° 39 g.

a) Den Konstanten entsprechend liegt hier ein ziemlich reines bizyklisches Produkt vor:

$$d_4^{19} = 0,9805. \quad n_D^{19} = 1,5242.$$

$$M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \left| \overline{2} \right. \text{ ber.} = 67,65, \text{ gef.} = 68,41.$$

Beim Dehydrieren von 7 g des Alkohols mit 3,3 g Schwefel (= zwei Atom) entsteht in geringer Menge Eudalin, das durch sein Pikrat vom Schmelzpunkt und Mischprobe 91° nachgewiesen wurde.

b) Nach der Molekularrefraktion besteht diese Fraktion aus einem Gemisch bizyklischer und trizyklischer Alkohole:

$$d_4^{17} = 1,0106. \quad n_D^{17} = 1,5240.$$

$$M_D \text{ ber. für } C_{15}H_{24}O \left| \overline{1} \right. = 65,92, \quad \text{gef.} = 66,69.$$

$$\text{für } C_{15}H_{24}O \left| \overline{2} \right. = 67,65,$$

$$[\alpha]_D = +21,6.$$

0,1156 g Substanz gaben 0,3458 g CO₂ und 0,1140 g H₂O.

0,1342 g Substanz gaben 0,4009 g CO₂ und 0,1341 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber.: C 81,75 H 10,98%.

Gef.: C 81,58; 81,51 H 11,03; 11,10%.

Auch dieses Produkt wurde mit zwei Atomen Schwefel dehydriert und das Dehydrierungsprodukt durch Destillation bei 12 mm in zwei Anteile zerlegt, einen bei 135—143° und einen bei 143—160° siedenden. Aus dem tiefer siedenden Öle konnte in geringer Menge reines Eudalinpikrat vom Schmelzpunkt und Mischprobe 91° erhalten werden. Die höhere Fraktion liefert beim fraktionierten Kristallisieren des daraus gewonnenen Pikrats als schwerer löslichen Anteil Cadalin-pikrat¹ und aus der Mutter-

¹ Es ist fraglich, ob dieses nicht aus geringen Beimengungen an tertiärem Alkohol gebildet wurde.

lauge davon Eudalin-pikrat, die beide nur in geringer Menge isoliert wurden, aber doch durch die genauen Schmelzpunkte und die Mischproben identifiziert werden konnten. Das aus dem Eudalin-pikrat regenerierte Öl gab mit Trinitroresorcin versetzt reines Eudalin-styphnat (Schmelzpunkt und Mischprobe 119°).

c) Hier liegt ziemlich reines trizyklisches Produkt vor:

$$\begin{aligned}d_4^{17} &= 1,0182. & n_D^{17} &= 1,5250. \\M_D \text{ für } C_{15}H_{24}O \text{ } \overline{\overline{I}} \text{ ber.} &= 65,92 & \text{gef.} &= 66,31. \\ \alpha_D &= +18,2.\end{aligned}$$

Beim Dehydrieren dieser Fraktion mit Schwefel konnte aus dem destillierten Dehydrierungsprodukt kein Prikrat erhalten werden.

Aus dem mit dem Phtalsäureanhydrid nicht in Reaktion getretenen Teil der Alkohole wurden in der gleichen Weise wie beim Javaöl die tertiären Sesquiterpenalkohole isoliert und die von 150—165° (12 mm) siedende Fraktion mit Schwefel dehydriert. Dabei erhielt man gleichfalls nur Cadalin.

Kurze Zusammenfassung.

I. Teil. Konstitution des Eudesmols.

Für diesen in Eucalyptus-Ölen vorkommenden Sesquiterpenalkohol wurde die Formel XI (Seite 13) eines 3-Isopropyl-3-oxy-5-methen-9-methyl-dekalins festgestellt. Die Lage von 14 Kohlenstoffatomen folgt aus der Konstitution des Dehydrierungsprodukts Eudalin (Formel VII, Seite 13). Der Bindungsort 9 der Methylgruppe wird aus Analogiegründen mit der Formel der Eudesmol ähnlich gebauten Selinene (Formeln I und III, Seite 9) angenommen. Die Lage der Doppelbindung beim Eudesmol wird aus der Ozonisation zu einem Ketonalkohol $C_{15}H_{24}O_2$ (Formel XIIa, Seite 17) gefolgert, der ins β -Isopropyl-naphtalin übergeführt werden könnte. Der Bindungsort der Hydroxylgruppe ergibt sich durch Wasserabspaltung aus Dihydro-eudesmol (Formel XXIIIa, Seite 20) zum Dihydro-eudesmen (Formel XXIVa, Seite 20), welcher Kohlenwasserstoff beim Ozonisieren das Keton $C_{15}H_{20}O$ liefert (Formel XXVa, Seite 17).

II. Teil. Ringbildung bei Sesquiterpenen.

Es konnte gezeigt werden, daß aliphatische Sesquiterpenkörper bei der Einwirkung von Säuren ähnliche Ringbildungen eingehen, wie die analogen Terpene. So liefert Nerolidol unter Zwischenbildung des monozyklischen Bisabolens (Formeln IV bis VI, Seite 39), dessen Trichlorhydrat (Formel VIII, Seite 39) mit dem des natürlichen Bisabolens identisch ist, einen bicyklischen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, der sich als ein Hexahydro-cadalin

(Formel XI und XII, Seite 39) erwies, da er beim Dehydrieren Cadalin (Formel X, Seite 39) liefert. Analoge Ringbildungen könnten auch zur Entstehung der zyklischen Sesquiterpenverbindungen in der Natur führen.

III. Teil. Zur Kenntnis des Vetiveröls.

Im Vetiveröle von Java ist die Anwesenheit folgender Sesquiterpenkörper festgestellt:

- a) Ein Hexahydro-cadalin.
- b) Ein trizyklisches Sesquiterpen unbekannter Konstitution.
- c) Ein primärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, der ein Oxymethyl-hexahydro-eudalin vorstellt.
- d) Ein primärer trizyklischer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$ unbekannter Konstitution.
- e) Ein tertiärer bizyklischer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{24}O$, der ein hydriertes Oxy-cadalin darstellt.
- f) Ein Ester der trizyklischen Sesquiterpencarbonsäure $C_{15}H_{22}O_2$ und des primären trizyklischen Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{24}O$, deren Konstitution unbekannt ist.

Das Vetiveröl von Réunion weist, soweit die ausgeführte Untersuchung reicht, die gleichen Bestandteile auf.

Leer - Vide - Empty

Lebenslauf.

Am 17. Mai 1900 wurde ich, Capato Elie, in Alexandrien geboren. Nach Absolvierung der französischen Schule in Alexandrien bestand ich im Frühjahr 1916 die Prüfung für den ersten Teil des französischen Baccalaureats (Sciences-Langues vivantes) und im Frühjahr 1917 den zweiten Teil (Mathématiques spéciales). Von 1917—1919 studierte ich in Paris höhere Mathematik und Physik. Im Wintersemester 1919 bestand ich die Aufnahmeprüfung an der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Im Frühjahr 1923 erwarb ich das Diplom eines Ingenieur-Chemikers.

Vorliegende Arbeit wurde vom Sommersemester 1923 bis Ende Juli 1924 im analytisch-chemischen Laboratorium des hiesigen Instituts ausgeführt.