

0.2180 g Sbst.: 0.5247 g CO<sub>2</sub>, 0.0741 g H<sub>2</sub>O. — 0.2185 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 716 mm).

Ber. C, 65.75, H 3.71, N 5.47.

Gef. » 65.64, » 3.76, » 5.64.

Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure führt zum Benz-*p*-bromanilid. Schmp. 202°.

Schließlich mag noch erwähnt werden, daß die weißen Isomeren bei 6-stündigem Erhitzen mit Benzol, Äther, Chloroform auf 160° nicht verändert, auch nicht gefärbt werden. Andeutungen einer Umkehrbarkeit des Prozesses sind also nicht gefunden worden.

645. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Untersuchungen über die Teresantalsäure C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; ein neuer Norcampher und seine Derivate.

. [Aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1907.)

Die Teresantalsäure, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, findet sich im ostindischen Sandelholzöl, und zwar in sehr geringen Mengen im Vorlauf. In unserer letzten Mitteilung<sup>1)</sup> über diese Säure konnte gezeigt werden, daß sie tricyclisch ist, und daß sie event. in naher Beziehung zum Tricyclen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> bezw. Isocyclen C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> steht; aus der Säure wurde durch Reduktion ihres Esters der ebenfalls tricyclische entsprechende Alkohol, das Teresantalol C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, dargestellt. Außerdem gelang es, in dieser Teresantalsäurereihe einen Ring, wahrscheinlich den Dreiring, aufzusprengen und zu den korrespondierenden Dihydroverbindungen, zur Dihydroteresantalsäure, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, zum Dihydroteresantalol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, usw., zu kommen. Um jedoch einen weiteren Einblick in die Konstitution, wie wir sie annehmen, zu gewinnen, wurden neue Versuche angestellt, über deren Resultate im Folgenden berichtet wird. Diese Versuche sind für die Terpenchemie um so wichtiger, als die Teresantalsäure und ihre Derivate einem Ringtypus angehören, wie er bisher in der Natur nicht festgestellt wurde, auch sonst in der Chemie nicht bearbeitet worden ist. Wir werden sehen, daß auch aus diesem Grunde Reaktionen eintreten, wie sie bisher nicht beobachtet wurden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3101 [1907].

Formiat des  $\pi$ -Norborneols,  $C_{10}H_{16}O_2$  <sup>1)</sup>).

Die Teresantalsäure spaltet, wie bereits von F. Müller<sup>2)</sup> beobachtet wurde, Kohlensäure ab und liefert hierbei einen Kohlenwasserstoff  $C_9H_{14}$ , der  $\alpha$ -Santen genannt wurde. Während jedoch die Teresantalsäure, wie wir nachwiesen, tricyclisch gesättigt ist, ist das  $\alpha$ -Santen, wie später von uns gezeigt werden wird, bicyclisch einfach ungesättigt. Schon aus dieser Tatsache ist zu erkennen, daß bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Teresantalsäure, wobei das  $\alpha$ -Santen  $C_9H_{14}$  entsteht, keine einfache Reaktion stattfindet, sondern daß Ringsprengung und event. Umlagerung statthaben müssen. Um einen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu gewinnen, wurde nunmehr versucht, den zweifellos als Zwischenprodukt entstehenden Ester bezw. Alkohol zu fassen; zu diesem Zwecke schien die Ameisensäure in reinem Zustande das beste Mittel zu sein, da der eine von uns beim Sabinen fand, daß sie besonders befähigt ist, einen Dreiring aufzusprengen. Der Versuch zeigte nun, daß in der Tat auch bei der Teresantalsäure durch Einwirkung von Ameisensäure ein Dreiring aufgesprengt, daß aber außerdem glatt Kohlensäure abgespalten wird. Aber auch dieser Reaktionsverlauf ist kein einfacher, sondern es findet, wie unten gezeigt werden wird, die Bildung von Zwischenprodukten statt bezw. verläuft die Reaktion in einem zweiten Sinne, und zwar unter Lactonbildung (vergl. weiter unten).

10 g Teresantalsäure werden mit 30 ccm konzentrierter, reiner Ameisensäure  $\frac{3}{4}$  Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, alsdann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die wäßrige Lösung ausgeäthert und der Äther wiederholt gut mit Soda durchgeschüttelt. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt das Reaktionsprodukt, das nunmehr im Vakuum fraktioniert destilliert wird. Es ergeben sich zwei Fraktionen, von denen eine jede der Hauptsache nach aus einem einheitlichen Körper besteht, und die sich durch einmalige Destillation bereits trennen lassen, da hinzukommt, daß die zweite Fraktion, sobald das Formiat, das sich in der ersten Fraktion befindet, abdestilliert ist, sofort erstarrt.

Fraktion I. Sdp<sub>9</sub> = 87–94°,  $d_{20} = 1.0092$ ,  $n_D = 1.46559$ , Mol.-Ref. gef. 46.11, ber. für Ester  $C_{10}H_{16}O_2$  45.72,  $\alpha_D = -10^\circ 15'$  (100-mm-Rohr).

0.0971 g Sbst.: 0.2538 g  $CO_2$ , 0.0830 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_2$ . Ber. C 71.29, H 9.50.

Gef. » 71.40, » 9.50.

<sup>1)</sup> Über die Formeln der einzelnen Verbindungen vergl. den Schluß der Abhandlung.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. **238**, 380 [1900].

Aus dieser Analyse ergibt sich, daß aus der Teresantalsäure  $C_{10}H_{14}O_2$  eine Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$  entstanden ist, also scheinbar eine Reduktion stattgefunden hat.

Fraktion II bleibt fest im Kolben zurück und stellt ein Lakton dar (vergl. weiter unten).

$\pi$ -Norborneol,  $C_9H_{16}O$ .

5 g Formiat  $C_{10}H_{16}O_2$  werden mit alkoholischer Kalilauge (6 g KOH in 50 g Alkohol) ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler verseift, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Der entstandene Alkohol läßt sich im Vakuum unzerstört destillieren, wobei er sofort in der Vorlage erstarrt. Sdp.<sub>3</sub> = 87—88°, Schmp. 68—70° (aus Petroläther).

0.1190 g Sbst.: 0.3326 g  $CO_2$ , 0.1230 g  $H_2O$ .

$C_9H_{16}O$ . Ber. C 77.14, H 11.43.

Gef. „ 76.23, „ 11.48.

Dieser Alkohol  $C_9H_{16}O$  wird als  $\pi$ -Norborneol bezeichnet, da er nach unserer Ansicht die Hydroxylgruppe an derselben Stelle enthält wie das Borneol bzw. Isoborneol und eine Methylgruppe am dimethylierten Kohlenstoffatom des Camphers durch Wasserstoff ersetzt ist, indem aus der Carboxylgruppe der Teresantalsäure bei der Einwirkung der Ameisensäure Kohlensäure abgespalten würde; Substitutionen, welche an diesen beiden Dimethylgruppen stattfinden, bezeichnet man als  $\pi$ -Substitution.

Während das Formiat noch optisch-aktiv war, erweist sich der Alkohol bisher als optisch-inaktiv, ebenso das

Acetat des  $\pi$ -Norborneols,  $C_{11}H_{18}O_2$ . 5 g  $\pi$ -Norborneol werden mit 30 g Essigsäureanhydrid und  $\frac{1}{2}$  g Natriumacetat 40 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Es tritt quantitative Veresterung ein: Sdp.<sub>3</sub> = 89—90.5°,  $d_{20} = 0.987$ ,  $n_D = 1.45962$ , Mol.-Ref. gef. 50.47, ber. für Ester  $C_{11}H_{18}O_2 = 50.24$ , Pol.  $\pm 0^\circ$ . Bei der Verseifung dieses Esters erhält man quantitativ das  $\pi$ -Norborneol vom Schmp. 68—70° zurück.

$\pi$ -Norcampher,  $C_9H_{14}O$ .

5 g  $\pi$ -Norborneol werden in 30 g Eisessig gelöst, dazu allmählich eine Auflösung von 3 g Chromsäure in Eisessig gesetzt und das Ganze ca. 25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung dunkelgrün erscheint. Nach erfolgter Oxydation gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser, äthert aus und wäscht den Äther mit Sodälösung. Nach Entfernung des Äthers wird das Keton im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>3</sub> = 75—76°,  $d_{20} = 0.966$ ,  $n_D = 1.46900$ , Mol.-Ref. gef. 39.79, ber. für Keton  $C_9H_{14}O = 39.51$ , Pol.  $\pm 0^\circ$ . Der Campher ist bei gewöhn-

licher Temperatur fest und schmilzt bei ca. 30°, jedoch läßt sich die Höhe des Schmelzpunktes bisher nicht scharf bestimmen.

0.1036 g Sbst.: 0.2938 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 78.26, H 10.15.

Gef. » 77.34, » 10.25.

Um die Konstitution dieses Ketons als  $\pi$ -Norcampher zu stützen, wurde die

Oxymethylenverbindung des  $\pi$ -Norcamphers, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, dargestellt.

In einem Kolben mit 15 g Äther werden 0.75 g Natrium hineingepreßt, darauf 4.5 g Keton hinzugesetzt und das Ganze mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Durch einen Tropftrichter wird zu der gekühlten Mischung die berechnete Menge Isoamylformiat hinzugesetzt, worauf nach einiger Zeit Reaktion eintrat. Man läßt 12 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles Natrium in Lösung gegangen ist. Die alkalische Lösung wird ausgeäthert, darauf mit 25-prozentiger Essigsäure angesäuert, wobei starke Trübung eintritt. Nunmehr wird ausgeäthert; der Äther nimmt die Oxymethylenverbindung auf, die alsdann im Vakuum fraktioniert destilliert wird. Es stellte sich heraus, daß die Oxymethylenverbindung quantitativ entstanden war: Sdp<sub>9</sub> = 110—113°, d<sub>20</sub> = 1.066, n<sub>D</sub> = 1.50045, Mol.-Ref. gef. 45.83, ber. für Oxymethylenverbindung C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>  $\bar{v}$  = 45.34.

0.0676 g Sbst.: 0.1782 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 71.89, » 8.45.

Die Oxymethylenverbindung gibt mit Eisenchloridlösung intensive blauviolette Färbung, ist in Alkali löslich und läßt sich aus der alkalischen Lösung mit Säure in Freiheit setzen.

Aus der Bildung der Oxymethylenverbindung aus dem  $\pi$ -Norcampher ist zu folgern, daß neben der Kohlenoxydgruppe eine CH<sub>2</sub>-Gruppe genau wie im Campher vorhanden ist.

$\pi$ -Norisoborneol, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O.

Reduziert man obiges Keton C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise, so erhält man einen Alkohol vom Sdp<sub>9</sub> = 88°, jedoch tritt hierbei bereits lebhaft Sublimation ein. Der Schmelzpunkt dieses Alkohols liegt nun höher, und zwar bei 91—92°, während das  $\pi$ -Norborneol bei 68—70° schmilzt; der gemischte Schmelzpunkt liegt bei 83°. Dieser neue, wahrscheinlich stereoisomere Alkohol ist vorläufig als  $\pi$ -Norisoborneol bezeichnet worden, indem die Fest-

stellung der Isomerie weiterer Untersuchung vorbehalten bleibt. Vor allen Dingen muß sich zeigen, ob wir es mit einer ähnlichen Stereoisomerie wie zwischen Borneol und Isoborneol zu tun haben. Sollte dies der Fall sein, so würde der aus dem Formiat entstehende Alkohol das eigentliche  $\pi$ -Norisoborneol sein und der durch Reduktion entstandene Alkohol das eigentliche  $\pi$ -Norborneol, jedoch ist absichtlich obige Bezeichnung beibehalten worden, um keine vorgefaßte Meinung in der Konstitution dieser Alkohole auszusprechen.

Lacton  $C_{10}H_{14}O_2$  vom Schmp.  $190^\circ$  aus der Teresantalsäure.

Bei der Behandlung der Teresantalsäure mit Ameisensäure entsteht, wie wir oben erwähnten, ein Rohprodukt, das sich in zwei Fraktionen zerlegen läßt, und zwar hinterbleibt die zweite Fraktion als fester Rückstand, wenn man unter einem Druck von 9 mm alles, was bis ca.  $95^\circ$  übergeht, wegnimmt. Beide Fraktionen entstehen zu ungefähr gleichen Teilen. Schon hieraus folgt, daß die Ameisensäure bei ihrer Einwirkung entweder sich in doppeltem Sinne anlagert oder aber, daß die Anlagerung nur in einem Sinne erfolgt, daß aber das primär entstehende Produkt in zweifachem Sinne zerfallen kann. Wie wir unten zeigen werden, ist letzteres der Fall.

0.1089 g Sbst.: 0.2840 g  $CO_2$ , 0.0628 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{14}O_2$ . Ber. C 72.30, H 8.43.

Gef. » 71.12, » 8.45.

Der zu wenig gefundene Kohlenstoff ergibt sich aus dem Gehalt dieser Substanz an einem Diformiat bzw. an der Formiatcarbonensäure.

Das Glykol  $C_{10}H_{18}O_2$  wurde aus diesem Lacton durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen; Schmp.  $254^\circ$ .

Gleichzeitig entsteht bei dieser Reaktion die zugehörige Oxysäure  $C_{10}H_{16}O_3$  vom Schmp.  $196^\circ$ , von der weiter unten die Rede sein wird. — Das Glykol ergab bei der Destillation mit Wasserdämpfen unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, festes Produkt vom Schmp.  $148^\circ$ , das wahrscheinlich ein Oxyd  $C_{10}H_{16}O$  vorstellt.

Oxysäure  $C_{10}H_{16}O_3$  vom Schmp.  $196^\circ$  aus dem Lacton  $C_{10}H_{14}O_2$  vom Schmp.  $190^\circ$ .

Das soeben beschriebene, bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Teresantalsäure neben dem Formiat erhaltene Lacton vom Schmp.  $190^\circ$  wurde mit verdünnter, alkoholischer Kalilauge aufgespalten;

letztere Aufspaltung wurde analog der von uns früher bei den Fencholenlactonen angegebenen ausgeführt.

4 g festes Lacton vom Schmp. 190° wurden mit 100 g Wasser, 100 g Alkohol und 12 g Kalilauge 18 Stunden hindurch geschüttelt; der Äthylalkohol wurde mit Wasserdämpfen abdestilliert, der Rückstand angesäuert und ausgeäthert. Der Äther nahm eine Säure auf, die den Schmp. 196° zeigte.

0.1072 g Sbst.: 0.2600 g CO<sub>2</sub>, 0.0844 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.22, H 8.70.

Gef. > 66.15, > 8.75.

Titration. 0.1926 g Sbst. verbrauchten 10.8 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge, während eine einbasische Säure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> 10.5 ccm erfordert. Die Säure gibt ein weißes Silbersalz, das in den

Methylester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, mittels Jodmethyl in bekannter Weise umgewandelt wurde: Sdp<sub>9</sub> = 125°, d<sub>20</sub> = 1.098, n<sub>D</sub> = 1.48616, Mol.-Ref. gef. 51.79, ber. für den Ester C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> 51.76.

0.1000 g Sbst.: 0.2460 g CO<sub>2</sub>, 0.081 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 9.09.

Gef. > 67.09, > 9.07.

Hieraus erhellt, daß wir es im Ester mit einer reinen Verbindung zu tun haben und ein Zweifel an der Natur der Oxyssäure sowie an der Natur des Lactons und Glykols nicht vorliegen kann.

Lacton C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 103° aus der Teresantalsäure.

Behandelt man Hydrochlorteresantalsäure mit verdünnter Natronlauge, so erhält man, wie bereits Müller<sup>1)</sup> fand, ein Teresantalsäurelacton C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, also von der gleichen Zusammensetzung wie die Teresantalsäure selbst und wie oben beschriebenes Lacton vom Schmp. 190°. Es gelang uns nun, aus diesem Lacton durch Reduktion ein

Glykol C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> vom Sdp<sub>10</sub> = 160—163° zu erhalten, das bisher nicht erstarrte, ferner bildete sich hierbei eine

Oxyssäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> vom Schmp. 159° aus dem Lacton C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 103°.

Der Ester dieser Säure siedet bei 120—123° unter 9 mm Druck; n<sub>D</sub> = 1.48228, d<sub>20</sub> = 1.089.

Legen wir die von uns für die Teresantalsäure angenommene Formel zugrunde, so müssen wir annehmen, daß bei der Einwirkung der konzentrierten Ameisensäure zunächst Dreiringsprengung eintritt und sich primär eine Formiatcarbonsäure bildet, aus der sich die übrigen Verbindungen in folgender Weise herleiten dürften:

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 238, 376 [1900].



Die Einwirkung der Ameisensäure auf Teresantalsäure, die in fast quantitativer Ausbeute  $\pi$ -Norbornylformiat und Lacton vom Schmp. 190° liefert, läßt, wie an keinem andern Beispiel der organischen Chemie erkannt werden kann, den Reaktionsverlauf der Ameisensäure einerseits auf einen Dreiring, andererseits auf eine an ein quaternäres Kohlenstoffatom gebundene Carboxylgruppe erkennen. Weitere Versuche müssen zeigen, ob die gemachten Annahmen betreffend die Natur der beiden Lactone richtig sind oder nicht; es ist ja nicht von Hause aus von der Hand zu weisen, daß die beiden Lactone chemisch identisch und vielleicht nur stereoisomer sind, jedoch müßten in diesem Falle auch alle Derivate stereoisomer sein, wogegen vorläufig die Tatsache spricht, da eine chemische Identität der Derivate in keinem Falle bisher hat festgestellt werden können.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate. 1. Ameisensäure und verdünnte Schwefelsäure sprengen in der Teresantalsäure ein niedriges Ringsystem, wahrscheinlich einen Dreiring, auf; es entstehen hierbei jedoch verschiedene Derivate: Ameisensäure liefert das Formiat eines neuen Alkohols,  $C_9H_{16}O$ , und ein Lacton vom Schmp. 190°; Schwefelsäure<sup>1)</sup> hingegen gibt unter Kohlensäureabspaltung hauptsächlich Santen,  $C_9H_{14}$ ; über die Konstitution des letzteren wird an anderer Stelle berichtet werden. Salzsäure sprengt zwar auch das niedrige Ringsystem der Teresantalsäure auf, und es entsteht durch Einwirkung von Alkalien auf die hierbei gebildete Hydrochlorteresantalsäure ebenfalls ein Lacton, aber vom Schmp. 103°.

2. Durch Verseifung des Formiats wird ein bisher unbekannter Alkohol erhalten, der sich vom Borneol bzw. Isoborneol nur durch Ersatz einer Methyl-Gruppe am dimethylierten Kohlenstoffatom durch ein Wasserstoffatom unterscheidet.

3. Dieser als  $\pi$ -Norborneol bezeichnete Alkohol  $C_9H_{16}O$  ist ein vollkommenes Analogon zum Borneol, liefert einen  $\pi$ -Norcampher, eine Oxymethylenverbindung usw.; kurzum, es läßt sich von diesem  $\pi$ -Norborneol eine vollständige  $\pi$ -Norcampherchemie ableiten, deren Studium weiter verfolgt wird.

Berlin, Ende Oktober 1907.

---

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 238, 380 [1900].

---