

**666. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile  
ätherischer Öle.**

**(I. Über die Abtrennung des Camphers  $C_{10}H_{16}O$  aus campherhaltigem Fenchon. — II. Über das Santen  $C_9H_{14}$ .)**

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1907.)

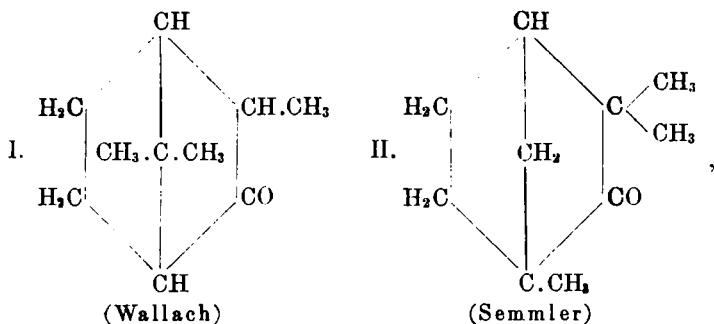
I. Durch die Arbeiten verschiedener Forscher wurde in den letzten 15 Jahren festgestellt, daß bei der großen Ähnlichkeit, die zwischen den beiden Ketonen  $C_{10}H_{16}O$ , Campher und Fenchon, besteht, dennoch sich Reaktionen finden, die diese beiden Moleküle unterscheiden. Beide Moleküle geben ein Oxim und Semicarbazon, jedoch reagiert Campher leichter als Fenchon. Die Oxime beider Ketone geben Nitrile, jedoch dürfte Campheroxim primär nur ein Nitril liefern, und zwar das der  $\alpha$ -Campholensäure, welches sich alsdann in das Nitril der  $\beta$ -Campholensäure umlagern läßt, während Fenchonoxim von Hause aus zwei chemisch verschiedene Nitrile, das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Fencholensäurenitril, gibt. Ganz verschieden verhalten sich Campher und Fenchon dem Natriumamid gegenüber<sup>1)</sup>. Diese wenigen Beispiele mögen hier genügen, um klar Verschiedenheiten in den Reaktionen des Camphers und des Fenchons erkennen zu lassen.

Jedoch genügen alle diese Abweichungen in den Reaktionen dieser beiden Moleküle nicht, um eine Trennung zu ermöglichen, bezw. um reines Fenchon aus einem etwaigen Gemisch mit Campher abtrennen zu lassen. Hinzu kommt, daß die Siedepunkte beider Ketone verhältnismäßig nahe zusammenliegen, so daß eine fraktionierte Destillation nicht zum Ziele führt. Obwohl ferner Campher bedeutend höher schmilzt (ca. 178°) als Fenchon (ca. +6°), so kann dennoch nicht durch fraktionierte Krystallisation sämtlicher Campher aus dem Fenchon entfernt werden, resp. ist dieser Weg zu umständlich und mit zu großen Verlusten an Material verknüpft. Gelegentlich der Aufstellung<sup>2)</sup> meiner neuen Fenchonformel der bis dahin als richtig angenommenen Wallachschen gegenüber mußte mir daran liegen, ein Fenchon zu haben, das vor allen Dingen frei war von Campher, da die Gründe zur Aufstellung der Fenchonformel sich sowohl auf physikalische, wie auf chemische Tatsachen stützten; campherhaltiges Fenchon hätte in seinen

<sup>1)</sup> F. W. Semmler, diese Berichte **39**, 2577 [1906].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **1905**, 103.

Derivaten zu Trugschlüssen führen können. Vergleicht man die beiden Formeln für das Fenchon:



so schien mir Formel I unter anderem absolut unvereinbar zu sein mit der großen Beständigkeit des Fenchons Oxydationsmitteln, z. B. starker Salpetersäure, gegenüber; denn während Campher, der neben der Ketogruppe eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe enthält, sich unter Ringsprengung zur Camphersäure oxydieren läßt, müßte sich Fenchon noch leichter nach Formel I zu einer Methylketosäure aufsprengen lassen. Aber auch durch dieses Oxydationsverfahren läßt sich Campher sehr schwer aus Gemischen mit Fenchon vollständig entfernen, so daß auch dieses Trennungsmittel versagt.

Da nun Fenchon in der Natur häufig von Campher begleitet wird<sup>1)</sup> und sich auch die im Handel vorkommenden Fenchonpräparate häufig durch einen, wenn auch nur geringen, Camphergehalt auszeichnen, so mußte versucht werden, ein bequemerer Trennungsmittel für beide Ketone zu finden. Wallach (l. c.) trennt die Ketone über die Semicarbazone; jedoch ist diese Methode umständlich und kostspielig. Die von mir aufgestellte Formel enthält neben der Ketogruppe kein Wasserstoffatom, das durch die Nähe dieser Gruppe besonders reaktionsfähig gemacht wird, während Formel I zwei derartige Wasserstoffatome enthält. Nach Formel II muß sich das Fenchon ähnlich wie ein Oxyd metallischem Natrium gegenüber verhalten, d. h. das Fenchon darf von Natrium nicht angegriffen werden. Diese Vermutung nun hat sich durch den Versuch vollständig bestätigt. Reines Fenchon läßt sich über Natrium unzersetzt destillieren. Wir haben in diesem Verhalten einen wesentlichen Unterschied zwischen Fenchon und Campher zu konstatieren: im Campher reagiert die der Ketogruppe benachbart

<sup>1)</sup> Vergl. unter anderm Semmler, Die äther. Öle, Bd. III, 542; Wallach, Ann. d. Chem. 353, 209 [1907].

stehende Methylengruppe unter Bildung von Natriumcampher usw. Enthält demnach ein Fenchonpräparat Campher, so läßt sich letzterer durch Destillation über Natrium entfernen; genügt eine einmalige Destillation nicht, so wird dieselbe wiederholt, bis schließlich Natrium ohne Einwirkung bleibt. Von den vielen Versuchsreihen, die in dieser Hinsicht angestellt wurden, seien folgende erwähnt:

Versuch 1. *d*-Fenchon, von Schimmel & Co., Miltitz, bezogen, zeigte:  $\alpha_D = +58^\circ 30'$  (100-mm-Rohr),  $d_{15} = 0.9462$ ,  $n_D = 1.46459$ . Dieses Präparat wurde über Natrium destilliert und am Rückflußkühler ca. 15 Minuten gekocht; 10 g lieferten 9.5 g Fenchon:  $\alpha_D = +58^\circ 45'$  (100-mm-Rohr),  $d_{15} = 0.9444$ ,  $n_D = 1.46409$ . Die Einwirkung war eine sehr geringe gewesen; bei einer zweiten Destillation über Natrium fand keine Einwirkung dieses Metalls mehr statt, auch konnte sonst Campher nicht mehr nachgewiesen werden.

Versuch 2. Das auf diese Weise gereinigte *d*-Fenchon wurde zum Kontrollversuch mit gewöhnlichem *d*-Campher gemischt. 8 g Fenchon und 2 g *d*-Campher (also eine 20-prozentige Lösung) zeigte:  $\alpha_D = +57^\circ 15'$  (100-mm-Rohr),  $d_{15} = 0.94785$ ,  $n_D = 1.46609$ . Campher polarisiert demnach schwächer rechts, zeigt ein höheres Volumgewicht und einen höheren Brechungsexponenten — Erscheinungen, die mit der bisherigen Erfahrung übereinstimmen. Als diese Campherlösung in Fenchon über Natrium zu destillieren versucht wurde, trat beim Schmelzpunkt des Natriums äußerst heftige Reaktion ein. Nach genügender Einwirkung wurde abdestilliert und ein Fenchon gewonnen, das folgende Daten zeigte:  $\alpha_D = +58^\circ 30'$  (100-mm-Rohr),  $d_{15} = 0.944$ ,  $n_D = 1.4646$ . Die Polarisation hat demnach wiederum zugenommen, auch treten die anderen physikalischen Daten des Fenchons wiederum auf.

Versuch 3. *d*-Fenchon wurde mit inaktivem Campher vermischt, um die Unterschiede in der Polarisation mehr hervortreten zu lassen. Es wurde wiederum eine 20-proz. Lösung hergestellt und gefunden:  $\alpha_D = +47^\circ$ . Schon nach einmaliger Destillation über Natrium stieg die Polarisation auf  $\alpha_D = +56^\circ$ ; wurde die Destillation wiederholt, so wurde schließlich Fenchon von der Polarisation des Ausgangsmaterials erhalten. Campher konnte nun nicht mehr nachgewiesen werden. Es ist selbstverständlich, daß bei großem Camphergehalt schließlich Verluste an Fenchon eintreten, da der aus dem Campher stammende Wasserstoff auch Fenchon reduziert.

#### Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Fenchon und Campher zeigen metallischem Natrium gegenüber ein verschiedenes Verhalten; während letzterer beim Destillieren über Natrium schließlich vollständig angegriffen wird, läßt sich Fenchon unzersetzt über Natrium destillieren. Ein Gehalt von Fenchonpräparaten an Campher ist demnach durch wiederholte Destillation über metallischem Natrium zu entfernen.

2. Dieses Verhalten des Fenchons metallischem Natrium gegenüber ist für ein Keton ganz anormal und läßt sich nur erklären durch die eigentümliche Konstitution des Fenchons; es darf der Ketogruppe kein Wasserstoffatom benachbart stehen. Diesen Anforderungen gemäß obige, von mir aufgestellte Formel II.

## II. Über das Santen, $C_9H_{14}$ .

Neben dem Hauptbestandteil »Santalol«, das aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol besteht, und zu ca. 90—95 % im ostindischen Sandelholzöl vorkommt, finden sich im letzteren, besonders in den Vorläufen, Verbindungen, die chemisch das allergrößte Interesse besitzen. Der Hauptsache nach besteht der Vorlauf aus Sesquiterpenen<sup>1)</sup>, die unter anderem ein  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalene enthalten, ferner aus Teresantalsäure<sup>2)</sup>, aus Estern, aus Ketonen und dem Santen<sup>3)</sup>. Von den Santalenen konnte ich nachweisen, daß sie in naher Beziehung zu den Alkoholen, den Santalolen, stehen; letztere erscheinen als Oxydationsprodukte der ersteren. Während also Santalole und Santalene chemisch zusammen gehören und zum Teil einen bis dahin unbekanntem tricyclischen Kern aufweisen bzw. bicyclischer Natur sind, konnte von der Teresantalsäure nachgewiesen werden, daß sie zwar ebenfalls tricyclisch ist, daß aber ihr Kern nichts gemein hat mit dem tricyclischen System der Santalole bzw. Santalene. Letztere stehen wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Naphthalinen, während die Teresantalsäure zum Cyclen bzw. Isocyclen, also zur Campherreihe, Beziehungen hat.

Aus dem Grunde des Vorkommens der tricyclischen Systeme und der sich aus diesen ableitenden bicyclischen Verbindungen in dem Vorlauf des ostindischen Sandelholzöls haben alle Verbindungen, die in diesem Vorlauf vorhanden sind, das allergrößte Interesse; erst das Studium aller dieser Verbindungen konnte erhoffen lassen, daß Licht fällt auf die Konstitution dieser wegen ihrer Veränderlichkeit so schwierig zu behandelnden Verbindungen, die vielfach zu den Sesquiterpenen gehören. Das Santen,  $C_9H_{14}$ , wurde von Müller<sup>4)</sup> im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöls aufgefunden und durch fraktionierte Destillation abgetrennt; Müller fand Sdp. 139—140°,  $d_{15} = 0.8710$ , stellte ein blaues Santennitrosochlorid vom Schmp. 108° dar, das nach kurzer Zeit in eine weiße Modifikation übergeht; letztere kann wieder-

<sup>1)</sup> Semmler, diese Berichte **40**, 3321 [1907].

<sup>2)</sup> Semmler und Bartelt, diese Berichte **40**, 3101, 4465 [1907].

<sup>3)</sup> Über Literatur vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. III, 244 [1906].

<sup>4)</sup> Archiv d. Pharm. **238**, 366 [1900].

um durch Erhitzen auf  $90^{\circ}$  in die blaue zurück verwandelt werden. Ferner stellte Müller ein Santenchlorhydrat,  $C_9H_{14}.HCl$ , vom Schmp.  $80^{\circ}$  und ein Santentribromid,  $C_9H_7Br_3$ , vom Schmp.  $62-63^{\circ}$  dar. Angaben über die Konstitution des Santens sind bisher nicht gemacht worden, da es nicht gelang, durch Oxydation usw. einen Einblick in dieselbe zu erhalten.

Durch das Auftreten der blauen Nitrosochloridverbindung drängte sich mir die Vermutung auf<sup>1)</sup>, daß die doppelte Bindung eine tertiär-tertiäre sei, ferner schien mir die feste Chlorwasserstoffverbindung für die Zugehörigkeit des Santens zur Campher- oder Fenchonreihe zu sprechen. Die optisch-inaktive Natur des Santens gab ebenfalls einen Fingerzeig für die Konstitution, zumal da das inaktive Santen aus der optisch-aktiven Teresantalsäure zu erhalten ist; Müller trennt dieses künstliche Santen als  $\alpha$ -Santen von dem natürlich vorkommenden Santen, jedoch betont Müller schon die Wahrscheinlichkeit der Identität. Zog ich das ganze chemische Verhalten des Santens in Betracht, so wurde ich zu der weiter unten angegebenen Formel (vergl. daselbst auch die Formeln der Derivate) geführt, die sich in der Folgezeit bisher mit allen Tatsachen in Übereinstimmung stehend gezeigt hat.

Zur Untersuchung des Santens diente mir ein Präparat, das durch sorgfältige Fraktionierung usw. aus dem Vorlauf des ostindischen Sandelholzöls gewonnen und mir in liebenswürdiger Weise von der Firma Heine & Co., Leipzig, und Hrn. v. Soden zur Verfügung gestellt wurde.

Dieses Santen, nochmals über Natrium destilliert, zeigte:  $Sdp_9 = 31-33^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.863$ ,  $n_D = 1.46658$ ,  $Pol. \mp 0^{\circ}$ , M.-R. gef. 39.2, ber. für  $C_9H_{14}$ ,  $f^m = 38.9$ . Schon hieraus geht hervor, daß meine Vermutung, daß im Santen ein einfach ungesättigter, bicyclischer Kohlenwasserstoff vorliege, berechtigt war. Um jedoch die doppelte Bindung chemisch exakt nachzuweisen, wurde mit Kaliumpermanganat und mit Ozon oxydiert. Beide Oxydationen, namentlich die letztere, führten glatt zum

#### Diketon $C_9H_{14}O_2$ .

4 g des Kohlenwasserstoffs  $C_9H_{14}$  wurden in Benzol gelöst und bei Gegenwart von Wasser ein starker Strom von Ozon hindurchgeleitet. Nach ca. 4 Stunden wurde das erhaltene ozonisierte Produkt mit Wasserdämpfen zersetzt, wobei mit letzteren nichts überdestillierte und die zurückbleibende wäßrige Lösung wasserklar wurde. Das Oxydationsprodukt mußte sich demnach in Wasser lösen; aus diesem

<sup>1)</sup> Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. III, 14.

Grunde wurde die wäßrige Lösung des Rückstandes unter Aussalzen ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren in quantitativer Ausbeute das Diketon: Sdp<sub>9</sub>. = 124—127°, d<sub>20</sub> = 1.024, n<sub>D</sub> = 1.46658, M.-R. gef. 41.66, ber. für Diketon C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> = 41.80.

0.1216 g Sbst.: 0.3078 g CO<sub>2</sub>, 0.0994 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.01, H 9.00.

Gef. » 69.03, » 9.08.

Daß in der Tat ein Diketon C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> vorliegt, wurde bestätigt durch das

Dioxim des Diketon: C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. 3 g Diketon werden in Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von überschüssigem Hydroxylamin usw. hinzugesetzt und 24 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Beim Eingießen in Wasser erstarrte das Reaktionsprodukt; es wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 129°.

0.1645 g Sbst.: 21.9 cem N (21.0°, 760 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 15.22. Gef. N 15.08.

Disemicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>(:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, wurde in der üblichen Weise dargestellt und zeigte Schmp. 216°.

#### Ketosäure C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>.

Die durch Ozon erhaltene indifferente Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> konnte eins von den beiden Sauerstoffatomen in Keto- oder Aldehydform enthalten, da das zweite Sauerstoffatom sicher einer Carbonyl-Gruppe angehören mußte, weil ferner das Oxydationsprodukt C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> noch dieselbe Kohlenstoffanzahl aufwies wie der Kohlenwasserstoff C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>. Um diese Frage zu entscheiden, ob ein Ketoaldehyd oder Diketon vorliegt, wurde mit alkalischer Bromlösung oxydiert.

6 g der Verbindung C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> werden nach Lösen in ca. 150 g Wasser mit 15 g Natronlauge in 280 g Wasser und 20.1 g Brom 1/2 Stunde stehen gelassen, wobei sofort starke Bromoform-Abscheidung eintritt; die Flüssigkeit wurde alkalisch ausgeäthert, um Bromoform und unverändertes Diketon zu entfernen. Zur Gewinnung der bei der Oxydation entstandenen Säuren wurde unter Zusatz von schwefliger Säure mit Schwefelsäure angesäuert und unter Aussalzen ausgeäthert. Das Säure-Rohprodukt zeigt den Sdp<sub>9</sub>. = 175—205°.

Das Semicarbazon dieser Ketosäure, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>:N.NH.CO.NH<sub>2</sub>, scheidet sich nach 1-tägigem Stehen der Reagenzien ab; es wurde abfiltriert und mit verdünntem Alkohol gewaschen, dann auf Ton getrocknet. Schmp. 168°.

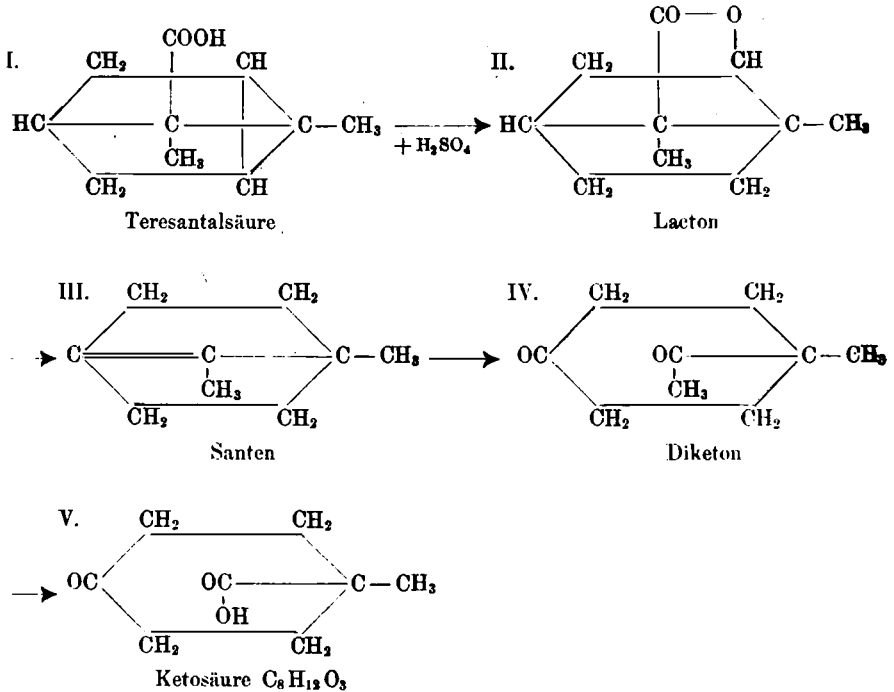
0.1018 g Sbst.: 17.4 cem N (18.5°, 758 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 19.62. Gef. N 19.54.

Hieraus erhellt, daß bei der Oxydation des Santens, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>, mit Ozon in quantitativer Ausbeute ein Diketon entsteht, und zwar ein

Monomethyldiketon, das die zweite Ketogruppe im Ringe enthalten muß. Hieraus folgt aber ferner, daß das Kohlenstoffatom, welches die Ringketogruppe trägt, an zwei Ringen im Santen beteiligt sein muß.

Halten wir diese Ergebnisse zusammen mit der Darstellung des Santens aus der Teresantsäure, so haben wir wahrscheinlich folgende Übergänge anzunehmen:



Wir müssen demnach annehmen, daß an die Teresantsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser angelagert wird, gleichzeitig Lactonbildung auftritt, und daß dieses Lacton unter Kohlen säureabspaltung bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure zersetzt wird, wobei natürlich das eine Wasserstoffatom wandern muß, wie es in analogen Fällen häufig beobachtet wurde.

Mit dieser Konstitutionsauffassung des Santens steht die Bildung des blauen Nitroschlorids im Einklang, ebenso die Bildung eines festen Hydrochlorids, da wir in der Campherreihe sind. Das erhaltene Diketon ist ein außerordentlich reaktionsfähiger Körper; über seine weiteren Abwandlungsprodukte wird später berichtet werden.

**Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.** 1. Das sich im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles findende Santen,  $C_9H_{14}$ , ist ein bicyclischer, einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff, der in naher Beziehung zur Campherreihe steht. Seine Bildung aus der tricyclischen Teresantalsäure,  $C_{10}H_{14}O_2$ , muß unter Ringsprengung statthaben, ist aber kein einfacher Prozeß, sondern verläuft, wie oben gezeigt wurde, in verschiedenen Phasen.

2. Von den Verbindungen im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles stehen demnach im genetischen und chemischen Zusammenhang die tricyclischen und bicyclischen Santalole,  $C_{15}H_{24}O$ , und Sesquiterpene,  $C_{15}H_{24}$ ; die zweite Reihe bilden die tricyclische Teresantalsäure,  $C_{10}H_{14}O_2$ , und das bicyclische Santen,  $C_9H_{14}$ .

Berlin, Anfang November 1907.

### 667. C. Paal und Gustav Kühn: Über Pyridazin-Synthesen, V. Diphenylpyridazin-derivate.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in (Gemeinschaft mit E. Dencks<sup>1)</sup>, J. Ueber<sup>2)</sup> und C. Koch<sup>3)</sup> das Verhalten des Hydrazinhydrats gegen  $\gamma$ -Diketone und  $\gamma$ -Diketonester untersucht. Wie schon Th. Curtius<sup>4)</sup> gefunden hatte, reagiert Diacetbernsteinstester mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unter Bildung von Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbon säureester, während in essigsaurer Lösung nach Bülow<sup>5)</sup> der isomere *N*-Amino-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester entsteht.

Auch der Monocarbon säureester des Acetylacetons (Acetyl-acetessigester, Diaceto-propionsäureester) zeigte nach Versuchen, welche G. Korschun<sup>6)</sup> im hiesigen Institut ausgeführt hatte, ein ähnliches Verhalten.

Diese Reaktionen sind jedoch keineswegs allgemeiner Natur, wie unsere nachstehend zu beschreibenden Versuche über das Verhalten des Hydrazinhydrats gegen Phenacyl-benzoyl-essigester (Diphenacyl-carbon säureester) ergeben haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 491 [1903].      <sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 497 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 2538 [1903]; **37**, 4382 [1904].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 519.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **35**, 4311 [1902].      <sup>6)</sup> Diese Berichte **37**, 2183 [1904].