

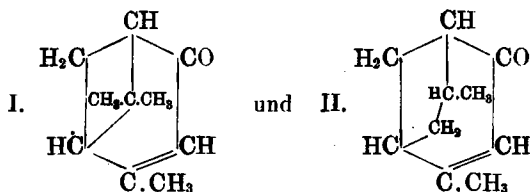
ändert zurückgewonnen. Es blieb dabei nur ein ziemlich geringer harziger Rückstand ungelöst, aus dem sich durch Digestion mit wäßrigem Ammoniak etwas *o*-Nitrophenyl-glycin mit den von Plöchl¹⁾ angegebenen Eigenschaften isolieren ließ.

730. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Aufklärung der Konstitution des Umbellulons, C₁₀H₁₄O.)

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

(Eingegangen am 11. November 1907.)

Im Anschluß an die Versuche, die die Synthese des bicyclischen neuen Systems Bicyclo-[2.2.2]-octan²⁾ herbeigeführt hatten, mußte daran liegen, nach derartigen Verbindungen unter den Bestandteilen ätherischer Öle Umschau zu halten; das Wesentliche in der Konstitution des neuen bicyclischen Systems ist eine Brücke mit zwei Kohlenstoffatomen. Nun hat Tutin³⁾ für das Umbellulon, C₁₀H₁₄O, folgende beiden Formeln in Betracht gezogen:



Tutin gibt der Formel II aus verschiedenen Gründen den Vorzug, zumal da bei der Oxydation keine Derivate des Pinens entstehen, wie sie Formel I erfordern müßte. Power und Lees⁴⁾, bezw. Lees⁵⁾ hatten kurz vorher besonders die Einwirkung des Broms auf Umbellulon und die Derivate des hierbei entstehenden Umbellulondibromids studiert. Nach Formel II findet sich im Umbellulon eine Brücke von zwei Kohlenstoffatomen. Da nun gerade das Bicyclo-[2.2.2]-octanon ebenfalls eine Brücke von zwei Kohlenstoffatomen enthält, sich aber besonders durch ein hohes Volumgewicht auszeichnet, so verglich ich das Umbellulon und seine Derivate in dieser Beziehung mit genanntem Octanon. Der Zu-

¹⁾ Diese Berichte **19**, 7 [1886].

²⁾ F. W. Semmler und K. Bartelt, diese Berichte **40**, 4844 [1907].

³⁾ Proceed. **22**, 195; Chem. Soc. **89**, 1104; Proceed. **23**, 28; Chem. Soc. **91**, 271.

⁴⁾ Proceed. **20**, 88.

⁵⁾ Proceed. **20**, 88; Soc. **85**, 629.

vorkommenheit des Hrn. Power verdanke ich das ätherische Öl von *Umbellularia californica* Nutt., aus dem durch fraktionierte Destillation das Umbellulon abgeschieden werden kann.

Die angestellten Versuche zeigten mir bald, daß die physikalischen Daten des Umbellulons und des Octanons weit aus einander lagen: entweder mußte danach dem Umbellulon eine andere Formel zukommen oder die Konstitution des bicyclischen Octanons eine andere sein. Wie weiter unten gezeigt werden wird, gelang es alsbald, diesen Schluß durch chemische Versuche exakt zu beweisen: es stellte sich heraus, daß das Umbellulon gar keine Brücke von zwei Kohlenstoffatomen besitzt, sondern daß es vielmehr zu dem bicyclischen System des Tanacetons gehört. Dieses bicyclische System zeichnet sich nach der von mir angenommenen Formel durch ein sehr geringes Volumgewicht aus: wir haben im Umbellulon eine vollkommen dem Tanaceton parallel gehende Reihe, in der sich ebenfalls ein Dreiring befindet, nur steht die Ketogruppe in der Menthonstellung, während sie im Tanaceton sich in der Carvonstellung befindet, außerdem hat das Umbellulon, $C_{10}H_{14}O$, benachbart der Ketogruppe eine doppelte Bindung, während das Tanaceton, $C_{10}H_{14}O$, vollständig gesättigt ist, so daß ein Dihydro-umbellulon als ein Tanaceton der Menthonreihe erscheint.

Von älteren Arbeiten über das Umbellulon sei erwähnt, daß sich mit dem *Umbellulariaöl* Heany¹⁾ im Jahre 1875 beschäftigte. Schon Heany betonte, daß in dem *Umbellulariaöl*, das eingeatmet stark zu Tränen reizt, ein sauerstoffhaltiger Bestandteil vorhanden sei, den er »Oreodaphnol« nennt, dessen Siedepunkt bei 210° liege und dessen Volumgewicht 0.960 betrage. — Jedoch erst Stillman²⁾ untersucht im Jahre 1880 das *Umbellulariaöl* etwas näher. Durch fraktionierte Destillation erhält er einen um $215\text{--}216^{\circ}$ siedenden Bestandteil, den er »Umbellol« nennt; dieses ist »von angenehmem Geruche, der aber auch furchtbar beim zu starken Einatmen zu Tränen reizte und Kopfweh erzeugte«. Seinen Analysen nach spricht Stillman das Umbellol als $C_8H_{12}O$ an. — Erst die oben erwähnten Arbeiten von Power und Lees einerseits und von Tutin andererseits erbringen in jüngster Zeit die richtige Molekularformel für diesen interessanten sauerstoffhaltigen Hauptbestandteil des *Umbellulariaöls*; sie nennen letzteren Umbellulon, finden ihn zu $C_{10}H_{14}O$ zusammengesetzt, sprechen das Umbellulon als Keton an, das der Ketogruppe benachbart eine doppelte Bindung enthalte, und stellen zahlreiche Derivate dar, die sie einer-

¹⁾ Amer. Journ. Pharm. 47, 105 [1875]; Pharm. Journ. [3] 5, 791 [1875].

²⁾ Diese Berichte 13, 629 [1880].

seits durch die Einwirkung von Brom erhalten, andererseits durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat. Über alle diese Derivate vergleiche man die Originalarbeiten; sie können an dieser Stelle nur insoweit Erwähnung finden, als sie in Beziehung zu meiner neuen Konstitutionsformel gebracht werden sollen.

Eigene Untersuchungen.

Es sei vorausgeschickt, daß mir nur 100 g Rohöl von *Umbellularia californica* zur Verfügung standen, so daß sehr sparsam mit dem Material umgegangen werden mußte, namentlich aber die physikalischen Daten durch wiederholtes Reinigen der Substanzen in Zukunft von neuem bestimmt werden sollen; vor allem wird die Dispersion des Umbellulons und seiner Derivate, die eine außerordentlich starke ist, besonders studiert werden müssen.

Umbellulon, $C_{10}H_{14}O^1$.

Durch fraktionierte Destillation im Vakuum wurde das Keton abgetrennt und zeigte: $Sdp_{10} = 93-98^\circ$, $d_{20} = 0.958$, $n_D = 1.4895$, $\alpha_D = -31^\circ 30'$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 45.19, ber. für Keton $C_{10}H_{14}O^1 = 43.72$. Wir erkennen hieraus ein starkes Inkrement, das seine Erklärung findet einerseits in dem Inkrement des Tanacetontypus, das im vorliegenden Falle andererseits vermehrt wird durch das Inkrement, das hervorgerufen wird durch die doppelte Bindung, die der Ketogruppe benachbart steht.

Dihydro-umbellulol, $C_{10}H_{16}O$.

10 g Umbellulon wurden mit 15 g Natrium in bekannter Weise reduziert; das dabei erhaltene Produkt wurde einer nochmaligen Reduktion unterworfen und zeigte nunmehr folgende Daten: $Sdp_{10} = 91-93^\circ$, $d_{20} = 0.931$, $n_D = 1.47348$, $\alpha_D = -27^\circ 30'$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 46.48, ber. für Alkohol $C_{10}H_{16}O$ 45.45.

0.1068 g Sbst.: 0.8080 g CO_2 , 0.1078 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. > 77.37, > 11.22.

β -Dihydro-umbellulon, $C_{10}H_{16}O$.

6.5 g Dihydroumbellulol wurden mit 3.5 g Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert; das erhaltene Keton zeigte: $Sdp_{10} = 83-87^\circ$, $d_{20} = 0.928$, $n_D = 1.45862$, $\alpha_D = -30^\circ 30'$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 44.72, ber. für Keton $C_{10}H_{16}O$ 44.20.

0.0897 g Sbst.: 0.2600 g CO_2 , 0.0879 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.52.

Gef. > 79.05, > 10.89.

¹⁾ Formeln vergl. am Schluß der Abhandlung (S. 5022).

Das Semicarbazon dieses Ketons, $C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, zeigt den Schmp. 150° und läßt sich aus wenig Methylalkohol umkristallisieren; es deckt sich mit dem Semicarbazon des β -Dihydroumbellons von Tutin.

Oxymethylenverbindung des Ketons, $C_{10}H_{14}O:CH.OH$.

Um zu beweisen, daß die Ketogruppe benachbart einer CH_2 -Gruppe steht, wurde versucht, eine Oxymethylen- und Benzylidenverbindung darzustellen. Beide Versuche ergaben positive Resultate.

4 g Keton $C_{10}H_{16}O$ werden in 20 g trockenem Äther gelöst und 0.7 g Natrium in diese Lösung hineingepreßt, worauf sofort auf 0° abgekühlt wird. Hierzu läßt man 3.5 g Isoamylformiat langsam unter Kühlung hinzufießen. Nach 12-stündigem Stehen wird in Eiswasser gegossen und ausgeäthert; nach dem Ansäuern der wäßrigen Lösung mit verdünnter Essigsäure wird die Oxymethylenverbindung mit Äther ausgeschüttelt: $Sdp_{10} = 105-107^\circ$, $d_{18} = 1.001$, $n_D = 1.49097$, Mol.-Ref. gef. 52.13, ber. für Oxymethylenverbindung $C_{11}H_{16}O_2$ $\left[\frac{1}{4} = 49.84 \right]$. Wir erkennen demnach ein ganz enormes Inkrement, das einmal durch das Inkrement des Tanacetontypus, ferner durch die der Ketogruppe benachbart stehende doppelte Bindung, sowie wahrscheinlich drittens durch die an den Kern gebundene doppelte Bindung (vergl. Sabinen) hervorgerufen wird.

0.0939 g Sbst.: 0.2510 g CO_2 , 0.0802 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.90.
Gef. » 72.90, » 9.49.

Die Oxydation der Oxymethylenverbindung mit Kaliumpermanganat führte zur Homotanacetondicarbonensäure, $C_{10}H_{16}O_4$, vom Schmp. 146° (vergl. weiter unten). Mit $FeCl_3$ tritt die bekannte violettrote Farbreaktion der Oxymethylenverbindungen ein.

Benzylidenverbindung des Ketons, $C_{10}H_{14}O:CHC_6H_5$.

6 g Keton werden mit 4.13 g Benzaldehyd versetzt, in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst und auf 0° abgekühlt; hierzu wird eine Lösung von 0.9 g Natrium in ca. 15 g absolutem Alkohol langsam unter Umschütteln hinzugesetzt. Nach 12 Stunden wird in Wasser gegossen und ausgeäthert: $Sdp_s = 185-188^\circ$, $d_{20} = 1.030$, $n_D = 1.574$, Mol.-Ref. gef. 76.89, ber. für Benzylidenverbindung $C_{17}H_{20}O$ $\left[\frac{1}{4} = 72.65 \right]$; also auch hier wiederum ein ganz enormes Inkrement, das durch Anhäufung der doppelten Bindungen usw. wie oben hervorgerufen sein dürfte. Die Benzylidenverbindung erstarrt alsbald in feinen Blättchen vom Schmp. $81-82^\circ$ (nicht umkristallisiert).

0.0743 g Sbst.: 0.2306 g CO_2 , 0.0578 g H_2O .

$C_{17}H_{20}O$. Ber. C 85.00, H 8.33.
Gef. » 84.64, » 8.64.

d-, *l*- und *i*-Homotanacetone-dicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$.

5 g Benzylidenverbindung werden in Acetonlösung unter Zusatz von etwas Wasser mit gepulvertem Kaliumpermanganat (4 Atome O) oxydiert. Das Aceton wird abgedampft, der Rückstand ausgeäthert, wobei nur geringe Mengen vom Äther aufgenommen werden. Die alkalische Oxydationsflüssigkeit wurde alsdann angesäuert und ausgeäthert. Die nach dem Absieden des Äthers zurückbleibende Säure erstarrte sofort und bestand, wie gezeigt werden wird, aus einem Gemisch von Benzoesäure und Homotanacetondicarbonsäure. Außerordentliche Schwierigkeiten hat es bereitet, diese beiden Säuren zu trennen; erst folgender Weg führte zum Ziel. Das Säuregemisch wurde in Methylalkohol gelöst und mit Salzsäure verestert; bei diesem Verfahren zeigte es sich, daß die Benzoesäure quantitativ verestert wurde, während die Homotanacetondicarbonsäure nur geringe Mengen des neutralen Esters bildete, hauptsächlich jedoch nur der saure Ester entstanden war. Man gießt demnach zur Trennung der veresterten Produkte in Wasser und äthert aus; der Äther wird alsdann mit Sodalösung ausgeschüttelt. Hierbei bleiben der Benzoesäuremethylester und der neutrale Homotanacetondicarbonsäuremethylester in der ätherischen Lösung, während in die Sodalösung der saure Ester der Homotanacetondicarbonsäure überging.

Der neutrale Ester der Homotanacetondicarbonsäure, $C_8H_{14}(COOCH_3)_2$, zeigt: Sdp₁₀. = 148—153°.

Ein saurer Ester der Homotanacetondicarbonsäure, $C_8H_{14}(COOH)(COOCH_3)$, wird aus der alkalischen, wäßrigen Lösung in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Der abgesiedete Äther hinterließ den sauren Ester als zähflüssiges Öl, das nunmehr mit alkoholischer Kalilösung verseift wurde.

Die freie Homotanacetondicarbonsäure, $C_8H_{14}(COOH)_2$, wird nach dem Abdampfen des Alkohols aus der Verseifungsflüssigkeit durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt die freie Säure mit folgenden Eigenschaften: Schmp. 146—147° (aus Wasser); eine ca. 20-prozentige Lösung der Säure in Methylalkohol dreht den polarisierten Lichtstrahl 2°30' nach rechts (100-mm-Rohr).

0.1201 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0874 g H₂O.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 60.00, H 8.00.

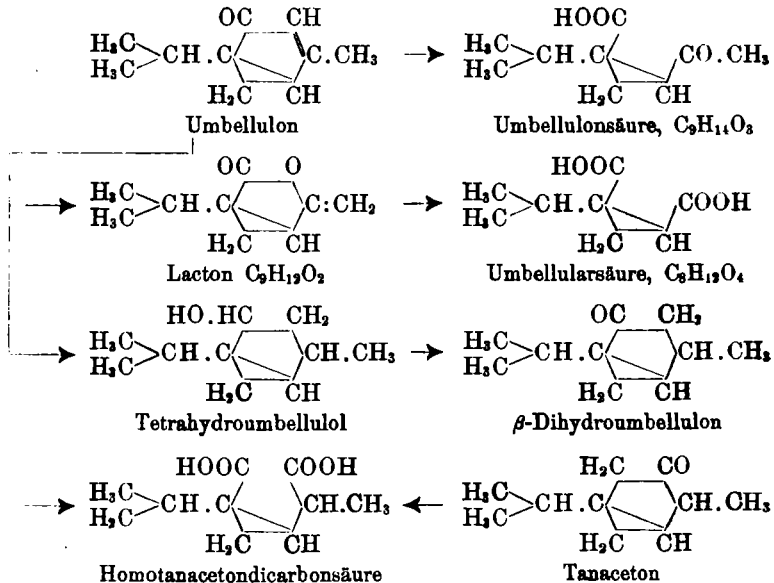
Gef. » 59.81, » 8.06.

Über die Homotanacetondicarbonsäure vergl. Semmler, diese Berichte **36**, 4367 [1903].

Die Säure wurde zum Vergleich nochmals hergestellt aus *d*-Tanacetone; sie zeigte den Schmp. 146—147° und drehte nach links. Als

der kombinierte Schmelzpunkt genommen wurde, sinterte bei 146° die Substanz etwas zusammen, erstarrte aber sofort wieder, um alsdann wieder bei 179° glatt zu schmelzen. *d*-Homotanacetondicarbonsäure aus *l*- β -Dihydroumbellulon wurde mit der gleichen Menge *l*-Homotanacetondicarbonsäure aus *d*-Tanaceton in heißem Wasser gelöst. Während die optisch aktiven Modifikationen in gleichen drusenförmigen Krystallen krystallisierten, kam nunmehr die *i*-Modifikation in derben Nadeln heraus, die sofort den Schmp. 179° zeigten. Es ist interessant, daß das *l*-Keton die *d*-Säure liefert, während aus dem *d*-Keton die *l*-Säure entsteht.

Aus der Überführung des Benzyliden- β -dihydroumbellulons in Benzoesäure und Homotanacetondicarbonsäure folgt der eindeutige Schluß, daß in dem Dihydroumbellulon dieselbe Anordnung der Kohlenstoffatome vorhanden sein muß wie im Tanaceton. Nur muß die Ketogruppe in beiden Ketonen verschieden stehen. Da sie nun im Tanaceton in der Carvonstellung steht, so muß sie sich im β -Dihydroumbellulon in der Menthonstellung befinden. Mit dieser Auffassung decken sich nun die gewonnenen Resultate, und sämtliche Reaktionen stehen mit ihr im Einklang. Die einzelnen Übergänge gestalten sich folgendermaßen:



Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Bereits die physikalischen Daten, besonders das Volumgewicht, des β -Dihydroumbellulons, sprechen dafür, daß wir es nicht mit einem

bicyclischen Derivat zu tun haben können, das zur Pinen- oder Campher- oder Bicyclooctanon-reihe gehört.

2. Durch Aboxydation des *l*-Benzyliden- β -dihydroumbellulons entsteht die *d*-Homotanacetondicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O_4$, vom Schmp. 146—147°, welche mit der *l*-Homotanacetondicarbonsäure vom Schmp. 146—147° aus dem *d*-Tanacetone eine *i*-Homotanacetondicarbonsäure vom Schmp. 179° liefert.

3. Von außerordentlicher Wichtigkeit sind die Molekularrefraktionen des Umbellulons und seiner Derivate; genau wie in der Tanacetone-reihe treten auch hier Inkremente auf, die sich erst ganz erklären lassen werden durch Bestimmung der Dispersion dieser Verbindungen.

4. Die Überführung der Methylketosäure $C_9H_{14}O_3$, der Umbellulonsäure, beim Erhitzen in das Lacton $C_9H_{12}O_2$ spricht für die von mir angenommene Formel des Tanacetons und gegen die von Kondakow vorgeschlagene: bei meiner Formel haben wir es in der Methylketosäure mit einer substituierten Lävulinsäure zu tun, die leicht in ein Lacton umgelagert werden kann, während die γ -Ketosäuren in so leichter Weise nicht isomerisiert werden können.

5. Wir haben nunmehr zum Tanacetontypus gehörig folgende Bestandteile in ätherischen Ölen: Keton: Thujon bzw. Tanacetone $C_{10}H_{16}O$, Alkohol: Thujylalkohol $C_{10}H_{18}O$, ungesättigtes Keton: Umbellulon $C_{10}H_{14}O$, ungesättigter Alkohol: Sabinol $C_{10}H_{16}O$, ungesättigtes Terpen: Sabinen $C_{10}H_{16}$; wie ich schon früher betonte, dürfte das Vorkommen des Tanacetontypus ein noch verbreiteteres sein.

6. Nach Power und Lees gibt das Umbellulon ein Semicarbazid-Semicarbazone, das demnach der erste Fall der Anlagerung von Semicarbazid an eine cyclische doppelte Bindung sein dürfte.¹⁾

7. Interessant ist, daß sich die Methylketosäure $C_9H_{14}O_3$, die Umbellulonsäure, nach Tutin mit Natrium und Alkohol vollkommen reduzieren läßt: Hiernach ist der Dreiring aufgesprengt, so daß hier ein zweiter Fall vorliegt der Dreiringaufsprengung durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, wie als erster Fall von mir bei der Reduktion von Sabinenketone mit Natrium und Alkohol beobachtet wurde; damals wurde von mir die Ähnlichkeit der Nachbarstellung eines Dreirings zur Ketogruppe betont mit der Stellung einer doppelten Bindung neben der Ketogruppe, da in diesem Falle ebenfalls Reduktion der doppelten Bindung eintritt.

Berlin, Anfang Dezember 1907.

¹⁾ Vergl. hierzu Rupe, diese Berichte **40**, 4764 [1907].