

28. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Derivate und Konstitution des Santens).

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

(Eingegangen am 7. Januar 1908.)

In einer Reihe von Abhandlungen wurde von uns der chemische Zusammenhang einer Anzahl von Bestandteilen des Vorlaufs des ost-indischen Sandelholzöls¹⁾ nachgewiesen. Es wurde ferner gezeigt, daß die sich in diesem Vorlauf findende Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, tricyclisch ist, daß hingegen das Santen, ein Kohlenwasserstoff C_9H_{14} , bicyclisch einfach ungesättigter Natur ist. Diese Erkenntnis ist das wichtigste Ergebnis in Bezug auf die chemische Konstitution dieser beiden Moleküle; es wurde ferner von uns betont, daß sowohl die Teresantalsäure, als auch das Santen in naher Beziehung zur Campher- bzw. Camphenreihe, also überhaupt zu einem bicyclischen [1.2.2]-Heptan-System, steht. Was jedoch die weitere Anordnung der einzelnen Atome in diesen beiden Molekülen anlangt, so konnte von uns bisher durchaus nicht ein abschließendes Urteil über die Konstitutionsformeln gefällt werden, sondern, wie es ja in der Natur dieser in ihrer Konstitution schwer aufzuschließenden Verbindungen liegt, konnte nur schrittweise vorgegangen werden, und die von uns angegebenen Formeln wurden nur angeführt, um das Verständnis für die komplizierten chemischen Umsetzungen zu erleichtern.

Hieraus geht hervor, daß unsere Versuche als wichtigstes Ergebnis, wie bereits betont, die tricyclische Natur der Teresantalsäure ergeben haben, daß aber das bicyclische, einfach ungesättigte Santen selbst in Bezug auf die Lage der doppelten Bindung nicht aufgeklärt ist. Durch Oxydation des Santens entsteht, und zwar sowohl mit Ozon, als auch mit Kaliumpermanganat, eine Verbindung $C_9H_{14}O_2$, die im wesentlichen ein Diketon darstellt, aber neben dem Hauptbestandteil noch ein Nebenprodukt enthalten dürfte.

Inzwischen ist das Santen von anderer Seite²⁾ in verschiedenen Nadelölen als Vorlauf konstatiert worden; neue Derivate jedoch, die zur Konstitutionserschließung des Santens beitragen, sind von dieser Seite nicht angeführt worden (vergl. weiter unten).

Um die Konstitution des Santens und seiner Derivate aufzuklären, wurde eine weitere ausführliche experimentelle Untersuchung von uns vorgenommen.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3101, 4465, 4595 [1907].

²⁾ Aschan, diese Berichte **40**, 4918 [1907].

Benzyldenverbindung des π -Norcamphers, $C_{16}H_{18}O$.

10 g Norcampher werden mit 7.7 g Benzaldehyd und 1.7 g Natrium in alkoholischer Lösung in der üblichen Weise unter guter Kühlung angesetzt. Nach 12-stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Benzyldenverbindung zeigte: $Sdp_{10} = 182-184^{\circ}$, $d_{20} = 1.041$, $n_D = 1.57516$, Mol.-Ref. gef. 71.77, ber. für Benzyldenverbindung $C_{16}H_{18}O$ $|\bar{4} = 68.04$.

π -Norcamphersäure, $C_9H_{14}O_4$.

Die Benzyldenverbindung des π -Norcamphers wird in Aceton gelöst und mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat (4 Atome Sauerstoff) oxydiert, das Aceton nach Beendigung der Reaktion mit Wasserdämpfen abdestilliert. Das wäßrige Filtrat vom Manganschlamm wird alkalisch ausgeäthert, wobei ein bei 105° schmelzender, unter 10 mm Druck bei $121-127^{\circ}$ siedender Körper in geringer Menge in den Äther ging; event. liegt in diesem Produkt das Norcamphochinon, $C_9H_{12}O_2$, vor.

Das entstandene Säuregemisch, erhalten durch Ansäuern und Ausäthern usw. der wäßrigen Lösung, wird zur Abtrennung der Benzoesäure in Methylalkohol gelöst und in diese Lösung Salzsäure bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Nach 12-stündigem Stehen wird in Wasser gegossen und ausgeäthert, der Ätherrückstand im Vakuum destilliert, wobei der Benzoesäuremethylester unter 100° übergeht. Der ferner entstandene, weiter unten näher besprochene neutrale Norcamphersäuredimethylester wurde verseift und die entstandene Norcamphersäure aus Wasser umkrystallisiert; Schmp. $170-171^{\circ}$.

0.1160 g Subst.: 0.2468 g CO_2 , 0.0798 g H_2O .

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.06, H 7.53.

Gef. » 58.02, » 7.64.

Norcamphersäure-dimethylester, $C_{11}H_{18}O_4$, durch Veresterung der freien Säure in methylalkoholischer Lösung mittels Salzsäure, wie oben angegeben, dargestellt, zeigte: $Sdp_9 = 120-123^{\circ}$, $d_{20} = 1.078$, $n_D = 1.46459$, Mol.-Ref. gef. 54.79, ber. für Ester $C_{11}H_{18}O_4$ 54.23.

π -Norcamphersäure-anhydrid, $C_9H_{12}O_3$.

Norcamphersäure wird zur Anhydriddarstellung $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit ca. der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht. Hiernach wird letzteres im Vakuum abdestilliert. Der sofort erstarrende Kolbenrückstand läßt sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren, aus dem er in Blättchen erhalten wird; Schmp. 107° .

0.1095 g Subst.: 0.2574 g CO_2 , 0.0720 g H_2O .

$C_9H_{12}O_3$. Ber. C 64.30, H 7.10.

Gef. » 64.11, » 7.31.

π -Norcampher-oxim, $C_9H_{14}:N.OH$.

4.7 g π -Norcampher werden mit 3 g Hydroxylamin und 3.6 g Natriumbicarbonat in äthylalkoholischer Lösung zur Oximdarstellung angesetzt. Nach 12-stündigem Stehen bei 50° wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das erhaltene Oxim zeigte: $Sdp_9 = 116-120^\circ$, $d_{20} = 1.012$, $n_D = 1.49856$, Mol.-Ref. gef. 44.36, ber. für Oxim $C_9H_{14}:N.OH$ 43.37.

 π -Norbornylamin, $C_9H_{17}N$.

4 g π -Norcampheroxim werden in äthylalkoholischer Lösung mit 10 g Natrium reduziert. Das entstandene Produkt wird mit Wasserdämpfen in eine vorgelegte Oxalsäurelösung überdestilliert, das Destillat zur Entfernung des Alkohols usw. ausgeäthert, darauf mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und wiederum ausgeäthert. Das Norbornylamin zeigte: $Sdp_{10} = 69^\circ$, $d_{20} = 0.9163$, $n_D = 1.47642$, Mol.-Ref. gef. 42.78, ber. für Amin $C_9H_{17}N$ 42.82; es erstarrt beim Abkühlen, wird jedoch bei Handwärme wieder flüssig.

0.0987 g Sbst.: 8.4 ccm N (19.5°, 766 mm).

$C_9H_{17}N$. Ber. N 10.07. Gef. N 9.80.

Das Pikrat der Base fällt beim Mischen der Komponenten in absolutem Äther aus; Schmp. 208°.

Das Oxalat der Base entsteht ebenfalls beim Mischen der absolut-ätherischen Lösungen der Base und wasserfreier Oxalsäure: es zersetzt sich bei 280°.

Das Chlorhydrat der Base wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base dargestellt. An der Luft ist es beständig, bei 272° schmilzt es unter Zersetzung.

 π -Norcampholensäure, $C_9H_{14}O_2$.

4 g π -Norcampheroxim werden zur Wasserabspaltung $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit der 7-fachen Menge 25-prozentiger Schwefelsäure gekocht, das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das entstandene π -Norcampholensäure-nitril, $C_9H_{13}N$, zeigte: $Sdp_9 = 82-83^\circ$, $d_{20} = 0.950$, $n_D = 1.47200$, Mol.-Ref. gef. 39.79, ber. für Nitril $C_9H_{13}N$ 39.23.

Das Nitril wird mit der doppelten Menge Kalilauge in alkoholischer Lösung 2 Tage lang verseift; hiernach wird in Wasser gegossen, alkalisch ausgeäthert und angesäuert. Die in ca. 50 % Ausbeute entstandene π -Norcampholensäure hatte: $Sdp_{10} = 132-134^\circ$, $d_{20} = 1.014$, $n_D = 1.47936$, Mol.-Ref. gef. 43.13, ber. für Säure $C_9H_{14}O_2$ 42.74.

0.1069 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0888 g H₂O.
 C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.13, H 9.09.
 Gef. » 69.90, » 9.23.

Norcamphen = Santen, C₉H₁₄.

Um zu einem dem Camphen entsprechenden Norcamphen zu gelangen, wurde durch Chlorierung des Norborneols das Norbornylchlorid bezw. Norisobornylchlorid darzustellen und aus diesem durch Salzsäure-Abspaltung der Kohlenwasserstoff zu gewinnen versucht. Es zeigte sich, daß das erhaltene Norcamphen mit dem Santen identisch ist.

6 g Norborneol wurden in Petroläther gelöst und mit 9 g Phosphorpentachlorid, das mit Petroläther überschichtet ist, in Reaktion gebracht. Die Reaktion verläuft glatt und liefert eine fast quantitative Ausbeute an Chlorid: Sdp₁₀. = 72—73°, d₂₀ = 1.010, n_D = 1.48422; es erstarrte alsbald und schmolz bei 59—61°.

Die Salzsäureabspaltung aus dem Chlorid mittels alkoholischer Kalilauge geht außerordentlich leicht schon in der Kälte vor sich, wurde jedoch durch kurzes Erwärmen beschleunigt: Sdp₁₀. = 33—35°, d₁₈ = 0.8677, n_D = 1.46658, Mol.-Ref. gef. 38.95, ber. für C₉H₁₄ $\bar{\bar{}}$ 38.93.

Die Identität dieses Norcamphens mit dem Santen wurde durch Oxydation desselben mittels Ozon¹⁾ zum Diketon C₉H₁₄O₂ erwiesen. — Dasselbe Diketon wird auch bei der Oxydation des Santens mittels Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhalten. Bei Verwendung von 2 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Santen konnte eine fast quantitative Überführung des Kohlenwasserstoffs in das Diketon herbeigeführt werden. Das Diketon zeigte: Sdp₁₀. = 119—124°, d₁₈ = 1.031, n_D = 1.47250.

0.1058 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0900 g H₂O.
 C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.01, H 9.00.
 Gef. » 69.81, » 9.45.

Gleichzeitig entsteht in geringer Menge eine noch nicht näher untersuchte Säure vom Schmp. 149—151°.

π -Norbornyl-formiat aus Santen, C₁₀H₁₆O₂.

4 g Santen wurden mit 10 g Ameisensäure ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht, darauf in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther wird zur Entfernung der Ameisensäure mit Sodalösung geschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt das in quantitativer Ausbeute entstandene Norbornylformiat zurück: Sdp₉. = 82—84°.

¹⁾ Semmler, diese Berichte **40**, 4595 [1907].

$d_{20} = 1.010$, $n_D = 1.46559$, $\text{Pol.} = 0^\circ$. Das Formiat ist bis auf die optische Aktivität mit dem von Semmler und Bartelt¹⁾ durch Kochen der Teresantalsäure mit Ameisensäure erhaltenen Formiat identisch.

Beim Verseifen des Formiats mittels Kalilauge entsteht ein Alkohol vom $\text{Sdp.} = 86\text{--}88^\circ$, der sich bisher als in jeder Weise identisch mit dem π -Norborneol aus Teresantalsäure und Ameisensäure erwiesen hat. Wie aber bereits von uns seinerzeit betont wurde, entsteht bei letzterer Reaktion wahrscheinlich ein Gemisch; dieses Gemisch ist aber bisher nicht getrennt worden; nach unserer damals bereits ausgesprochenen Ansicht dürfte vielleicht ein Gemenge zweier isomerer Alkohole vorliegen, die in demselben Verhältnis zu einander stehen, wie Isorneol zum Borneol.

Aus der Einwirkung der Ameisensäure auf Santen geht also hervor, daß ein Formiat sich bildet, das seinerseits bei der Verseifung einen Alkohol liefert, der identisch ist mit dem Alkohol, der entsteht bei der Einwirkung der Ameisensäure auf Teresantalsäure. Es ist ohne weiteres klar, daß dieses Formiat sich aus der Teresantalsäure direkt oder auch indirekt über Santen bilden kann: An dem Mechanismus der Umwandlung der Teresantalsäure in Santen ändert die eine oder andere Auffassung nichts.

Über Dehydro-oxycamphenilansäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ²⁾.

Wagner³⁾ erhält durch Wasserabspaltung aus der Oxycamphenilansäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ vom Schmp. $147.5\text{--}148^\circ$, welche event. gesättigter Natur ist. Moycho und Zienkowsky⁴⁾ unterwerfen die Oxycamphenilansäure der trocknen Destillation und gewinnen hierbei die erwähnte Dehydrooxycamphenilansäure, außerdem einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} vom $\text{Sdp. } 137.5\text{--}138.5^\circ$, den sie event. als identisch mit dem Camphenil Jägelkis⁵⁾, das aus dem Camphenil gewonnen ist, ansprechen. Es erscheint uns nicht ausgeschlossen, daß einerseits die Dehydrooxycamphenilansäure identisch mit der Teresantalsäure ist, ebenso der eben erwähnte Kohlenwasserstoff C_9H_{14} mit dem eben erwähnten Santen; jedoch müssen erst weitere Untersuchungen, die wir bereits in Angriff genommen haben und die wir uns ausdrücklich vorbehalten, darüber entscheiden. Jedenfalls konnten wir bisher soviel konstatieren, daß die Ähnlichkeit aller dieser Verbindungen eine außerordentlich große ist, daß also ein Zu-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4466 [1907].

²⁾ Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. II, S. 90 [1906].

³⁾ Chem. Zentralbl. **1897**, I, 1056.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **340**, 52.

⁵⁾ Diese Berichte **32**, 1498 [1899].

sammenhang zwischen der Teresantalsäure und dem Santen einerseits, sowie der Dehydrooxycamphenilansäure und dem Camphenilen bzw. dem Camphenilon überhaupt, wie er von Anfang an von uns betont wurde, besteht.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das π -Norborneol bzw. π -Norisorneol, $C_9H_{16}O$, haben sich bisher als sekundäre Alkohole erwiesen, die in das Keton π -Norcampher übergehen.

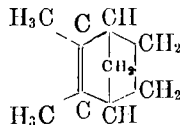
2. Das π -Norborneol bzw. -isorneol lassen sich mit größter Leichtigkeit in das Norcamphen = Santen überführen.

3. Das Santen geht rückwärts leicht quantitativ in das Norborneol bzw. -isorneol zurück durch Einwirkung von Ameisensäure usw.

4. Hiernach besteht scheinbar eine große Ähnlichkeit zwischen dem Übergang vom Camphen zum Isorneol und umgekehrt einerseits und zwischen dem Santen und π -Norborneol bzw. -isorneol andererseits; erst weitere Untersuchungen müssen entscheiden, worin der Unterschied besteht.

5. Das Santenol¹⁾ dürfte demnach zweifellos identisch sein mit dem π -Norborneol bzw. -isorneol²⁾.

6. Zur Konstitution aller dieser Verbindungen ist zu bemerken, daß sich außer der von uns angegebenen Strukturmöglichkeit natürlich noch andere heranziehen lassen, so z. B. ist eine Formel für das Santen:



oder ähnliche nicht von der Hand zu weisen, wofür die Entstehung einer Dicarbonsäure $C_7H_{12}O_4$ vom Schmp. 86° bei der Oxydation des Diketons spricht. Der Name π -Norcampher usw. soll nur bedeuten, daß die Verbindung eine Methylgruppe weniger enthält als der Campher, und daß wahrscheinlich kein dimethyliertes Kohlenstoffatom in ihm enthalten ist; die Stellung der Ketogruppe bleibt natürlich vollkommen offen.

Berlin, Anfang Januar 1908.

¹⁾ Aschan, diese Berichte **40**, 4918 [1907].

²⁾ Obwohl demnach das Santenol, $C_9H_{16}O$, von uns zuerst dargestellt wurde, sind wir doch vollkommen damit einverstanden, daß Hr. Aschan sich an der Konstitutionsaufklärung dieser Verbindung beteiligt; es würde uns freuen, wenn es ihm gelänge, Beiträge zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindung zu liefern.