

297. F. W. Semmler und B. Zaar:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.
(Weiterer Abbau der Noreksantalsäure.)

(Eingegangen am 14. Juni 1910.)

In einer Mitteilung über den Abbau des α -Santalols zur Noreksantalsäure konnte der eine von uns¹⁾ zeigen, daß der ersten Spaltungsproduktreihe des α -Santalols, und zwar der Eksantalsäure und dem Eksantalal, die Bruttoformel $C_{12}H_{18}O_2$ resp. $C_{12}H_{18}O$ zukommt, daß hingegen die Noreksantalsäure die Bruttoformel $C_{11}H_{16}O_2$ besitzt. Von letzterer Verbindung ist als Derivat bisher nur das Silbersalz und der Methylester gewonnen worden. Es stand aber fernerhin fest, wie aus der Molekularrefraktion hervorging, daß der Noreksantalsäure-Reihe noch derselbe tricyclische Kern zukommt wie der Eksantal-Reihe und dem α -Santalol resp. dem α -Santalen selbst. Nichts war jedoch über diesen tricyclischen Kern bekannt, der sich zwar leicht spalten ließ in einen bicyclischen Kern, dessen Konstitution aber ebenfalls unbekannt war: so besitzen der Hydrochlor-eksantalsäuremethylester, die Dihydroeksantalsäure und deren Abkömmlinge diesen unbekanntenen bicyclischen Kern.

Es bot die Überlegung, daß in der Noreksantalsäure event. das Carboxyl nicht direkt am Kern sitzt, die Möglichkeit, diese Säure $C_{11}H_{16}O_2$ weiter abzubauen. Um diese Frage zu entscheiden, mußte man versuchen, über den Ester das tricyclische Noreksantalol, $C_{11}H_{18}O$, zu erhalten, von diesem aus das tricyclische Noreksantalal, $C_{11}H_{16}O$; steht nun im Noreksantalal der Aldehydgruppe benachbart eine CH_2 - oder CH -Gruppe, so mußte sich nach Semmler das *enol*-Noreksantalal-acetat bilden lassen, das seinerseits durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ überzuführen ist. Säuren $C_{10}H_{14}O_2$ sind aber mehrere bekannt; event. lag nunmehr die Möglichkeit vor, die aus der Noreksantalsäure zu gewinnende nächst niedere Säure zu identifizieren.

Noreksantalsäure-methylester, $C_{12}H_{18}O_2$ und
 Noreksantalol, $C_{11}H_{18}O$ ²⁾.

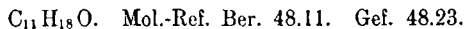
10 g Noreksantalsäure-methylester werden in absolutem Alkohol gelöst und zu 20 g erwärmtem Natrium allmählich hinzugelassen. Nach beendigter Reaktion wird das überschüssige Natrium durch Zusatz von weiterem absoluten Alkohol zerstört; das Ganze wird in

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte **43**, 1722 [1910].

²⁾ Über die Formeln vergleiche nächste Abhandlung (S. 1893).

Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Man gewinnt 6 g Noreksantalol mit folgenden Eigenschaften:

$$\text{Sdp}_{10} = 114-117^{\circ}, d_{20} = 0.9958, n_D = 1.49049 [\alpha_D]_{100\text{mm}} = -0.7^{\circ}$$



Für die Daten des Noreksantalsäuremethylesters wurden folgende Befunde festgestellt:

$$\text{Sdp}_{10} = 102-104^{\circ}, d_{20} = 1.0228, n_D = 1.47348 [\alpha_D]_{100\text{mm}} = -25.5^{\circ}$$



Noreksantalol, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$.

10 g Noreksantalol, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, werden in ca. 100 g Benzol gelöst und zu einer Lösung von 10 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 12.5 g H_2SO_4 in 100 g Wasser hinzugelassen. Nach 1/4-stündigem kräftigem Schütteln und zeitweiligem Erwärmen im Wasserbade bei ca. 60° ist vollständige Grünfärbung eingetreten. Der Aldehyd wurde mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers zeigte er:

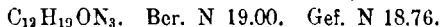
$$\text{Sdp}_{11} = 92-94^{\circ}, d_{20} = 0.9964, n_D = 1.48301, [\alpha_D]_{100\text{mm}} = -30.8^{\circ}$$

Ausbeute ca. 60%.



Schmp. des Semicarbazons = 224° .

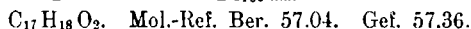
0.1122 g Sbst.: 18.6 ccm N (23.5° , 763 mm).



enol-Noreksantalal-acetat, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}(\text{O}.\text{COCH}_3)$.

10 g Aldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, werden mit 20 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat 1/2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, nach vollendeter Reaktion in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen usw. Indem man im Vakuum einen kleinen Vorlauf wegnimmt, destillieren ca. 60% unter einem Druck von 10 mm bei $110-113^{\circ}$.

$$d_{20} = 1.0270, n_D = 1.48374, [\alpha_D]_{100\text{mm}} = -25.6^{\circ}$$



Hieraus ist zu folgern, daß in der Tat neben der Aldehydgruppe eine CH_2 - oder CH -Gruppe stehen muß, da sonst eine Gewinnung des Esters nicht möglich wäre unter Beibehaltung desselben Systems. Über die Frage nach der Natur der der CHO -Gruppe benachbart stehenden Gruppe mußte eine Oxydation mit KMnO_4 Aufklärung geben. Steht eine CH_2 -Gruppe benachbart, so mußte bei der Oxydation eine Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ entstehen; liegt aber eine CH -Gruppe vor, so war die Bildung eines Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ vorauszusehen.

Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, und Teresantalol, $C_{10}H_{16}O$.

4 g *enol*-Acetat werden in Aceton unter Zusatz von etwas Wasser gelöst, dazu allmählich gepulvertes Kaliumpermanganat ($3\frac{1}{2}$ g) hinzugesetzt. Nach vollendeter Oxydation wird mit Wasserdampf abgeblasen, vom Manganschlamm abgesaugt und das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure eingeeengt. Nach dem Absaugen wird vorsichtig unter Eiskühlung mit H_2SO_4 angesäuert, wobei die Säure fest ausfällt. Ist dies nicht der Fall, so muß man sie ausäthern, worauf sie nach dem Abjeden des Äthers alsbald zurückbleibt. Schmp. 156° , mit Teresantalsäure tritt keine Depression ein. Zur weiteren Charakterisierung wurde über das Silbersalz der Methylester dargestellt, der ein Volumgewicht von 1.031 zeigte. Bei der Reduktion dieses Esters mit Natrium und Alkohol in der üblichen Weise wurde ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$ gewonnen, der den charakteristischen Geruch des Teresantalols zeigte, beim Sublimieren die prachtvollen zollangen Nadeln dieses Alkohols lieferte, den Schmp. 114° aufwies und mit Teresantalol, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 114° liegt, keine Schmelzpunktdepression ergab.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die Noreksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$, läßt sich über den Ester in den Alkohol, das Noreksantalol, $C_{11}H_{18}O$, überführen; letzterer liefert einen tricyclischen Aldehyd Noreksantalal, $C_{11}H_{16}O$, der seinerseits ein *enol*-Acetat gibt.

2. Dieses *enol*-Acetat liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die tricyclische Säure $C_{10}H_{14}O_2$, die sich als identisch erwies mit der Teresantalsäure.

3. Durch diesen Abbau zur Teresantalsäure, die 10 Kohlenstoffatome aufweist, ist von neuem bewiesen, daß der Noreksantalsäure-Reihe 11 Kohlenstoffatome zukommen, dagegen der Eksantalsäure-Reihe 12 Kohlenstoffatome. Letztere Reihe ist das erste Spaltungsprodukt des α -Santalols; in allen 3 Reihen ist der tricyclische Kern erhalten geblieben, genau so wie er ursprünglich im tricyclischen α -Santalol vorhanden ist.

Breslau, Technische Hochschule, im Juni 1910.