

298. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Konstitution der α -Santalol- und α -Santalolreihe: Die Konstitution der Sesquiterpenalkohole und Sesquiterpene.)

(Eingegangen am 14. Juni 1910; vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.)

Um die Konstitution des »Santalols« aufzuklären, habe ich seit ungefähr zehn Jahren¹⁾ den Abbau dieser zur Sesquiterpenreihe gehörigen Alkoholreihe eingehend studiert. Als große Schwierigkeit stellte sich u. a. die Tatsache entgegen, daß das »Santalol« nicht einheitlicher Natur ist, sondern aus mindestens zwei Alkoholen besteht, denen beiden wahrscheinlich die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ zukommt. Alle Versuche, die bisher unternommen wurden, um eine Trennung dieser Alkohole herbeizuführen, sind als gescheitert zu betrachten. Der erste Trennungsversuch ging zunächst davon aus, daß man das Rohsantalol, wie man es bei der Destillation des Sandelholzöls mit Wasserdämpfen gewinnt, bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum zu trennen versuchte. Schon hierbei stellt sich heraus, daß außer dem »Santalol« im Rohöl noch eine ganze Anzahl verschiedener chemischer Verbindungen vorhanden ist, wenn auch nur quantitativ zurücktretend. Aber immerhin konnte man durch fraktionierte Destillation Anteile ausscheiden, die vermuten ließen, daß im »Santalol« im wesentlichen nur zwei Alkohole vorkommen, die beide wahrscheinlich die Bruttoformel $C_{15}H_{24}O$ besitzen. Der niedriger siedende Alkohol wurde α -Santalol, der höher siedende β -Santalol genannt.

Einen Fortschritt bedeutete es alsdann, als man das »Santalol« nach der Phthalestersäure-Methode zu trennen versuchte. Es stellte sich aber heraus, daß beide Santalole mit Leichtigkeit Phthalestersäuren geben. Hieraus ist zu folgern, daß beide Santalole primäre Alkohole sind. Aber auch diese Erkenntnis brachte keine Trennung der beiden Alkohole, wenn sie auch gestattete, die beiden Santalole auf diese Weise von den übrigen Bestandteilen des Sandelholzöls zu trennen. Durch nunmehrige fraktionierte Destillation der Santalole, wie sie nach der Regenerierung aus den Phthalestersäuren gewonnen wurden, konnte eine leidliche Trennung der Santalole bewirkt werden. Es sei an dieser Stelle nur erwähnt — ausführlicher werde ich späterhin darauf zurückkommen —, daß das α -Santalol sich auch jetzt in den ersten Fraktionen anreicherte, während das β -Santalol ca. 10° höher siedete.

Durch Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat und Ozon konnte ich, nachdem alle Versuche zur vollständigen Trennung der beiden

¹⁾ Über die einzelnen Abhandlungen vergl. die voranstehende Abhandlung, ferner diese Berichte **43**, 445, 1722 [1910].

Santalolegeschmeitert waren, feststellen, daß sich die beiden Santalole gegen diese Oxydationsmittel verschieden verhalten. Zu diesen Oxydationsversuchen hatte mich die Überlegung geführt, daß vielleicht in den Santalolen teilweise tricyclische Verbindungen enthalten sind, da die Molekularrefraktion darauf hindeutete. In der Tat ergab nun die Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure $C_{12}H_{18}O_2$, die tricyclisch war, und die Oxydation mit Ozon den zugehörigen Aldehyd $C_{12}H_{18}O$; erstere Säure wurde Eksantalsäure, letzterer Aldehyd Eksantalal genannt. Gegen Oxydationsmittel waren beide Verbindungen verhältnismäßig beständig, so daß ihrer Bruttoformel nach beide einem tricyclischen System angehören mußten. Mit dieser Auffassung stimmte auch die Molekularrefraktion überein, die zwar ein Inkrement für die einzelnen Verbindungen und Derivate ergab, das aber zu gering war, als daß eine doppelte Bindung in Frage kommen konnte.

Da nun die Molekularrefraktion des Rohsantalols, wie man es durch Regenerierung aus den Phthalestersäuren gewinnt, bedeutend größer ist als ein einfach ungesättigter tricyclischer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ verlangt, so muß mit Gewißheit gefolgert werden, daß außer dem einfach ungesättigten tricyclischen Santalol $C_{15}H_{24}O$ noch ein zweifach ungesättigter bicyclischer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vorhanden sein muß. Wenn wir davon absehen, daß dreifach ungesättigte monocyclische resp. vierfach ungesättigte aliphatische Alkohole nicht zugegen sind. Gegen das Vorhandensein derartiger Verbindungen in größerer Menge spricht das Volumgewicht des Santalols. Es fragt sich nun, in welchem Santalol der tricyclische Alkohol und in welchem Santalol das bicyclische Santalol vorliegt. Aus früheren Erfahrungen in der Tanacetone-Reihe folgerte ich, daß das tricyclische Santalol wahrscheinlich niedriger siedet, daß also das α -Santalol tricyclisch sein muß, während das höher siedende β -Santalol zweifach ungesättigt und bicyclisch sein muß. Mit dieser Auffassung stimmte nun die Untersuchung der niedriger und höher siedenden Fraktionen, durch ca. 20-malige langsame Fraktionierung erhalten, überein. So zeigte eine Fraktion vom $Sdp_{10} = 159-160^\circ$ folgende Daten:

$$d_{20} = 0.978, n_D = 1.498, [\alpha_D]_{100} = +1^\circ;$$

dagegen konnten für eine Fraktion $Sdp_{10} = 167-168^\circ$ folgende Daten ermittelt werden:

$$d_{20} = 0.9715, n_D = 1.509, [\alpha_D]_{100} = -42^\circ;$$

für alle dazwischen liegenden Fraktionen stellte sich heraus, daß der Siedepunkt allmählich ansteigt, während das Volumgewicht abnimmt, der Brechungsexponent ansteigt und die Polarisation von der Rechtsdrehung in die Linksdrehung übergeht und ansteigt. Berechnet man

nun die Molekularrefraktion aus den einzelnen Fraktionen, so ergibt sich, daß die niedrig siedenden Fraktionen tricyclisch einfach ungesättigt, die höher siedenden Fraktionen dagegen zweifach ungesättigt bicyclisch sind.

Aus diesem Grunde ist das α -Santalol ein tricyclischer, einfach ungesättigter, primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$, während das β -Santalol ein bicyclischer, zweifach ungesättigter, primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ ist. Inwieweit jedoch das α -Santalol und β -Santalol einheitliche Körper sind, muß durch weitere Versuche bestätigt werden. Unwahrscheinlich ist chemische Verschiedenheit in jeder einzelnen Reihe; wahrscheinlich haben wir jedoch auf physikalische Isomerie Rücksicht zu nehmen, jedoch ist die Entscheidung dieser Frage nicht so notwendig.

Mit meiner Auffassung über die Natur der beiden Santalole als tricyclische und bicyclische Alkohole stimmt auch das Oxydationsergebnis überein. Die besten Ausbeuten an tricyclischer Eksantalsäure resp. an tricyclischem Eksantalal liefern die niedrigsiedenden Fraktionen mit kleinen Brechungsexponenten, schwacher Polarisisation und höherem Volumgewicht. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß das α - und β -Santalol in genetischem Zusammenhange stehen, indem das tricyclische α -Santalol durch Invertierung in das bicyclische β -Santalol übergeführt werden kann, wobei ein Ring gesprengt und dadurch eine doppelte Bindung geschaffen wird; ich fasse einen derartigen Übergang auf, wie ich es analog nachgewiesen habe für den Übergang von Tanacetone in Carvotanacetone. Jedoch alle Versuche, eine derartige Invertierung durch höhere Temperatur auszuführen, schlugen fehl, während doch auf diese Weise Pinen in Limonen und Tanacetone in Carvotanacetone übergeführt werden können. Aber hieran mochte wohl das tricyclische System schuld sein, wodurch das Ringsystem vielleicht stabiler sein wird. Beim Sabinen haben wir ferner Stabilität gegenüber dem Tanacetone, obgleich beide zum selben Ringsystem gehören. Jedoch läßt sich die Aufspaltung eines Ringes des α -Santalols und seiner Derivate mit der größten Leichtigkeit durch Säuren ausführen.

Bei dieser Invertierung des α -Santalols durch Säuren tritt uns aber alsbald eine zweite Schwierigkeit entgegen; es wird nämlich nicht nur ein Ring aufgesprengt, sondern die Säure lagert sich auch an die Doppelbindung an, und unter Abspaltung von Säure in anderem Sinne als Anlagerung erfolgt, wird ein neuer Ring geschaffen. Mit anderen Worten, es tritt Systemwechsel ein, so daß auf diese Weise eine Überführung der α -Santalol-Reihe in die β -Reihe unter teilweiser Invertierung statthaben kann.

Dagegen läßt sich mit mehr Erfolg eine Überführung der tricyclischen Eksantalsäure und ihrer Derivate in ungesättigte bicyclische Verbindungen vornehmen. Aber ein Abbau dieser bicyclischen Verbindungen resp. ihre Identifizierung mit bekannten Verbindungen ließ sich nicht ausführen. Es blieb demnach nichts weiter übrig, als zu versuchen, ob es nicht möglich sei, die Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$, weiter abzubauen. Alle Oxydationsmittel, die angewandt wurden, um eine eventuell vorhandene längere Seitenkette abzuoxydieren, schlugen fehl, da die Oxydation bei keinem bestimmten Punkte stehen bleibt. Mehr Erfolg versprach der Ausgang vom zugehörigen Aldehyd Eksantalal. Wie nun in früheren Mitteilungen experimentell nachgewiesen ist, gelang es auf diesem Wege, durch allmählichen Abbau zur Teresantalsäure zu gelangen. Die Konstitution der Teresantalsäure habe ich aber früher bereits in einwandfreier Weise nachgewiesen, so daß damit auch die Konstitution der Eksantalsäure gegeben ist.

Man könnte noch in Zweifel sein, ob in der Teresantalsäure, also auch in der Eksantalsäure, der Campher-Typus oder Camphen-Typus vorliegt. (Die Formeln vergleiche weiter unten.) Die Bildung des Santens, C_9H_{14} , läßt sich aus beiden Annahmen erklären. Folgende Überlegung gibt uns aber ein Hilfsmittel an die Hand, um diese Frage für die Annahme des Campher-Typus zu entscheiden. Ich hatte früher bereits die Möglichkeit ins Auge gefaßt (l. c.), daß die Teresantalsäure auch identisch sein könnte mit der Dehydrocamphenilansäure¹⁾. Jedoch steht dem entgegen der um ca. 10° höhere Schmelzpunkt der Teresantalsäure. Aber da die Dehydrocamphenilansäure optisch-inaktiv ist, so konnte dieser niedrigere Schmelzpunkt durch die Inaktivität bedingt sein; doch ergab ein kombinierter Schmelzpunkt eine Depression. Außerdem stellte sich heraus, was an anderer Stelle ausführlich gezeigt werden wird, daß die Derivate der beiden Säuren verschieden sind. So siedet z. B. der Dehydrocamphenilansäure-methylester ca. 12° höher (Sdp₁₄. = 98°), als der Teresantalsäure-methylester (Sdp₁₄. = 86°) und hat den Schmp. 45.5° , während der letztere Ester flüssig ist. Nun könnte man mit Bredt²⁾ annehmen, daß das tricyclische System der Dehydrocamphenilansäure ein anderes ist, als ich annehme; jedoch kann ich mich der viele Gründe für sich habenden Bredt'schen Ansicht aus verschiedenen chemischen Gründen nicht anschließen, wie ich späterhin ausführlich auseinander setzen werde. Aber die Teresantalsäure ist sicherlich auch chemisch verschieden von der Dehydrocamphenilansäure, wie aus der leichten Bildung des Santens, C_9H_{14} , hervor-

¹⁾ Die Dehydrocamphenilansäure verdanke ich der großen Liebenswürdigkeit des Hrn. Geheimrat Bredt.

²⁾ Chem.-Ztg. 1909 resp. 1910.

geht, das wiederum chemisch verschieden ist vom Camphenilen, C_9H_{14} . Ich möchte mich aus allen diesen Gründen dafür entscheiden, daß die Eksantal- und Teresantalsäure zum Campher-Typus und nicht zum Camphen-Typus gehören. Aber diese ganze Frage ist zunächst von untergeordneter Bedeutung; jedenfalls gehört die Teresantalsäure und mit ihr die Eksantalsäure zum bicyclischen Pentoceantypus, der fähig ist, eine Brückenbindung zu bilden.

Kann demnach aus diesen Gründen ein Zweifel über die Zugehörigkeit der Eksantalsäure nicht bestehen, so ist noch das Verhältnis der Eksantalsäure zum α -Santalol selbst aufzuklären. Eine verschiedene Ansicht über die Lage der doppelten Bindung in der Seitenkette kann nicht bestehen, wie aus der Oxydation mit Ozon hervorgeht; dieses Oxydationsmittel greift die doppelte Bindung direkt an, also muß die doppelte Bindung von C_{12} nach C_{13} gehen. Es sind demnach noch 3 Kohlenstoffatome und die primäre Hydroxylgruppe unterzubringen. Theoretisch liegen zwei Möglichkeiten vor, indem wir es entweder mit einer Isopropylgruppe oder n -Propylgruppe zu tun haben. Im ersteren Falle würde die Doppelbindung benachbart der primären Alkoholgruppe stehen, im zweiten Falle in β, γ -Stellung. Nun konnte ich früher nachweisen, daß bei der Behandlung des α -Santalols mit alkoholischem Kali in der Bombe in sehr guter Ausbeute Eksantalol, $C_{12}H_{20}O$, entsteht; wir haben hier also eine analoge Spaltung wie beim Geraniol und auch teilweise beim Zimtalkohol. In beiden letzteren Fällen steht der primären Alkoholgruppe die doppelte Bindung benachbart. Jedoch auch andere Gründe sprechen dafür, daß eine Isopropylgruppe in α -Santalol und α -Santalen vorliegt. Auch diese untergeordnete Frage wird an anderer Stelle zur Entscheidung gebracht werden.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate:

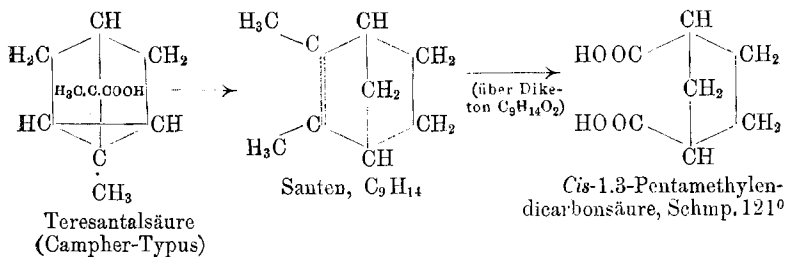
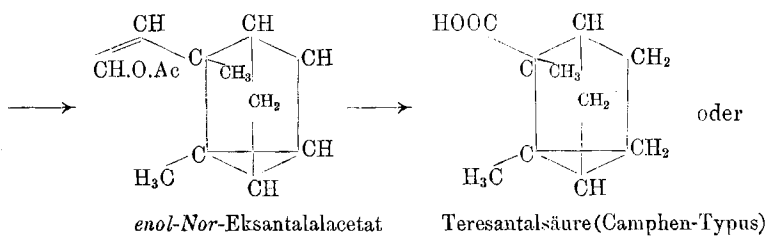
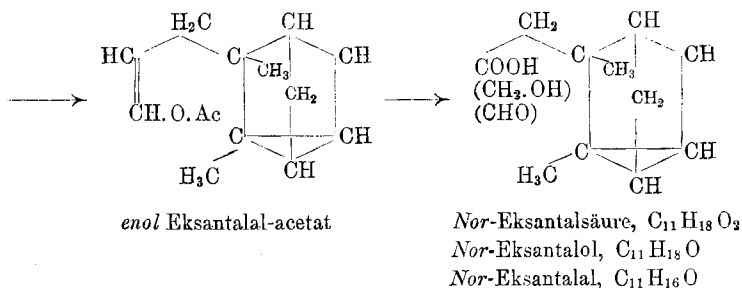
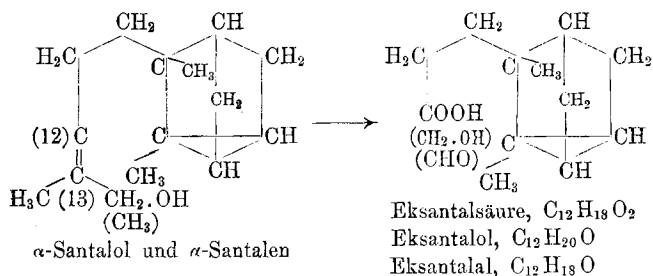
1. Das niedriger siedende α -Santalol ist dem höher siedenden β -Santalol gegenüber einfach ungesättigt tricyclisch, während letzteres zweifach ungesättigt bicyclisch ist.

2. Die Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$, ist ein Derivat der Teresantalsäure, also auch das α -Santalol ein Derivat der letzteren.

3. Wenn aber das Santalen resp. das α -Santalol ein Derivat der Teresantalsäure ist, die ihrerseits¹⁾ dem Campher-Typus angehört, so ist damit die Konstitution eines Teils der Sesquiterpene resp. der Sesquiterpenalkohole erwiesen: ein Teil der Sesquiterpene resp. Sesquiterpenalkohole leitet sich vom Campher-Typus ab.

¹⁾ Über den Abbau der Teresantalsäure vergl. Semmler und Bartelt, diese Berichte 41, 385, 866 [1908].

Zum besseren Verständnis lasse ich die Formeln obiger Verbindungen folgen:



Breslau, Technische Hochschule, Mitte Juni 1910.