

82. F. W. Semmler und B. Zaar:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Identität des Alkohols $C_{10}H_{16}O$ im Gingergrasöl mit Perilla-Alkohol. Notiz über Tricyclencarbonsäure.)

(Eingegangen am 4. Februar 1911.)

Im Gingergrasöl (*Andropogon Schoenanthus* L.) findet sich ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$, auf den Schimmel & Co.¹⁾ zuerst aufmerksam gemacht haben, und für den die Formel $C_{10}H_{16}O$ erwiesen wurde. Da aber gleichzeitig neben diesem Alkohol der Alkohol Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, vorkommt, dessen Siedepunkt nicht weit von jenem des Alkohols $C_{10}H_{16}O$ entfernt liegt, so war es sehr schwer, durch fraktionierte Destillation die beiden alkoholischen Bestandteile zu trennen. Durch Einwirkung von absoluter Ameisensäure, die das Geraniol zerstört, konnte der Alkohol $C_{10}H_{16}O$ von folgenden Eigenschaften gewonnen werden:

$Sdp_{167.} = 226-227^{\circ}$, $Sdp_{5.} = 92-93.5^{\circ}$, $d_{15} = 0.9510$, $[\alpha]_D = -13^{\circ} 18'$, $n_D^{20} = 1.49629$, resp. $Sdp_{75.5.} = 228-229^{\circ}$, $Sdp_{4-5.} = 94-96^{\circ}$, $d_{15} = 0.9536$, $[\alpha]_D = +12^{\circ} 5'$, $n_D^{20} = 1.49761$ ²⁾.

Durch Oxydation mit Chromsäure gelang es, einen Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ zu erhalten, dessen Semicarbazon bei $198-198.5^{\circ}$ schmilzt; der Aldehyd zeigte:

$Sdp_{73.5.} = 235^{\circ}$, $Sdp_{4.} = 85^{\circ}$, $d_{15} = 0.9698$, $n_D^{20} = 1.50702$, $[\alpha]_D = -37^{\circ} 54'$.

Durch Oxydation läßt sich der Aldehyd in eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ überführen vom Schmp. $130-131^{\circ}$, die ihrerseits ein Dibromid vom Schmp. $167-168^{\circ}$ liefert.

Die Ähnlichkeit, welche dieser Aldehyd mit dem Perillaaldehyd ³⁾ zeigt, legte uns den Gedanken nahe, daß in dem Gingergras-Alkohol $C_{10}H_{16}O$ event. der zu dem Perilla-Aldehyd gehörige Alkohol vorliegt; wir schicken voraus, daß sich diese Vermutung durch die Experimentaluntersuchung bestätigt hat. Nur in bezug auf die Drehung des Alkohols ergaben sich anfangs Schwierigkeiten; man

¹⁾ Vergl. Berichte von Schimmel & Co. 1904, April, S. 53, Oktober, S. 41, und 1905, April, S. 35; ferner Walbaum und Hüthig, J. pr. [2] 71, 464 [1905].

²⁾ Für diesen Alkohol $C_{10}H_{16}O$ hatte ich den Namen »Gingerol« (vergl. Semmler, Äth. Öle, Bd. III, S 213) vorgeschlagen; der Name Gingerol ist jedoch bereits von Thresh (B. 17, 613 Ref. [1884]) für einen Bestandteil, der sich in der Ingwerwurzel findet, angewandt worden, so daß ich diesen Namen für den Alkohol $C_{10}H_{16}O$ fallen lasse. Semmler.

³⁾ Vergl. Semmler und Zaar, B. 44, 52 [1911]

muß aber bedenken, daß der Gingergras-Alkohol bald rechts, bald links dreht, woraus man schon von vornherein folgern kann, daß ein sehr großer Teil des Alkohols in racemischer Form in den einzelnen Ölen vorkommt.

Für die Überlassung des Rohmaterials sagen wir den HHrn. Schimmel & Co. auch an dieser Stelle unseren Dank.

Gingergras-Alkohol, $C_{10}H_{16}O$.

Der soviel wie möglich mit konzentrierter Ameisensäure von Geraniol befreite Gingergras-Alkohol zeigte:

$sd_{p_{12.5}} = 107 - 110^{\circ}$, $d_{20} = 0.946$, $n_D = 1.4968$, $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -7^{\circ}$.

Bis auf die optische Aktivität decken sich diese Daten fast mit denen, die von uns für den Perilla-Alkohol $C_{10}H_{16}O$ (l. c.) gefunden wurden.

Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$.

7 g des Gingergras-Alkohols wurden in Petroläther gelöst und allmählich zu 9.7 g Phosphorpentachlorid, das mit Petroläther überschichtet war, hinzugesetzt; durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit sodahaltigem Wasser gewaschen, abgesiedet und der Rückstand im Vakuum destilliert:

$sd_{p_{14}} = 97 - 102^{\circ}$, $d_{20} = 0.9848$, $n_D = 1.50058$, $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -16^{\circ}$.

Limonen, $C_{10}H_{16}$.

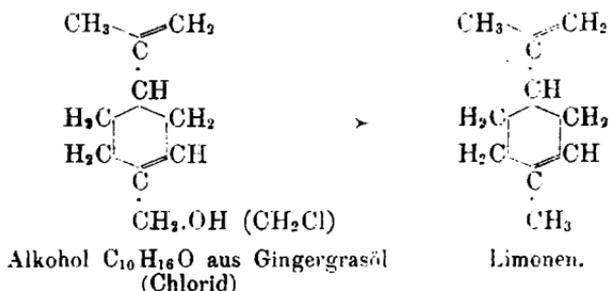
5 g des soeben beschriebenen Chlorids wurden in absolutem Alkohol gelöst und durch Zugabe von 10 g Natrium reduziert. Nach vollständigem Verbrauche des Natriums wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Der wiederholt mit Wasser gewaschene Äther hinterließ nach dem Absieden einen Kohlenwasserstoff, der bei 13.5 mm bei ca. $62 - 64^{\circ}$ siedete:

$d_{20} = 0.8458$, $n_D = 1.47261$, $[\alpha]_D (100\text{mm}) = -15^{\circ} 30'$.

i-Limonen-tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$.

0.7 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden in Äther gelöst und mit 1.65 g Brom (= 4 Atome) in Amylalkohol und Äther unter Eiskühlung bromiert. Bei der freiwilligen Verdunstung hinterblieb ein Krystallbrei, der aus Essigäther umkrystallisiert wurde. Die Krystalle zeigten Schmp. 125° und erwiesen sich in jeder Weise als identisch mit dem *i*-Limonentetrabromid. Die geringe Drehung des freien Kohlenwasserstoffes ist hauptsächlich auf die Anwesenheit von linksdrehendem Limonen zurückzuführen. Hieraus folgt, daß der Hauptsache nach der

Gingergras-Alkohol $C_{10}H_{16}O$ aus der inaktiven Modifikation des Perilla-Alkohols besteht. Für den Perilla-Alkohol fanden wir seinerzeit eine optische Drehung von -68.5° . Im übrigen decken sich, wie schon oben bemerkt, die Eigenschaften des durch Oxydation dieses Gingergras-Alkohols erhaltenen Aldehyds $C_{10}H_{14}O$ vollkommen mit jenen des Perilla-Aldehyds; die Schmelzpunkte des Semicarbazous, der Säure $C_{10}H_{14}O_2$, der Dibromsäure $C_{10}H_{14}O_2Br_2$ gaben mit den entsprechenden Krystallen der Verbindungen, die aus dem Aldehyd des Gingergrasöls erhalten wurden, keine Depression. Der Gingergras-Alkohol $C_{10}H_{16}O$ ist demnach kein wahrer Dihydrocuminalkohol, sondern ihm kommt folgende Konstitution zu:



Tricyclen-carbonsäuremethylester, $C_{11}H_{18}O_2$.

Die tricyclischen Verbindungen sind in ätherischen Ölen außerordentlich selten. Auch ließen sie sich bisher sehr schwierig synthetisch gewinnen. Dem tricyclischen System gehört das α -Santalol an, dessen Konstitution in mehreren Arbeiten aufgeklärt wurde. Der eine von uns hatte die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß die Tricyclen-carbonsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, identisch sein könnte mit der Teresantalsäure, deren Gerippe dem α -Santalol zugrunde liegt. Aus diesem Grunde unternahmen wir einen Vergleich der Tricyclencarbonsäure mit der Teresantalsäure. Erstere Säure ist in letzter Zeit von Bredt und seinen Schülern¹⁾ in eleganter Weise in sehr guter Ausbeute aus dem Camphenilnitrit dargestellt worden. Wir schicken voraus, daß wir nach wie vor an der von dem einen von uns²⁾ aufgestellten Formel für die Tricyclencarbonsäure festhalten, und daß diese Säure nicht identisch mit der Teresantalsäure ist. Für die Tricyclencarbonsäure wird ein Schmelzpunkt von ca. 152° angegeben; für die Teresantalsäure fanden wir einen Schmelzpunkt von 157° ;

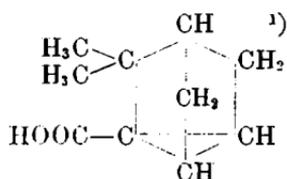
¹⁾ Ch. Z. 1909, 1265 und Inaug.-Diss. von Richard May, Bonn 1910.

²⁾ Vergl. Semmler, Äth. Öle, Bd. II, S. 90.

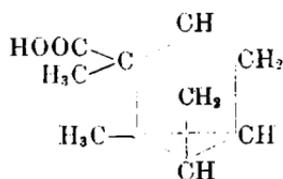
beide Säuren zusammengeschmolzen, gaben einen Depressionschmelzpunkt von 141–145°.

Methylester der Tricyclen-carbonsäure.

1.4 g Säure wurden über das Silbersalz mit Jodmethyl in den Methylester übergeführt. Dieser zeigte: Sdp_{14} . 98°; der Teresantalsäureester siedet bei 10 mm Druck bei ca. 84°. Während nun der Teresantalsäuremethylester auch bei stärkerem Abkühlen bisher flüssig bleibt, erstarrt der Ester der Tricyclencarbonsäure sofort und zeigt den Schmp. 45.5°. Schon diese Befunde zeigen, daß die Teresantalsäure (Muttersubstanz der tricyclischen Santalol-Reihe) nicht identisch mit der Tricyclencarbonsäure sein kann. Diese Unterschiede in den einzelnen physikalischen Eigenschaften, namentlich in den Siedepunkten, finden eine Erklärung in der von uns angenommenen verschiedenen Konstitution dieser beiden Körperklassen:



Tricyclen-carbonsäure
Schmp. 152°



Teresantalsäure (Camphentypus)
Schmp. 157°

Breslau, Technische Hochschule, Anfang Februar 1911.

!) Diese Formel enthält mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so daß aus diesem Grunde der Einwurf von May (Dissert. S. 55) hinfällig ist, nach welchem unsere Formel kein asymm. Kohlenstoffatom enthalten soll. Außerdem muß ich die S. 34 gemachte Bemerkung, daß ich die Identität der Teresantalsäure und Tricyclencarbonsäure ausgesprochen hätte, zurückweisen, da ich nur die Möglichkeit einer derartigen Identität nach den damaligen Kenntnissen der Derivate nicht von der Hand gewiesen wissen wollte. Auf alle diese Punkte werde ich an anderer Stelle eingehen. Semmler.