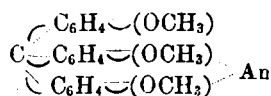


darzustellen<sup>1)</sup>, und dieses Schema gibt z. B. für das Trimethoxytriphenylcarbinol:



Diese Betrachtungsweise führt also wieder zur gleichen Formulierung, wie sie eingangs dargelegt wurde.

Die neue Formulierung gestattet ein planmäßiges Eindringen in die Gesetze der Valenzverteilung und ebnet damit der Anwendung der Elektronentheorie die Wege.

## 102. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über einen neuen primären Alkohol der Sesquiterpen-Reihe, Cedrenol, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ .)

(Eingegangen am 5. März 1912.)

Aus dem Cedernholz-Öl, das aus dem Holze von *Juniperus virginiana* dargestellt wird, ist schon seit langer Zeit ein fester Alkohol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ , isoliert worden<sup>2)</sup>, dem man den Namen Cedrol gegeben hat. Dieser Alkohol ist wahrscheinlich tertiärer Natur und liefert bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln das künstliche »Cedren«,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , von dem Semmler und Spornitz<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, daß es mit dem im Cedernholz-Öl natürlich vorkommenden Cedren chemisch identisch ist. Dieser feste Alkohol Cedrol ist auch in anderen ätherischen Ölen, so in jenem von *Cupressus sempervirens* L.<sup>4)</sup>, *Origanum smyrnaeum* (?)<sup>4)</sup> und *Juniperus chinensis* (?)<sup>5)</sup> festgestellt worden.

Eigentümlicherweise findet sich das feste Cedrol nicht immer im Cedernholz-Öle vor; es scheint so, als ob die klimatischen Verhältnisse, unter denen das Wachstum von *Juniperus virginiana* steht, einen großen Einfluß ausüben, denn während der Destillation des Cedernholzes mit Wasserdampf dürfte wohl ein Entstehen dieses Alkohols aus etwaigen Isomeren oder anderen Bestandteilen des Holzes

<sup>1)</sup> Die Silbe »Chrom« ist eine Abkürzung für das Wort »Chromophor«.  
»Die Valenzlehre«, S. 511.

<sup>2)</sup> Walter, A. 39, 247; Gerhardt, Gerhardts Lehrbuch IV, 353 [1856].

<sup>3)</sup> Unveröffentlichte Mitteilung.

<sup>4)</sup> Schimmel & Co., Berichte 1897, II, 12; 1904, II, 20.

<sup>5)</sup> E. Gildemeister und Hoffmann, »Die ätherischen Öle«, S. 419.

kaum anzunehmen sein. Da nun der Geruch des Cedernholz-Öles von den Abbauprodukten der Sesquiterpen-Verbindungen desselben herzurühren scheint, so versuchten wir, die übrigen Sesquiterpen-Verbindungen, welche außer dem Cedren und dem festen Cedrol im Cedernholz-Öl vorhanden sind, näher zu untersuchen.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, gelang es uns, aus den hochsiedenden Bestandteilen des Öles durch Behandeln mit Phthalsäureanhydrid einen primären Alkohol,  $C_{15}H_{24}O$ , zu isolieren, dem wir den Namen Cedrenol geben. Wir wiesen nach, daß das Cedrenol mit dem Cedren in einfacher naher Beziehung steht, nämlich, daß das Cedrenol dasselbe Kohlenstoffskelett besitzt, wie der Kohlenwasserstoff Cedren, sich von diesem nur dadurch unterscheidet, daß an Stelle einer  $CH_3$ -Gruppe eine  $CH_2.OH$ -Gruppe steht.

Aus dem Zusammenhange des primären Alkohols Cedrenol,  $C_{15}H_{24}O$ , mit dem Cedren,  $C_{15}H_{24}$ , ergibt sich dieselbe Analogie wie wir sie bei den primären Alkoholen  $C_{15}H_{24}O$  der Santalol-Reihe zu den Sesquiterpenen  $C_{15}H_{24}$ , den Santalenen, finden<sup>1)</sup>. Auch hier hat sich gezeigt, daß die Santalole dasselbe Kohlenstoffskelett besitzen wie die Santalene, nur weisen sie an Stelle einer  $CH_3$ -Gruppe eine  $CH_2.OH$ -Gruppe auf. Genau dieselbe Analogie läßt sich auch in der Terpenreihe verfolgen, wo wir u. a. den primären Alkohol Myrtenol,  $C_{10}H_{16}O$ , mit dem Pinen,  $C_{10}H_{16}$ , in demselben ätherischen Öle vergesellschaftet finden<sup>2)</sup>. Auch im Myrtenol steht an Stelle der  $CH_3$ -Gruppe des Pinens die primäre Alkoholgruppe. Ebenso kommt der Gingergras-Alkohol,  $C_{10}H_{16}O$ , neben dem Limonen im Gingergras-Öl vor<sup>3)</sup>.

Durch die Auffindung des Cedrenols ist die Natur der Bestandteile der ätherischen Öle und das Nebeneinandervorkommen von Alkohol und Kohlenwasserstoff wesentlich erweitert und geklärt worden.

#### Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$ .

Wir unterwarfen 2 kg Cedernholz-Öl (Schimmel & Co.),  $d_{20} = 0.9551$ ,  $\alpha_D^{20} = -25^\circ$ , einer systematischen Fraktionierung und erhielten nach mehrmaliger Destillation folgende Fraktionen:

Fraktion	I.	Sdp <sub>7</sub> . = 120—130°, 1345 g, $d_{20} = 0.941$ , $\alpha_D^{20} = -42^\circ$ .
»	II.	Sdp <sub>7</sub> . = 131—145°, 105 g, $d_{20} = 0.974$ , $\alpha_D^{20} = +6^\circ$ .
»	III.	Sdp <sub>7</sub> . = 145—152°, 210 g, $d_{20} = 0.9914$ , $\alpha_D^{20} = +20^\circ$ .
»	IV.	Sdp <sub>7</sub> . = 152—170°, 290 g, $d_{20} = 1.0020$ , $\alpha_D^{20} = +17.5^\circ$ .

<sup>1)</sup> F. W. Semmler und K. Bode, B. **40**, 1128 [1907].

<sup>2)</sup> F. W. Semmler und K. Bartelt, B. **40**, 1363 [1907].

<sup>3)</sup> F. W. Semmler und B. Zaar, B. **44**, 460 [1911].

Die Analyse dieser letzten Fraktion ergab folgendes Resultat:

0.1006 g Sbst.: 0.3000 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O. Ber. C 81.82, H 10.91.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O. » » 81.08, » 11.71.

Gef. » 81.33, » 11.35.

Aus der Analyse dieser Fraktion schien uns hervorzugehen, daß nicht reine Sesquiterpenalkohole, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, vorliegen, sondern daß Verbindungen vorhanden sein müssen, die weniger Wasserstoff aufweisen. Nach den Erfahrungen, die früher in der Santalol-Reihe gemacht worden waren, wurde die letzte Fraktion zur Abscheidung etwaiger primärer Alkohole in folgender Weise behandelt: 6 Portionen zu je 50 g der zwischen 152° und 170° bei 7 mm Druck siedenden Alkoholfraktion wurden mit der gleichen Menge trockenem Phthalsäureanhydrid und der vierfachen Menge absoluten Benzols 3½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dieser Zeit das Benzol im Vakuum vollkommen abgedunstet, der Rückstand in Äther aufgenommen und dem Äther mittels verdünnter Sodalösung vorsichtig die sauren Bestandteile (Phthalestersäure und Phthalsäure) entzogen. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand wurde mit 20-proz. Natronlauge auf dem Wasserbade verseift und der Alkohol mittels Äther extrahiert und demselben durch mehrmaliges vorsichtiges Ausschütteln mit Wasser die im Äther teilweise gelösten Seifen entzogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl mit folgenden Eigenschaften:

Sdp<sub>10</sub> = 161–167°, d<sub>20</sub> = 1.0098, α<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 1°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5230.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O. Mol.-Ref. Ber. 65.93. Gef. 66.56.

Das Destillat ist äußerst zähflüssig und stellt einen farblosen Sirup dar.

0.1078 g Sbst.: 0.3233 g CO<sub>2</sub>, 0.1083 g H<sub>2</sub>O. — 0.1028 g Sbst.: 0.3092 g CO<sub>2</sub>, 0.1010 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O. Ber. C 81.82, H 10.91.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O. » » 81.08, » 11.71.

Gef. » 81.80, 82.00, » 11.24, 10.99.

Die Ausbeute betrug aus je 50 g hochsiedender Fraktion 11.5 g des primären Alkohols.

Über die von Phthalestersäure nicht angegriffenen Bestandteile der hochsiedenden Fraktion soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Cedrenol-acetat, C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>.

Da nun zweifellos der ganzen Darstellungsweise nach ein primärer Alkohol vorliegt, so mußte man annehmen, daß sich Cedrenol auch vollständig acetylieren läßt. Um das Acetat zu gewinnen, verfahren wir

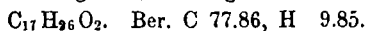
folgendermaßen: 5 g Alkohol wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat  $\frac{3}{4}$  Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, in Wasser gegossen, ausgeäthert, das Essigsäureanhydrid durch Waschen mit Soda entfernt und der Äther verdunstet. Wir erhielten folgende Fraktion:

$$\text{Sdp}_{9.5} = 165-169^{\circ}, d_{20} = 1.0168, n_{\text{D}}^{20} = 1.5021, \alpha_{\text{D}}^{20} = -2^{\circ}.$$



Das Acetat stellt eine farblose, recht leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit dar.

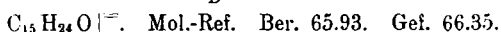
0.0959 g Subst.: 0.2736 g  $\text{CO}_2$ , 0.0870 g  $\text{H}_2\text{O}$ .



Gef. » 77.81, » 10.15.

Durch Verseifen des Acetats mittels alkoholischer Kalilauge wurde das Cedrenol regeneriert; dieses reinste Cedrenol besitzt folgende Daten:

$$\text{Sdp}_{9.5} = 166-169^{\circ} \text{ (Thermometer im Dampf), } d_{20} = 1.0083, \alpha_{\text{D}}^{20} = \pm 0^{\circ}, \\ n_{\text{D}}^{20} = 1.5212.$$



#### Cedrenol-chlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Cl}$ .

Wenn auch die Darstellung der Chloride aus primärem Alkohol in Bezug auf die Ausbeute viel zu wünschen übrig läßt, wie auch aus den Erfahrungen bei Myrtenol hervorgeht, so bieten doch diese Chloride ein vorzügliches Ausgangsmaterial, um von ihnen aus durch Reduktion in alkalischer Lösung zu den dem Alkohol zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen; genau so wie Myrtenol in Pinen, Gingerol in Limonen überführbar ist, kann auch Cedrenol in Cedren umgewandelt werden.

6 g Cedrenol wurden in absolut-petrolätherischer Lösung in  $6\frac{1}{2}$  g Phosphorpentachlorid behandelt. Es fand lebhafte Salzsäureentwicklung statt. Zur Beendigung der Reaktion wurde 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt, das Reaktionsprodukt von etwas überschüssigem  $\text{PCl}_5$  abgegossen, mit Wasser und Soda gewaschen, getrocknet und destilliert:

$$\text{Sdp}_{10} = 150-165^{\circ}, d_{20} = 1.001.$$

Das Chlorid stellt eine fast farblose Flüssigkeit dar.

#### Cedren, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ .

Zur Darstellung des dem ungesättigten Alkohol  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ , dem Acetat  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , sowie dem Chlorid  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{Cl}$  zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , wurde das beschriebene Chlorid

auf folgende Weise reduziert: 5 g des Chlorids wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf 8 g Natrium fließen gelassen, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen, eingedampft und das zurückbleibende Öl destilliert. Der über Natrium destillierte Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften:

$$\text{Sdp}_{7.} = 117-130^{\circ}, d_{20} = 0.931, n_D = 1.5080, \alpha_D^{20} = -3^{\circ}.$$

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ . Mol.-Ref. Ber. 64.45. Gef. 65.32.

0.0934 g Sbst.: 0.2980 g  $\text{CO}_2$ , 0.0969 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ . Ber. C 88.23, H 11.77.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ . » » 87.38, » 12.62.

Gef. » 87.96, » 11.73.

Man kann auch derart verfahren, daß man das Chlorid vor der Reaktion mit Natrium und Alkohol nicht destilliert, sondern das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Cedrenol direkt mit Natrium und Alkohol reduziert. Wir erhielten nach zweimaliger Destillation über Natrium 2 Fraktionen:

I.  $\text{Sdp}_{8.5.} = 117-124^{\circ}, d_{20} = 0.929, \alpha_D^{20} = +13^{\circ}, n_D^{20} = 1.5052.$

II.  $\text{Sdp}_{8.5.} = 140-170^{\circ}.$

Letztere Fraktion stellte der Analyse nach einen Oxyäthyläther dar.

Wie hieraus hervorgeht und nicht anders zu erwarten ist, weichen die physikalischen Eigenschaften, namentlich die Polarisation der auf diese beiden Weisen dargestellten Cedrene von einander ab. Wahrscheinlich spielt die Art der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und die nachfolgende Destillation des Chlorids im Vakuum bei relativ hoher Temperatur eine invertierende Rolle.

Für uns kam es jedoch in erster Linie darauf an, die chemische Natur des Kohlenwasserstoffes  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$  festzulegen, und dies gelang durch Überführung der erhaltenen Kohlenwasserstoffe in die von F. W. Semmler und F. Risse<sup>1)</sup> beschriebene Cedren-dicarbon-säure.

Cedren-ketosäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , und Cedren-dicarbon-säure,  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ .

Der bequemste Weg, Cedren zu identifizieren, dürfte in der Darstellung der festen Dicarbon-säure vom Schmp.  $182.5^{\circ}$  liegen. Zu diesem Zwecke ozonisierten wir nach der bewährten Vorschrift von Semmler und Risse den Kohlenwasserstoff in Eisessiglösung und zersetzten in bekannter Weise das Ozonid. Als sauren Bestandteil

<sup>1)</sup> B. 45, 358 [1912].

der Ozonisierung erhielten wir aus 5 g Kohlenwasserstoff 1.2 g Cedren-ketosäure,  $C_{15}H_{24}O_3$ , deren Siedepunkt bei 8 mm zwischen  $202^\circ$  und  $211^\circ$  liegt, und deren physikalische Daten vollkommen übereinstimmen mit jener Ketosäure; die Semmler und Risse aus dem natürlichen Cedren erhielten.

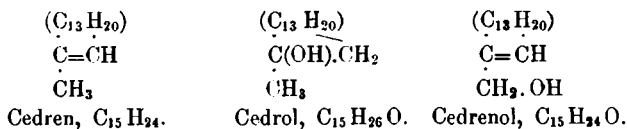
1.2 g der beschriebenen Cedren-ketosäure wurden in Natronlauge gelöst und zu einer Lösung von 4 g Natronlauge 75 ccm Wasser und 6 g Brom zugefügt. Es schied sich nach kurzer Zeit eine bedeutende Menge von Bromoform ab. Nach dem Ausäthern der alkalischen Lösung wurde diese unter Versetzen mit Bisulfitlösung mit Schwefelsäure angesäuert und die sich ausscheidende Säure in Äther gegossen, der Äther verdampft, der Rückstand kurze Zeit mit Wasserdampf destilliert und in stark verdünntem Alkohol gelöst. Der Alkohol wurde hierauf abgedampft, die wäßrige Lösung von etwas ausgeschiedenem Öle filtriert und erkalten gelassen. Es schieden sich von etwas Öl durchsetzte Krystalle aus, zu deren Reinigung erst eine mehrfache Umkrystallisation aus verdünnter Salpetersäure notwendig war. Die gereinigte Säure zeigte den Schmp. von  $179.5^\circ$  und erwies sich als identisch mit der Cedren-dicarbonensäure<sup>1)</sup>.

#### Zusammenfassung der Resultate.

I. In dem Cedernholzöl findet sich außer dem festen Cedrol,  $C_{15}H_{26}O$  vom Schmp.  $85^\circ$  ein primärer Alkohol  $C_{15}H_{24}O$ , der tricyclisch und einfach ungesättigt ist und dem wir den Namen Cedrenol geben, in einer Ausbeute von ca. 3% vor.

II. Dem primären Alkohol liegt dasselbe Kohlenstoffskelett zugrunde wie dem Cedren.

III. Die Konstitution des Cedrenols ist demnach eindeutig bestimmt: es muß die primäre Gruppe  $CH_2.OH$  im Cedrenolmolekül an der Stelle stehen, wo sich sowohl im Cedren als auch im festen Cedrol die  $CH_3$ -Gruppe befindet. Demnach verhält sich das Cedren zum Cedrol und zum Cedrenol so wie



Wir stehen nicht an, im Cedrenol event. ein bicyclisches System der Terpenreihe anzunehmen, verbunden mit einem anderen monocyclischen System.

Breslau, Technische Hochschule.

<sup>1)</sup> loc. cit.