

3) 1.9-Diphenyl-nonan aus 1.9-Diphenyl-nonan-5-on.

Über Diphenyl-nonanon aus Di-cinnamal-aceton, vergl. Borsche, l. c.

1.9-Diphenyl-nonan-5-ol, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CH(OH)$, (Sdp.₁₁ 251°) bildet eine zähe, farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht krystallisierte.

0.1784 g Sbst.: 0.5560 g CO₂, 0.1525 g H₂O.
C₂₁H₂₈O. Ber. C 85.07, H 9.52.
Gef. » 85.00, » 9.56.

Mit Chlorzink erhitzt, geht es über in

1.9-Diphenyl-*Δ*⁴-nonen,
 $H_5C_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$,
ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp.₁₁ 231–233°.

0.1767 g Sbst.: 0.5884 g CO₂, 0.1527 g H₂O.
C₂₁H₂₆. Ber. C 90.59, H 9.42.
Gef. » 90.81, » 9.67.

Schüttelt man es in alkoholischer Lösung bis zur Permanganatbeständigkeit mit H₂ + Pd-Kolloid, so erhält man in vorzüglicher Ausbeute

1.9-Diphenyl-nonan, $H_5C_6 \cdot (CH_2)_9 \cdot C_6H_5$,
ein farbloses Öl vom Sdp.₁₁ 235°.

0.2028 g Sbst.: 0.6672 g CO₂, 0.1785 g H₂O.
C₂₁H₂₈. Ber. C 89.98, H 10.07.
Gef. » 89.73, » 9.95.

489. F. W. Semmler und Felix Risse: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (zur Konstitution des Selinens).

(Eingegangen am 9. Dezember 1912.)

In unserer letzten Abhandlung¹⁾ wurde gezeigt, daß das Sesquiterpen Selinen, C₁₅H₂₄ aus Sellerie-Samen durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden kann. Über seine Konstitution wurde soviel ermittelt, daß es nach seinen physikalischen Daten zweifellos bicyclisch zweifach ungesättigt ist, also zwei Ringe und zwei doppelte Bindungen enthält. Dieser Schluß, hergeleitet aus den physi-

¹⁾ B. 45, 3301 [1912].

kalischen Daten, wurde bestätigt durch das chemische Verhalten insofern, als es gelang, ein Dihydrochlorid vom Schmp. 72—74° herzustellen. Das aus diesem Dihydrochlorid regenerierte Selinen stimmte in seinen physikalischen Daten und auch in seinem chemischen Verhalten im allgemeinen mit dem natürlich vorkommenden Selinen überein, nur lag die optische Aktivität des regenerierten Selinens, wie früher schon betont wurde, etwas anders, da das regenerierte höher drehte als das ursprünglich im ätherischen Öle vorkommende. Diese Abweichung konnte aber durch Invertierung usw. hervorgerufen werden, konnte auch dadurch bedingt sein, daß das regenerierte Selinen eine etwas andere Konstitution, vielleicht in einer verschiedenen Lage einer doppelten Bindung, aufwies. Es ist auffallend, daß das regenerierte Selinen und das ursprüngliche Selinen im wesentlichen dasselbe Dihydrochlorid liefern, aber immerhin kann z. B. ein Unterschied vorhanden sein insofern, als in dem einen Falle eine semicyclische Doppelbindung vorhanden ist und in dem anderen Falle die eine der beiden doppelten Bindungen im Ringe liegt, ein Unterschied, wie er z. B. zwischen dem Pseudo-(β)-Phellandren und dem Ortho-(α)-Phellandren vorkommt. Es sei nun vorausgeschickt, daß in der Tat nach unseren bisherigen Untersuchungen das regenerierte Selinen nicht vollständig chemisch identisch ist mit dem ursprünglichen. Um alle diese Fragen zu entscheiden, die sich bei dem großen Molekül $C_{15}H_{24}$ recht schwierig gestalteten, wurde zur Oxydation gegriffen, um die etwaigen Spaltungsstücke zu vergleichen.

Es stellte sich heraus, daß sowohl bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat als auch bei der Oxydation mit Ozon im wesentlichen dieselben Resultate erhalten wurden. Der Einfachheit halber seien in dieser Mitteilung nur die Resultate der Oxydation mit Ozon erwähnt. Es sei ferner vorausgeschickt, daß es, wie im Folgenden gezeigt werden wird, nunmehr das erste Mal gelungen ist, mit positiver Gewißheit ein semicyclisches Sesquiterpen in der Natur nachzuweisen. Schon früher hatte der eine von uns auf die Möglichkeit, ja sogar Wahrscheinlichkeit des Vorkommens derartiger semicyclischer Sesquiterpene in ätherischen Ölen hingewiesen. Nachdem nunmehr auch ein semicyclisches Sesquiterpen nachgewiesen ist, tritt die Ähnlichkeit der Sesquiterpene mit den Terpenen in ihrer Konstitution noch viel mehr hervor.

Ozonisierung des Pseudo-(β)-Selinens.

20 g natürliches Selinen wurden in der üblichen Weise in Eisessig gelöst und bis zur vollständigen Ozonisation Ozon durchgeleitet; hierauf wurde das Ganze weiterhin mit Eisessig verdünnt und am Rückfluß-

kühler durch Erhitzen zersetzt. Nach ca. $\frac{1}{2}$ -ständiger Reaktion wurde die Essigsäure im Vakuum soweit wie möglich bei niedriger Temperatur weggenommen, der Rückstand in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Soda gewaschen. Auf diese Weise erhält man in dem Äther die indifferenten Oxydationsprodukte (Lösung A) und in der wäßrigen alkalischen Lösung die sauren Oxydationsprodukte (Lösung B).

Indifferente Ozonisationsprodukte. Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ ¹⁾.

Die ätherische Lösung A, welche die indifferenten Ozonisationsprodukte enthält, wurde durch Absieden des Äthers von letzterem befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. 20 g Selinen, welche zu obiger Ozonisierung Verwendung fanden, ergaben ozonisiert, schließlich im Vakuum fraktioniert destilliert, folgende zwei Fraktionen:

I. Sdp₁₁. 140—180°, 4 g, d_{20} 1.0421, n_D 1.49775, $\alpha_D + 4^\circ 24'$.

0.1299 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.1110 g H₂O.

Gef. C 72.81, H 9.49.

II. Sdp₁₁. 180—195°, 8 g, d_{20} 1.0730, n_D 1.50058, $\alpha_D + 3^\circ$.

0.0971 g Sbst.: 0.2599 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

Gef. C 73.00, H 9.58.

Ein Versuch, Fraktion II durch Oxydation mit Kaliumpermanganat weiterhin zu reinigen, verlief in folgender Weise: 8 g Substanz von mehreren Ozonisationen wurden mit 4.5 g Kaliumpermanganat in 125 g Aceton usw. oxydiert; es trat nur noch allmähliche Entfärbung ein. In üblicher Weise weiter behandelt, ergab sich jetzt eine Fraktion Sdp₁₁. 179—186°, d_{20} 1.0644, n_D 1.49983, $\alpha_D + 6^\circ 36'$.

0.1013 g Sbst.: 0.2729 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

Gef. C 73.47, H 9.76.

Man erkennt, daß ein großer Unterschied zwischen Fraktion I und II nicht vorhanden ist, daß ferner die Oxydation mit Kaliumpermanganat wohl einen geringen Teil weiter oxydiert hat, wie aus der erhöhten Rechtsdrehung hervorgeht, die Analyse ergab aber auch in letzterem Falle nur geringe Unterschiede. Eine Formel berechnet sich hierauf nicht, wie ja auch von Hause aus zu erwarten war, da wir bei derartigen Ozonisationen immer daran denken müssen, daß außer den entstehenden Ketonen und Aldehyden ein Teil von Superoxyden usw. vorhanden ist, die den Kohlenstoffgehalt stark herunterdrücken.

¹⁾ Konstitution s. unten.

Um nun eine weitere Reinigung zu erzielen, mußte danach gestrebt werden, krystallisierte Produkte zu erhalten. Das Semicarbazid zeigte sich auch in diesem Falle als gut brauchbar, indem ein gut krystallisiertes Disemicarbazon erhalten wurde.

Disemicarbazon, $C_{13}H_{20} \cdot (N \cdot NHCONH_2)_2$.

11 g frisch dargestellter Fraktionen vom Sdp_{11} . 180–195° wurden in der üblichen Weise mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat versetzt. Man läßt 24 Stunden stehen und gießt alsdann das Ganze auf Eis. Hierbei scheidet sich das Disemicarbazon in festem Zustande aus. Nach dem Schmelzen des Eises wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das auf dem Filter zurückbleibende Disemicarbazon aus Methylalkohol umkrystallisiert. Aus 22 g rohem Semicarbazon wurden 5 g reines Disemicarbazon erhalten; Eigenschaften: Schmp. 228° unter Zersetzung.

0.1001 g Sbst.: 0.2032 g CO_2 , 0.0757 g H_2O . — 0.1412 g Sbst.: 31.1 cem N (20°, 754 mm).

$C_{13}H_{26}N_6O_2$. Ber. C 55.9, H 8.07, N 26.09.
Gef. » 55.36, » 8.40, » 25.46.

Aus diesem Disemicarbazon vom Schmp. 228° wurde das Diketon in folgender Weise regeneriert:

5 g Disemicarbazon werden mit einer Lösung von 12 g Oxalsäure in 80 g Wasser am Rückflußkühler ca. $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht; nach dem Abkühlen wird mit Äther aufgenommen, der Äther mit ammoniakalischem Wasser neutralisiert, alsdann zur Entfernung des Ammoniaks und der substituierten Ammoniate mit konzentrierter Kaliumbisulfatlösung geschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers wird im Vakuum destilliert: Sdp_{11} . 178–180°, d_{20} 1.0566, n_D 1.49994, $\alpha_D + 15^\circ$.

0.1146 g Sbst.: 0.3133 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .
 $C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.
Gef. » 74.56, » 9.91.

Mol.-Ref. Gef. 57.92 ($d = 1.057$, $n = 1.50$). Ber. für Diketon $C_{13}H_{20}O_2$ 58.29.

Man erkennt hieraus, daß die physikalischen Daten bis auf die Drehung nicht wesentlich abgenommen haben gegenüber der Rohfraktion, aus der das Disemicarbazon gewonnen wurde. Es sei hier hinzugefügt, daß auch Fraktion I dasselbe Disemicarbazon vom Schmp. 228° lieferte. Die Analyse des reinen Diketons, verglichen mit den obigen Analysen von Fraktion I und II, ergibt ein Ansteigen des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes, woraus, wie schon oben mitgeteilt wurde, klar hervorgeht, daß dem Diketon Superoxyde usw. beigemengt sind, die den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt herunterdrücken.

Vergleichen wir nun die Formel des Diketons $C_{13}H_{20}O_2$ mit der Formel des Selinens $C_{13}H_{24}$, so ergibt sich, daß zwei Kohlenstoff-

atome aboxydiert sein müssen, die also entweder in einer Seitenkette oder semicyclisch an den Kohlenstoffrest C_{13} gebunden sind; da ferner das Diketon $C_{13}H_{20}O_2$, wie aus der Molekularrefraktion ohne allen Zweifel hervorgeht, vollständig gesättigt ist, so müssen in ihm zwei Ringe vorhanden sein, diese beiden Ringe sind aber schon im Selinen vorhanden. Bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung ergibt sich nun aber, daß eine Säure entsteht, die nur ein Kohlenstoffatom weniger enthält, so daß die beiden Ketogruppen nur eindeutig vorhanden sein können und zwar einmal als Methylketogruppe, sodann das zweite Mal als ringförmige Ketogruppe. Hieraus folgt aber wiederum, daß die Konstitution des angewandten Selinens nur so sein kann, daß einmal eine Methylengruppe in einer Seitenkette vorhanden ist, und das zweite Mal eine Methylengruppe direkt an den Ring gebunden ist.

Aus allem diesen folgern wir, daß das angewandte Selinen zu den Pseudo-sesquiterpenen gehört, und daß ihm, wenn die Oxydationsprodukte mit alkalischer Bromlösung mit in Betracht gezogen werden, weiter unten stehende Konstitution zukommen kann.

Die Stellung der Methyl-Gruppe, der Isopropenyl-Gruppe und der Methylen-Gruppe haben wir zunächst scheinbar willkürlich angenommen, aber gute Gründe aus analogen Verhältnissen mit anderen Sesquiterpenen haben uns dazu veranlaßt, einen derartigen Bau des ganzen Moleküls anzunehmen, indem wir noch hinzufügen, daß diese Formel zunächst weiter nichts bezeichnen soll, als ein leicht verständliches Bild zu geben von den bisher erhaltenen zahlreichen Umsetzungsprodukten.

Die bei der Ozonisation des natürlich vorkommenden Selinens entstehenden sauren Produkte sind außerordentlich gering, und sie haben sich im wesentlichen als identisch erwiesen mit den sauren Ozonisationsprodukten, die bei der Ozonisierung des regenerierten Selinens entstehen, vergl. weiter unten. Wir nehmen keinen Anstand zu schließen, daß dem natürlich vorkommenden Selinen, das eine Methylengruppe direkt an den Kern gebunden enthält, geringe Mengen eines zweiten Selinens beigemischt sind, das keine Methylendoppelbindung am Kern aufweist, sondern diese doppelte Bindung im Ringe selbst enthält.

Ozonisation des regenerierten Selinens (Ortho-[α]-Selinens).

Wie in der letzten Abhandlung mitgeteilt wurde, läßt sich das Selinen aus dem krystallisierten Dihydrochlorid gewinnen, welches sich von dem natürlichen Selinen nur dadurch unterscheidet, daß es den polarisierten Lichtstrahl stärker nach rechts ablenkt, und zwar läßt sich keine Konstanz in der Drehung hierbei erzielen, wie ja

auch leicht erklärlich ist, da einmal das Abspaltungsmittel und alsdann die Temperatur nicht immer ganz genau innegehalten werden können.

Als Eigenschaften eines regenerierten Sesquiterpens seien folgende Konstanten angegeben: Sdp_{11} . 128—132°, d_{20} 0.9190, n_D 1.50920, $\alpha_D + 61^\circ 36'$.

Bei der Ozonisation dieses Selinens stellte es sich nun heraus, daß zwar ebenfalls sowohl indifferente Ozonisationsprodukte als auch saure Oxydationsprodukte erhalten wurden; beim dem regenerierten Selinen überwiegen jedoch bei weitem die sauren Reaktionsprodukte.

6 g regeneriertes Selinen wurden, wie oben bei dem natürlich vorkommenden Selinen angegeben wurde, ozonisiert. Hierbei wurden nur erhalten $1\frac{3}{4}$ g Indifferentes, jedoch 3 g Säure. Aus den indifferenten Produkten wurde ebenfalls, aber in sehr schlechter Ausbeute, das Disemicarbazon (Schmp. 228°) erhalten.

Die Untersuchung der sauren Produkte ergab Folgendes. Nach dem Absieden des Äthers aus saurer Lösung wurde eine Säure erhalten, die direkt auf Ester verarbeitet wurde, da bei der Destillation im Vakuum immer eine gewisse Zersetzung eintritt.

Diketo-monocarbonsäure, $C_{14}H_{22}O_4$.

Der saure Rückstand wurde genau neutralisiert, mit Silbernitrat gefällt, das ausgeschiedene Silbersalz auf Tonteller gestrichen und im Vakuum getrocknet. Nach dem vollständigen Trocknen wird es mit überschüssigem Jodmethyl in den Methylester übergeführt.

Methylester der Selinen-Diketo-monocarbonsäure.

In bekannter Weise isoliert, zeigte der Methylester folgende Eigenschaften: Sdp_{11} . 185—190°, d_{20} 1.0635, n_D 1.47889; Ausbeute $1\frac{3}{4}$ g. $\alpha_D + 4^\circ 24'$.

0.1036 g Sbst.: 0.2532 g CO_2 , 0.0833 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O_4$. Ber. C 67.16, H 8.96.

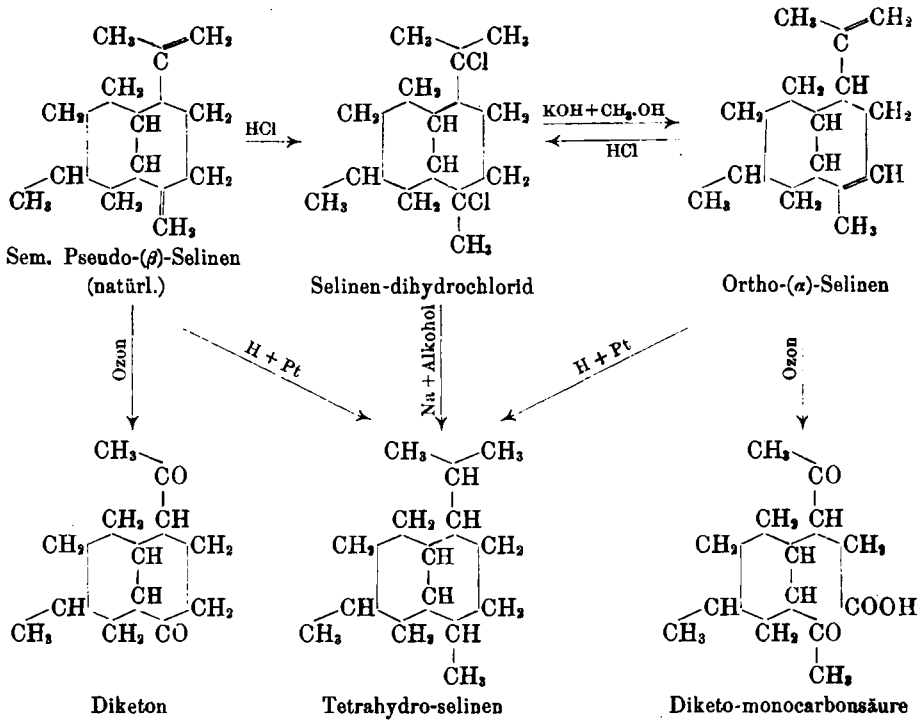
Gef. » 66.66, » 8.93.

Mol.-Ref. Gef. 71.45 ($d = 1.064$, $n = 1.479$). Ber. für $C_{15}H_{24}O_4$ 71.56.

Hieraus ergibt sich als Bruttoformel für die freie Säure die Formel $C_{14}H_{22}O_4$.

Aus diesen Ozonisationsprodukten des Selinens ist zu schließen, daß bei der Ozonisation das Diketon in ganz untergeordneter Menge entsteht, auch bei der Regenerierung das semicyclische Selinen nur in untergeordnetem Maße auftritt. Das Entstehen einer Diketo-monocarbonsäure weist darauf hin, daß bei der Chlorwasserstoffabspaltung die doppelte Bindung in den Ring gerückt ist.

Um die einzelnen Reaktionen besser zu verstehen, geben wir folgende Formeln:



Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das natürlich vorkommende Selinene ist ein Gemenge, das aber hauptsächlich aus semicyclischem Pseudo-(β)-Selinene besteht und nur wenig Ortho-(α)-Selinene enthält.

2. Das Pseudo-(β)-Selinene läßt sich über die Dihydrochlorid-Verbindung überführen in das Ortho-(α)-Selinene, dem nur wenig Pseudo-(β)-Selinene beigemengt ist; beide geben dasselbe feste Dihydrochlorid.

3. Das Selinene bietet ein typisches Beispiel für die Verschiebbarkeit der doppelten Bindung aus der Methylenstellung in den Kern, so daß die Verhältnisse in der Sesquiterpen-Reihe auch in dieser Beziehung vollkommen analog sind jenen in der Terpenreihe.

Breslau, Technische Hochschule, im Dezember 1912.