

zidchlorid, und in stärkerem Maße wie bei der Umsetzung mit Ammoniak, Äthylamin und Anilin, oxydierend zu wirken scheint. Auch in diesem Fall konnten zunächst nur Benzal-phenylhydrazon und Diphenyl-tetrazin herausgearbeitet werden.

#### Azin des Benzoyl-malonsäureesters.

10 g Dibenzhydrazidchlorid (1 Mol.) wurden in 500 ccm Äther mit der aus 3.2 g Natrium (4 Atome) und 35 g Malonester (6 Mol.) bereiteten Menge Natriummalonester am Rückflußkühler etwa 20 Stunden erwärmt. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, die ätherische Schicht gewaschen und getrocknet, dann im Vakuum bei 100° eingedunstet. Das rückständige Öl erstarrte beim Erkalten und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 103°. Ausbeute 14 g.

0.2048 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{23}H_{22}O_8N_2$ . Ber. N 5.34. Gef. N 5.78.

Ziemlich in Äther und kaltem, leichter in heißem Alkohol, nicht in Wasser löslich.

Heidelberg, Chem. Institut der Univers., 25. März 1914.

### 170. F. W. Semmler und W. Jakubowicz: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Trennung und Eigenschaften der im ostindischen Copaivabalsam-Öl vorkommenden Sesquiterpene (Gurjunene); Derivate dieser Sesquiterpene).

(Eingegangen am 28. März 1914.)

#### A. Bisherige Untersuchungen

Über den Gurjunbalsam und über das aus diesem Balsam gewonnene Öl liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor. Unter den ausführlichsten Arbeiten sind besonders zu erwähnen: Deussen und Philipp<sup>1)</sup>, Deussen<sup>2)</sup>, ferner Philipp<sup>3)</sup>, in letzterer Dissertation finden wir auch ausführliche Angaben über den Ursprung des Gurjunbalsams, der hauptsächlich in Ostindien von verschiedenen Dipterocarpus-Arten gewonnen wird, daher auch der Name »ostindisches Copaivabalsamöl«<sup>4)</sup>. Auch in den Berichten der Firma

<sup>1)</sup> A. 369, 56 [1909].    <sup>2)</sup> A. 374, 108 [1910].

<sup>3)</sup> Inaug.-Diss., Leipzig 1910.

<sup>4)</sup> Vergl. Ar. 241, 372 ff. [1903], ferner Tschirch: »Die Harze und die Harzbehälter, 2. Aufl., 489 ff. [1906].

Schimmel & Co. finden sich verschiedene wichtige Angaben über den Balsam resp. über die Öle<sup>1)</sup>.

Der Gurjunbalsam zeigt eine große Ähnlichkeit mit vielen Copaivabalsamen; man hat sich bemüht, eine Reaktion auf den Balsam resp. auf das aus diesem Balsam gewonnene Öl herzustellen. Nach Dodge und Olcott gibt man zu einer Lösung von 4 Tropfen Copaivabalsam und 15 ccm Eisessig 4—6 Tropfen konzentrierte Salpetersäure; reiner Copaivabalsam bleibt unverändert, während sich bei Gegenwart von Gurjunbalsam die Eisessiglösung purpurrot färbt. — Nach der Turnerschen Reaktion werden 3—4 Tropfen Copaivabalsam in 3 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit einem Tropfen frisch bereiteter, 10-proz. Natriumnitrit-Lösung versetzt und sehr vorsichtig auf 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure geschichtet. Bei reinem Copaivabalsamöl bleibt die Eisessigschicht farblos, dagegen gibt vorhandener Gurjunbalsam sehr schnell eine violette Färbung. Nach Schimmel & Co. (l. c.) gibt der Parabalsam die Gurjunbalsam-Reaktion; allerdings sei nicht ausgeschlossen, daß er wahrscheinlich mit Gurjunbalsam verfälscht ist. Diese Farbreaktionen kommen den Sesquiterpenen zu, die sich in dem Gurjunbalsam finden. Deussen und Philipp (l. c.) haben nun versucht, durch Darstellung eines festen Derivates aus den Sesquiterpenen des Gurjunbalsamöles ein andres Kriterium für die Anwesenheit von Gurjunbalsamöl zu finden. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewannen sie einen sauerstoffhaltigen Körper, der ein festes Semicarbazou von charakteristischen Eigenschaften lieferte.

Durch Arbeiten mit Sesquiterpenen, gewonnen aus andren ätherischen Ölen, sahen wir uns veranlaßt, auch die in dem Gurjunbalsamöl vorkommenden Sesquiterpene näher zu untersuchen; wir sind z. T. zu andren Resultaten gelangt als die bisherigen Forscher.

Nach der Auffassung von Deussen und Philipp besteht das Gurjunbalsamöl hauptsächlich aus verschiedenen Sesquiterpenen, von denen Deussen angibt, daß der eine niedrig siedende Anteil wahrscheinlich bicyclischer Natur ist und Linksdrehung aufweist, während das höher siedende wahrscheinlich tricyclischer Natur ist und rechts dreht. Philipp ist der Ansicht, daß neben tricyclischen Sesquiterpenen eventuell noch ein bicyclisches Sesquiterpen sich im Gurjunbalsamöl befindet.

Durch recht umfangreiche und ausführliche Untersuchungen zeichnen sich die Arbeiten von Deussen und Philipp aus; trotz der sorgfältigsten fraktionierten Destillation ist es aber den Forschern nicht gelungen, eine Trennung der Sesquiterpene vorzunehmen. Auch

<sup>1)</sup> Ber. v. Sch. & Co. Oktober 1908, S. 59; ebendasselbst April 1909, S. 34.

konnte die Zusammensetzung des Ketons, welches das charakteristische Semicarbazon liefert, nicht mit Sicherheit festgestellt werden; die Forscher erhielten das Keton nur in flüssigem Zustande, auch konnte nicht festgestellt werden, welchem Sesquiterpen die Farbreaktionen zukommen. Da eine Trennung der Sesquiterpene bisher nicht gelang, konnte auch nicht ermittelt werden, von welchem Sesquiterpen das Keton herrührt, ja man nahm an, daß sich das Keton aus beiden Sesquiterpenen herstellen läßt.

Wie oben bereits erwähnt, mußten wir die schwierige Aufgabe, eine Trennung der Sesquiterpene zu erzwingen, versuchen, da uns an andren Stellen ähnliche Eigenschaften begegneten, und da gerade die Turnersche Reaktion auf eine ganz besondere Konstitution des einen der im Gurjunbalsamöl vorhandenen Sesquiterpene hinwies. Erst die vielseitigsten, jahrelangen Versuche, die der eine von uns mit mehreren Schülern anstellte<sup>1)</sup>, vor allen Dingen aber die Untersuchungen, die in vorliegender Arbeit nach den verschiedensten Richtungen hin erst nach vielen vergeblichen Bemühungen schließlich von Erfolg gekrönt waren, brachten Licht in die verworrene Zusammensetzung und in die Trennung der hauptsächlichsten beiden Sesquiterpene des Gurjunbalsamöles.

#### B. Eigene Untersuchungen.

Zum besseren Verständnis der im Gemenge in dem Gurjunbalsamöl vorkommenden Sesquiterpene vorgenommenen Reaktionen werden die mit den möglichst gereinigten Sesquiterpenen vorausgeschickt.

a) Reaktionen, die mit den möglichst gereinigten Sesquiterpenen vorgenommen wurden.

In den Untersuchungen, die der eine von uns<sup>2)</sup> mit dem Cedren vorgenommen hatte, war festgestellt worden, daß durch Oxydation des Cedrens  $C_{15}H_{24}$  mit Chromsäure ein Keton  $C_{15}H_{22}O$  erhalten werden konnte, das ein charakteristisches Semicarbazon usw. lieferte. Bei der Auslegung dieser eigentümlichen Reaktion war damals angenommen worden, daß zuerst die doppelte Bindung oxydiert wird, alsdann eine Wasserabspaltung stattfindet und die übrig bleibende  $CH.OH$ -Gruppe zu  $CO$  oxydiert wird. Diese Auffassung dürfte jetzt nicht mehr aufrecht erhalten werden können, sondern man muß wohl annehmen, daß es eine  $CH_2$ -Gruppe ist, die im Cedren der doppelten Bindung benachbart steht und durch die Chromsäure zu  $CO$  oxydiert wird; analoge Versuche, die mit andren ungesättigten Kohlenwasserstoffen vorgenommen wurden, haben inzwischen diese Vermutung be-

<sup>1)</sup> S. u. a. Semmler und Spornitz, B. 47, 1029 [1914].

<sup>2)</sup> Semmler und Hoffmann, B. 40, 3571 [1907].

stätigt. Auch von anderer Seite ist eine ähnliche Oxydation beobachtet worden; so konnte das Pinen  $C_{10}H_{16}$  zu Verbenon  $C_{10}H_{14}O$  oxydiert werden<sup>1)</sup>. Allerdings ließen diese Forscher das Pinen mehrere Monate an der Luft stehen und der Sauerstoff der Luft genügte, um das Pinen zu Verbenon überzuführen. Es wurde inzwischen von dem einen von uns festgestellt, daß das Pinen auch mit Chromsäure direkt oxydiert Verbenon liefert, resp. den zugehörigen Alkohol das Verbenol  $C_{10}H_{16}O$ . Auch andere Oxydationsmittel eignen sich für diese eigentümliche Reaktion.

Angeregt durch diese Auffassung, gingen wir an die Oxydation der Sesquiterpene aus dem Gurjunbalsamöl mit Chromsäure.

### I. Reindarstellung des Tricyclo-Gurjunens (Cedren-Typus) ( $\beta$ -Gurjunen).

Deussen und Philipp hatten versucht, durch sorgfältiges Fraktionieren, wie oben bereits erwähnt, zu verschiedenen Sesquiterpenen zu gelangen; sie konnten ein stark linksdrehendes, von einer Drehung von ca.  $80^\circ$  links und ein schwach rechtsdrehendes, von ca.  $1^\circ$  nach rechts auf diese Weise schließlich herstellen. Wir versuchten anfangs durch fraktionierte Destillation diese Trennung auszuführen. Wie wir unten sehen werden, gelang es uns auch, ein noch stärker linksdrehendes zu erhalten, die Rechtsdrehung aber konnte ebenfalls nie weiter wie in den Untersuchungen von Deussen und Philipp getrieben werden. Es wurde wiederholt versucht, auf chemischem Wege eine Trennung vorzunehmen, die in folgender Weise gelang.

#### 1. Darstellung auf dem Wege der Oxydation durch Zerstörung des hauptsächlich beigemengten zweiten tricyclischen Sesquiterpens.

50 g Roh-Gurjunen ( $d_{20} = 0.922$ ,  $n_D = 1.50737$ ,  $\alpha_D = -55$ ) wurden in 250 g Eisessig gelöst, dazu allmählich aus dem Tropftrichter eine Auflösung von 42 g Chromsäure in Eisessig unter Turbinieren zugelassen und zwar in dem Zeitraum von einer Stunde. Alsdann wurde das Ganze auf das Wasserbad gesetzt und ca. 30 Minuten erwärmt, bis die Lösung eine rein grüne Färbung angenommen hatte. Nach dem Abkühlen wird die grüne Lösung in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther nochmals mit Wasser gewaschen, alsdann mit Sodawasser ausgeschüttelt, um die sauren Bestandteile und etwaige nicht verbrauchte Chromsäure zu entfernen. Die ätherische Lösung wird vom Äther befreit und der Rückstand im Vakuum destilliert. — Man erhält bei dieser Destillation hauptsächlich zwei Fraktionen:

Fraktion I:  $Sd_{p_{10}}$ .  $118-150^\circ$ , Fraktion II:  $Sd_{p_{10}}$ .  $150-185^\circ$ .

<sup>1)</sup> A. Blumann und O. Zeitschel, B. 46, 1178 [1913].

Die erste Fraktion zeigte folgende Daten:  $d_{20} = 0.9345$ ,  $\alpha_D = +28$ ,  $n_D = 1.50274$ .

Fraktion II zeigte:  $d_{20} = 1.038$ ,  $\alpha_D = +10^\circ$ ,  $n_D = 1.5094$ .

Wir erkennen hieraus, daß die ursprüngliche Linksdrehung des angewandten Roh-Gurjunens in diesen beiden Fraktionen in Rechtsdrehung umgeschlagen war. Man vergleiche hierbei die Oxydationsversuche, die Deussen und Philipp (l. c.) vorgenommen hatten; sie erhielten hierbei linksdrehende Produkte. Wir schicken voraus, daß die Chromsäure den linksdrehenden Kohlenwasserstoff zuerst angreift und alsdann erst den rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff. Ermutigt durch diese Resultate, unterwarfen wir Fraktion I, die im wesentlichen aus Sesquiterpenen besteht, nochmals einer Oxydation mit Chromsäure. Es sei ferner vorausgeschickt, daß die höher siedende Fraktion II etwas Keton, wenn auch nur in geringer Menge, enthält, das Deussen und Philipp durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen hatten.

Die Analyse von Fraktion II ergab:

0.1376 g Sbst.: 0.3879 g  $\text{CO}_2$ , 0.1229 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
Gef. C 76.88, H 9.92.

Die zweite Oxydation der Fraktion I verlief folgendermaßen: Es wurden zur Oxydation die gleichen Mengen der Fraktion I und Chromsäure verwandt wie bei der ersten Oxydation; es wurden nunmehr folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I  $\text{Sdp}_{10}$ . 118—140°, Fraktion II  $\text{Sdp}_{10}$ . 140—155°, Fraktion III  $\text{Sdp}_{10}$ . 155—195°.

Fraktion I zeigte:  $d_{20} = 0.9309$ ,  $n_D = 1.50552$ ,  $\alpha_D = +65^\circ$ , also ein starkes Ansteigen der Rechtsdrehung.

Fraktion II hatte:  $d_{20} = 0.9484$ ,  $n_D = 1.50615$ ,  $\alpha_D = +62^\circ$ .

Fraktion III:  $d = 1.034$ ,  $n_D = 1.51500$ ,  $\alpha_D = +46^\circ$ .

Eine weitere Trennung der in Fraktion I noch vorhandenen verschiedenen Sesquiterpene läßt sich auf diese Weise mit Chromsäure zwar erreichen, aber mit schlechter Ausbeute. Es wurde nunmehr die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung angewandt; sie ergab Folgendes:

50 g der Fraktion I werden in 250 g Aceton gelöst, einige Tropfen Wasser hinzugefügt und mit 80 g (eine etwas größere als auf 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge) fein gepulvertem Kaliumpermanganat unter Kühlung innerhalb 2½ Stunden oxydiert. Dann wurde 12 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, Aceton mit Wasserdampf abgetrieben und abgesaugt; der Niederschlag wurde mit Äther ausgewaschen und weiter wie gewöhnlich verarbeitet.

Es wurden nunmehr folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I  $Sd_{p_{10}}$ . 118—140°, Fraktion II  $Sd_{p_{10}}$ . 140—170°.

Fraktion I hatte folgende Daten:  $d = 0.9322$ ,  $\alpha_D = +76^\circ$ ,  $n_D = 1.50552$ .

Fraktion II zeigte:  $d = 1.019$ ,  $n_D = 1.52001$ ,  $\alpha_D = +70^\circ$ .

Es sei vorausgeschickt, daß, so oft auch nunmehr eine weitere Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat ausgeführt wurde, eine höhere Rechtsdrehung nicht mehr erreicht werden konnte. Durch Kochen über Natrium wurde aus dieser Fraktion das reine rechtsdrehende tricyclische Gurjunen vom Cedren-Typus dargestellt von folgenden Eigenschaften:  $Sd_{p_{13}}$ . 120—123°,  $d = 0.9348$ ,  $n_D = 1.50275$ ,  $\alpha_D = +74.5^\circ$ .

0.0939 g Sbst.: 0.3041 g  $CO_2$ , 0.1006 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}$ . Ber. C 88.16, H 11.84.

Gef. » 88.30, » 11.91.

Mol.-Ref. Ber.  $\mu$  64.45. Gef.  $\mu$  64.53.

Dieses Sesquiterpen bezeichnen wir als Tricyclo-gurjunen (Cedren-Typus). Wie aus den Daten hervorgeht, gehört dieses Sesquiterpen zweifellos zu den tricyclischen und zwar von demselben Typus wie das Cedren<sup>1)</sup>. Dieser tricyclische Typus unterscheidet sich von dem andren tricyclischen Typus dadurch, daß dieser letztere mit Terpenen in engem Zusammenhange steht und sich z. B. vom Tricyclen ableitet, zu welchem ferner z. B. das  $\alpha$ -Santalen gehört.

Derivate des Tricyclo-gurjunens (Cedren-Typus). Zu unserer großen Verwunderung stellte sich heraus, daß bei der Oxydation dieses tricyclischen Gurjunens sowohl mit Chromsäure als auch mit Kaliumpermanganat das von Deussen und Philipp dargestellte Keton in hervorragendem Maße und vorzüglicher Ausbeute entsteht. Wir schicken ferner voraus, daß das Keton sich einzig und allein von diesem tricyclischen Sesquiterpen, das sich zu ungefähr 33% im Gurjunbalsamöl findet, ableitet.

Gurjunen-ke-ton,  $C_{15}H_{22}O$ .

Sämtliche hochsiedende Fraktionen, die sowohl mit Chromsäure als auch mit Kaliumpermanganat gewonnen wurden, gaben auf Zusatz von Semicarbazid-Lösung ein Semicarbazon vom Schmp. 237°.

0.1108 g Sbst.: 0.2830 g  $CO_2$ , 0.0885 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{22}N_2O$ . Ber. C 69.80, H 9.09.

Gef. » 69.79, » 8.95.

<sup>1)</sup> F. W. Semmler, Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole. Breslau 1910 (unveröffentlicht).

Schon diese Analyse machte uns stutzig, ob die von Deussen und Philipp als wahrscheinlich angenommene Konstitution  $C_{15}H_{24}O$  die richtige sei, und ob nicht vielmehr auch diesem Keton, wie dem Cedron, eine Formel  $C_{15}H_{22}O$  zukomme. Aus diesem Grunde zersetzten wir das Semicarbazon mit Phthalsäureanhydrid und nicht mit Schwefelsäure in der üblichen Weise und gewannen das Keton mit folgenden Eigenschaften:  $Sdp_{10}$ . 163—166°,  $d_{20} = 1.017$ ,  $n_D = 1.52700$ ,  $\alpha_D = +123^\circ$ .

0.1058 g Subst.: 0.3195 g  $CO_2$ , 0.0968 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{22}O$ . Ber. C 82.57, H 10.1.

Gef. » 82.36, » 10.16.

Mol.-Ref. Ber. [1] 64.63. Gef. [1] 65.90. Inkrement 1.27.

Hieraus geht unzweifelhaft hervor, daß das Keton die Zusammensetzung  $C_{15}H_{22}O$  zeigt und nicht  $C_{15}H_{24}O$ .

Auffallend ist nun die Molekularrefraktion, die ein sehr großes Inkrement gibt, und die eigentlich vielmehr zu  $C_{15}H_{24}O$  paßt. Es gelang nun auch, das Keton im Gegensatz zu Deussen und Philipp in festem Zustande abzuschneiden, der Schmelzpunkt lag bei 43°.

#### Gurjunen-alkohol, $C_{15}H_{24}O$ .

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde aus dem Keton  $C_{15}H_{22}O$  ein Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  erhalten mit folgenden Eigenschaften: Schmp. 104°,  $Sdp_{11}$ . 155—159°,  $d = 1.001$ ,  $n_D = 1.51859$ ,  $\alpha_D = +34^\circ$ .

0.1254 g Subst.: 0.3736 g  $CO_2$ , 0.1249 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}O$ . Ber. C 81.82, H 10.91.

Gef. » 81.26, » 11.07.

Auffallenderweise läßt sich nun das Keton bisher nur zu diesem Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  reduzieren, obwohl man nach dem hohen Inkrement annehmen müßte, daß der Ketogruppe eine doppelte Bindung benachbart steht; es ist aber sehr leicht möglich, daß die doppelte Bindung zwischen 2 Ringen vorhanden ist, die sich außerordentlich schwer reduzieren lassen dürfte, oder aber wir müssen annehmen, daß das Keton in seiner Enolform vorliegt; hierauf berechnet sich zweifellos die Molekularrefraktion. Reduzieren wir einen derartigen, doppelt ungesättigten Alkohol mit Natrium und Alkohol, so muß sich zwischen den beiden doppelten Bindungen eine neue doppelte Bindung aufrichten, die mit Natrium und Alkohol nicht reduziert wird, und man erhält alsdann in normaler Weise einen Alkohol  $C_{15}H_{24}O$ ; es würden alsdann ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei dem Buccocampher, der ebenfalls aus der Diketiform entsteht. Weitere Untersuchungen müssen hierüber Klarheit schaffen.

## Darstellung des Tricyclo-dihydro-gurjunens (Cedren-Typus).

Um die Anzahl der doppelten Bindungen in diesem Gurjunen zweifellos festzustellen, und um seine tricyclische Natur nachzuweisen, wurde mit Platin und Wasserstoff in bekannter Weise reduziert. Obwohl die Reduktion mehrere Male mit frischem Platin vorgenommen wurde, konnten nur 2 Atome Wasserstoff angelagert werden, wie dies ja auch von Hause aus zu vermuten war<sup>1)</sup>. Es wurde nun ein Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften erhalten: Über Natrium destilliert  $Sd_{p_8}$ .  $120^\circ$ ,  $d = 0.9258$ ,  $n_D = 1.49775$ ,  $\alpha_D = -37.5^\circ$ .

0.1025 g Sbst.: 0.3281 g  $CO_2$ , 0.1179 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}$ . Ber. C 87.38, H 12.62.

Gef. » 87.30, » 12.77.

## 2. Darstellung des Tricyclo-gurjunens aus dem Semicarbazon.

Nach der Auffassung, daß das Keton  $C_{15}H_{22}O$  vom Schmp.  $43^\circ$  aus dem zugehörigen Gurjunen durch Oxydation von zwei der doppelten Bindung benachbarten Wasserstoffatomen entsteht, die besonders aufgelockert sind, und zwar durch diese Doppelbindung, genau so wie 2 Wasserstoffatome, die einer CO-Gruppe benachbart stehen, mußte sich aus dem Semicarbazon nach der Wolffschen Methode durch Erhitzen mit Natriumäthylat ein Kohlenwasserstoff gewinnen lassen, der mit dem Ausgangsmaterial, also mit dem Tricyclo-gurjunen (Cedren-Typus), identisch ist. Entsteht das Keton aber aus dem  $C_{15}H_{24}O$  durch Anoxydation einer doppelten Bindung und darauffolgende Wasserabspaltung, so müßte der aus dem Semicarbazon entstehende Kohlenwasserstoff verschieden sein von dem Ausgangsmaterial. Es sei vorausgeschickt, daß ein Sesquiterpen erhalten wurde, das sich in seinen Eigenschaften mit diesem vollkommen bis auf geringere Drehung deckte. Diese geringere Polarisierung ist aber verständlich, weil bei hoher Temperatur während dieser Reduktion in der Bombe zum Teil invertiert werden muß; analog mit Carvon resp. mit dem Carvon-semicarbazon ausgeführte Untersuchungen ergaben ebenfalls ein Carvon, das genau in demselben Verhältnis weniger nach rechts drehte, wie der im vorliegenden Falle erhaltene Kohlenwasserstoff.

5 g Semicarbazon vom Schmp.  $237^\circ$  wurden in einem Bombenrohr, in welchem aus 5 g Alkohol und 0.5 g Natriumäthylat hergestellt worden war, 8 Stunden auf  $160^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf überdestilliert und wie sonst bearbeitet. Der erhaltene Kohlenwasserstoff

<sup>1)</sup> Vergl. auch Semmler und Spornitz, B. 47, 1029 [1914].

zeigte folgende Eigenschaften:  $Sdp_{11}$ . 119—123°,  $d = 0.9331$ ,  $n_D = 1.50547$ ,  $\alpha_D = + 27^\circ$ .

Mol.-Ref. Ber. 64.45. Gef. 64.88.

Daß dieser Kohlenwasserstoff aber wirklich identisch ist mit dem Ausgangsmaterial Tricyclo-gurjunen geht daraus hervor, daß er bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wiederum das Keton vom Schmp. 43° lieferte, das seinerseits wiederum dieses Semicarbazon vom Schmp. 237° ergab. Wir haben also hier den glatten Übergang von Sesquiterpen in Keton und von diesem Keton rückwärts zum Sesquiterpen.

Versuchte Invertierung durch Erhitzen. Um tiefer in die Konstitution dieses tricyclischen Gurjunens einzudringen, wurden 10 g in der Bombe auf 290° ca. 4 Stunden erhitzt. Bei der Destillation über Natrium wurde ein Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften erhalten:  $Sdp_9$ . 119—121°,  $d = 0.9304$ ,  $n_D = 1.50506$ ,  $\alpha_D = + 60^\circ$ .

Diese Daten stimmen demnach vollkommen überein mit dem Ausgangsmaterial bis auf geringe Änderungen in der Polarisation. Hieraus ist zu schließen, daß dieses tricyclische Gurjunen keine Brückenbindung enthält, die sich durch das Erhitzen in ähnlicher Weise wie beim Pinen ausspalten läßt. Wir werden später sehen, daß sich das andre Gurjunen hier bei dieser Einwirkung anders verhält. Die Änderung in der Drehung ist nicht verwunderlich, da ja durch die hohe Temperatur eine teilweise Luaktivierung bewirkt wird.

Die Turnersche Farbreaktion. Als die oben angegebene Farbreaktion, die als charakteristisch für das Gurjunbalsamöl angegeben wurde, auf dieses Tricyclo-gurjunen Anwendung fand, ergab sich wiederum zu unserem Erstaunen, daß dieses tricyclische Sesquiterpen die charakteristische Violettfärbung nicht gibt; das Nichteintreten dieser Färbung ist aber auch nicht weiter verwunderlich, wenn wir die übrigen Eigenschaften des Sesquiterpens mit in Betracht ziehen, die ja die größte Ähnlichkeit mit dem Cedren zeigen. Auch das Cedren, Vetiven, Patchoulen, kurzum alle hierher gehörigen tricyclischen Sesquiterpene, geben diese Reaktion nicht.

## II. Darstellung des Tricyclen-gurjunens ( $\alpha$ -Gurjunen).

Vergleichen wir die Molekularrefractionen, die sich aus dem Roh-Gurjunen ergeben, so könnte der Anschein erweckt werden, daß das Roh-Gurjunen, wie ja auch teilweise von den Forschern angegeben wurde, aus einem bicyclischen und aus einem tricyclischen Gurjunen besteht, da sich ein bedeutendes Inkrement ergibt; namentlich hat ein Ansteigen des Inkrements bei den zuerst übergehenden Anteilen des Roh-Gurjunens statt, aber unter den Terpenen gibt es z. B. bicyclisch

einfach ungesättigte Terpene, deren Molekularrefraktion auf ein monocyclisches Terpen mit zwei doppelten Bindungen hindeuten. Ich erinnere nur an die von dem einen von uns aufgeklärte Konstitution des Sabinens, das ebenfalls ein ganz bedeutendes Inkrement für eine doppelte Bindung ergibt. Es hat sich nun herausgestellt, daß auch hier eine derartige Erscheinung Platz greift, daß also auch das zweite Sesquiterpen des Gurjunbalsamöles, das zu ungefähr zu 67 % sich im Rohöl findet, tricyclisch ist. Es gelang uns durch fraktionierte Destillation ein Sesquiterpen von folgenden Eigenschaften zu erhalten:  $Sdp_{10}$ . 114–116°,  $d_{20} = 0.918$ ,  $n_D = 1.5010$ ,  $\alpha_D (100 \text{ mm}) = -95^\circ$ . Das ganz reine Tricyclen-gurjunen dürfte ungefähr eine Drehung von  $-110^\circ$  besitzen; berechnet man die Molekularrefraktion, so ergibt sich:  $C_{15}H_{24}$ . Ber. 64.45. Gef. 65.43.

Hieraus folgt ein Inkrement von ca. 1; schon der niedrige Siedepunkt des Sesquiterpens machte es uns von Hause aus unwahrscheinlich, daß ein bicyclisches Sesquiterpen vorliegt, denn in Frage konnten ja nur die bicyclischen Sesquiterpene vom Caryophyllen-Typus<sup>1)</sup> kommen, die also in naher Beziehung zu den bicyclischen Terpenen des Tanacetons resp. des Pinen- und des Campher-Typus stehen; diese Sesquiterpene haben aber das Volumgewicht von 0.90 und lassen sich glatt mit Platin und Wasserstoff zu Tetrahydro-sesquiterpenen reduzieren. Als nun die Reduktion mit diesem stark linksdrehenden Sesquiterpen vorgenommen wurde, wurden trotz eifriger und mehrmals wiederholter Versuche nur 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, dieses ist der beste Beweis für die tricyclische Natur des Hauptbestandteiles des Rohgurjunens. Betrachten wir nun das Volumgewicht, so tritt die größte Ähnlichkeit mit dem tricyclischen  $\alpha$ -Santalol hervor, der den zweiten tricyclischen Typus der Sesquiterpene darstellt und in naher Beziehung zum Tricyclen-gurjunen steht, woraus auch das verhältnismäßig niedrige Volumgewicht dieses tricyclischen Typus Erklärung findet; aus diesem Grunde geben wir diesem Gurjunen den Namen »Tricyclen-gurjunen«.

Keton  $C_{15}H_{22}O$ . Als nun versucht wurde, aus diesem stark linksdrehenden Sesquiterpen das Gurjunen-ke-ton  $C_{15}H_{22}O$  zu gewinnen, ergab sich, daß außerordentlich geringe Mengen dieses Ketons entstehen, ein Umstand, der weiter nicht zu verwundern ist, weil ja die Muttersubstanz für dieses Keton das Tricyclo-gurjunen (Cedren-Typus) ist, und nur geringe Mengen dieses Sesquiterpens sind dem Tricyclen-gurjunen beigemischt.

<sup>1)</sup> F. W. Semmler: Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole; Breslau 1910 (unveröffentlicht).

Farbreaktion. Dagegen gibt dieses Tricyclen-gurjunen in ausgezeichnetem Maße die Farbreaktion, so daß also diesem eigentümlich gebauten Tricyclen-gurjunen diese einzig dastehende Farbreaktion zukommen muß.

Über die Konstitution des Tricyclen-gurjunens läßt sich nun soviel sagen, daß das Inkrement einmal verursacht sein muß durch einen Ring, vielleicht durch einen Dreiring, ferner durch eine doppelte Bindung, die in der Nähe dieses Dreiringes steht, so daß also vielleicht analoge Verhältnisse vorliegen müssen, wie beim Sabinen; weitere Versuche müssen diese Frage entscheiden.

Invertierung des Tricyclen-gurjunens. Als die niedrig siedenden Anteile in der Bombe erhitzt wurden, ergab sich eine vollständige Invertierung des Tricyclen-gurjunens, die Farbreaktion trat aber ebenfalls ein. Besonders wurde dieses Verhältnis noch an einem Roh-Gurjunen studiert (s. unten).

Oxydation des Tricyclen-gurjunens. Oxydiert man das Roh-Gurjunen mit Kaliumpermanganat oder mit Bichromat oder mit Chromsäure, so wird zuerst das Tricyclen-gurjunen angegriffen, alsdann erst das Tricyclo-gurjunen (Cedren-Typus). Hieraus ergibt sich auch, daß, da sich das Keton  $C_{15}H_{22}O$  von dem letzteren Sesquiterpen ableitet, die Ausbeute an diesem Keton um so schlechter ist, je mehr noch von dem linksdrehenden Tricyclen-gurjunen vorhanden ist. Oxydiert man demnach ein stark linksdrehendes Gurjunen (Tricyclen-gurjunen), z. B. mit Kaliumpermanganat, so erhält man folgende hochsiedende Fraktion unter den indifferenten Anteilen:

Sdp<sub>12</sub> 5. 165–180°,  $d_{20} = 1.045$ ,  $n_D = 1.51400$ ,  $\alpha_D = -69^\circ$ .

$C_{15}H_{22}O_2$ . Mol.-Ref. Ber. 67.30. Gef. 67.41.

0.1307 g Sbst.: 0.3728 g  $CO_2$ , 0.1177 g  $H_2O$ .

C 77.79, H 10.10.

Danach dürfte  $C_{15}H_{22}O_2$  und wenig  $C_{15}H_{24}O_2$  vorliegen.  $C_{15}H_{22}O_2$  verlangt: C 76.94, H 9.40.

Außer diesem indifferenten Oxydationsprodukte entstehen noch Säuren, die hauptsächlich ebenfalls herrühren dürften von dem linksdrehenden Tricyclen-gurjunen. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß bei der Oxydation mit Chromsäure die hochsiedenden indifferenten Produkte bereits nach rechts drehen; dies kann daher rühren, daß die linksdrehenden indifferenten Anteile noch sämtliche Ringe unangegriffen enthalten, während die Oxydation mit Chromsäure, wie die Erfahrung an andren Beispielen lehrt, sehr leicht zur Ringspaltung führt; auch hierin müßten erst weitere Versuche Klarheit schaffen.

## b) Versuche mit Roh-Gurjunen.

Die Eigenschaften sowohl des stark linksdrehenden Gurjunens als auch des stark rechtsdrehenden müssen natürlich in dem Roh-Gurjunen wiederkehren.

Die Oxydation des Roh-Gurjunens gibt natürlich das Keton  $C_{15}H_{22}O$ . Das Roh-Gurjunen gibt die Farbreaktion.

Das Roh-Gurjunen läßt sich in der Bombe z. T. invertieren. 10 g wurden in der Bombe 4 Stunden erhitzt; der Rückstand wurde über Natrium destilliert und zeigte:

1. Sdp<sub>9.5</sub>. bis 122° (fast farblos),
2. Sdp<sub>9.5</sub>. 122—127° (grünlich),
3. Sdp<sub>9.5</sub>. 127—145° (blau).

Diese Fraktionen zeigten folgende Daten:

1.  $d_{20} = 0.9172$ ,  $n_D = 1.50506$ ,  $\alpha_D = +4^\circ$ .
2.  $d_{20} = 0.9212$ ,  $n_D = 1.50506$ ,  $\alpha_D = +8^\circ$
3.  $d_{20} = 0.9205$ ,  $n_D = 1.51012$ ,  $\alpha_D = +17^\circ$ .

Die Farbreaktion trat noch ein; oxydiert mit Chromsäure resp. mit Kaliumpermanganat, wurde dagegen das Keton nicht mehr erhalten.

Reduktion des Roh-Gurjunens. Von der größten Wichtigkeit für uns war die Reduktion des Roh-Gurjunens mit Platin und Wasserstoff; hierbei mußte es sich zeigen, ob wirklich irgend eine bedeutende Menge eines bicyclischen Sesquiterpens Gurjunen vorhanden war oder nicht. Die vorgenommenen Versuche ergaben aber, daß immer stets und ständig nur 2 Atome Wasserstoff aufgenommen wurden.

10 g Roh-Gurjunen von folgenden Eigenschaften:

Sdp<sub>12</sub>. 124 - 124.5°,  $d_{20} = 0.9203$ ,  $n_D = 1.50386$ ,  $\alpha_D = -52^\circ$ .

wurden mit Platin und Wasserstoff reduziert; es ergab sich folgendes Reduktionsprodukt:

Sdp<sub>14</sub>. 129°,  $d_{20} = 0.9090$ ,  $n_D = 1.49061$ ,  $\alpha_D = -23^\circ 30'$ .

$C_{15}H_{26}$ . Mol.-Ref. Ber. 64.84. Gef. 65.59.

0.1005 g Sbst.: 0.3217 g  $CO_2$ , 0.1152 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}$ . Ber. C 87.38, H 12.62.

Gef. » 87.30, » 12.73.

Hieraus geht zweifellos hervor, daß das Roh-Gurjunen aus nur tricyclischen Sesquiterpenen besteht. Vergleichen wir dieses Reduktionsprodukt mit dem Dihydro-tricyclo-gurjunen (Cedren-Typus), so ergibt sich, daß dem Dihydro-tricyclen-gurjunen ungefähr folgende Daten zukommen müssen:

$d_{20} = 0.90$ ,  $n_D = 1.492$ .

Vergleichen wir hiermit die Daten des tricyclischen  $\alpha$ -Santalens, so haben wir folgende Übereinstimmung:

Dihydro- $\alpha$ -santalen:  $d_{20} = 0.899$ ,  $n_D = 1.495$ .

Dihydro-tricyclen-gurjunen:  $d_{20} = 0.90$ ,  $n_D = 1.492$ .

Aus den angeführten Tatsachen ergibt sich, daß sich auch diese beiden Sesquiterpene in das von dem einen von uns<sup>1)</sup> angegebene System sehr gut einreihen lassen; weitere Versuche müssen noch einen näheren Einblick in die Konstitution gestatten; sie müssen ferner erkennen lassen, mit welchen von den bisher bekannten Sesquiterpenen diese beiden tricyclischen Gurjunene am nächsten verwandt sind; aber schon heute läßt sich mit der größten Bestimmtheit sagen, daß das Tricyclen-gurjunen eine ganz besondere Konstitution besitzen muß, da kein tricyclisches Sesquiterpen, auch das  $\alpha$ -Santalen nicht, die Turnersche Farbreaktion aufweist.

#### Kurze Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Roh-Gurjunen besteht aus zwei tricyclischen Sesquiterpenen, dem stark linksdrehenden Tricyclen-gurjunen (ca. 67%) und dem stark rechtsdrehenden tricyclischen Gurjunen (Cedren-Typus) (ca. 33%). Die Tricyclen-sesquiterpene zeichnen sich durch niedriges Volumgewicht aus; das zweite Tricyclo-gurjunen gehört zum Cedren-Typus, der höheres Volumgewicht aufweist.

2. Ein bicyclisches Gurjunen konnte bisher in größerer Menge nicht nachgewiesen werden; diese Tatsache geht daraus hervor, daß das Roh-Gurjunen nur 2 Atome Wasserstoff aufnimmt.

3. Dem aus dem Roh-Gurjunen gewonnenen Gurjunen-ke-ton kommt die Konstitution  $C_{15}H_{22}O$  zu; es ist in festem Zustande zu erhalten und schmilzt bei 43°. Durch Reduktion läßt sich ein Alkohol  $C_{15}H_{24}O$  vom Schmp. 104° gewinnen. Das Keton  $C_{15}H_{22}O$  ist nicht aus dem linksdrehenden Tricyclen-gurjunen zu gewinnen.

4. Die Turnersche Farbreaktion kommt dem linksdrehenden Tricyclen-gurjunen zu, dagegen nicht dem Tricyclo-gurjunen (Cedren-Typus).

Breslau, Technische Hochschule, Mitte März 1914.

<sup>1)</sup> F. W. Semmler: Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpen-alkohole; Breslau 1910 (unveröffentlicht).