

farblosen, amorphen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist.

Bei der Oxydation mit Eisenchlorid in sehr verdünnter, etwa 60° warmer, wäßriger Lösung beobachtet man genau dieselben Erscheinungen, wie bei der β -Verbindung: vorübergehende starke Blaufärbung und reichliche Abscheidung des Eisensalzes in Form eines flockigen, orangebraunen Niederschlages. Wird dieser mit Alkali zerlegt und die alkalische Lösung angesäuert, so fällt ein gelbes, zähes Öl aus, das bisher nicht krystallisierte und deshalb auch nicht analysiert wurde.

Schließlich sagen wir Hrn. Dr. Max Rapaport, der alle obigen Versuche wiederholt hat, besten Dank.

354. K. H. Spornitz: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über ein neues Oxyd im Java-Citronellöl.)

(Eingegangen am 3. Februar 1914.)

In den ätherischen Ölen finden sich nur selten natürliche Oxyde der Terpenreihen. Nachdem das Cineol der $C_{10}H_{16}$ -Reihe eingehend untersucht und seine Konstitutionsformel aufgestellt ist, sodann in der $C_{15}H_{24}$ -Reihe das Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$, als Oxyd oder Dioxyd besteht, hat sich nun als drittes natürliches Oxyd auch ein solches aus der $C_{20}H_{32}$ -Reihe gefunden, das im Java-Citronellöl vorkommt.

Die hochsiedenden Bestandteile des Citronellöles waren mir zur Untersuchung von der Firma Schmitz & Co. in Düsseldorf bereitwilligst überlassen worden, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank sage.

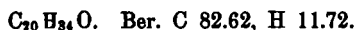
Beim Fraktionieren dieser Citronellöl-Rückstände wurde eine Hauptfraktion erhalten, die bei 190—200° (bei 15 mm) siedete. Sie ergab eine Elementaranalyse, die auf $C_{20}H_{34}O$ hinwies. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat konnte ich keinen Ester erhalten und mit konzentrierter Ameisensäure war keine H_2O -Abspaltung zu verzeichnen, woraus anzunehmen war, daß das Sauerstoffatom keiner Hydroxylgruppe angehört. Als die Fraktion nun über Natrium gekocht und destilliert wurde, ergab sich zu ca. 70 % ein Destillat, das bei weiterem Kochen über Natrium von diesem nicht

mehr angegriffen wurde und völlig farblos war. So erhielt ich ein Produkt, das folgende Daten zeigte:

$$\text{Sdp.}_{12} = 182-183^{\circ}, d_{20}^{20} = 0.9199, n_D = 1.49179, \alpha_D = -4^{\circ}.$$



0.1011 g Sbst.: 0.3064 g CO_2 , 0.1079 g H_2O .



Gef. \triangleright 82.66, \triangleright 11.84.

Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol nach Beckmann):

0.2454 g Sbst.: 19.030 g Benzol. Depression: 0.225°.



Auch manche Ketone, z. B. Fenchon, werden von Natrium sehr schwer angegriffen. Daß der Sauerstoff aber keinen Carbonylsauerstoff-Charakter hatte, ließ sich durch einen Reduktionsversuch mit Natrium und Alkohol beweisen, wobei das Ausgangsprodukt mit unveränderten physikalischen Konstanten zurückerhalten wurde. Hieraus und aus der dauernden Widerstandsfähigkeit gegen metallisches Natrium ist erwiesen, daß hier ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom, ein Oxyd von der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ vorliegt. Es soll als Dicitronelloxyd bezeichnet werden.

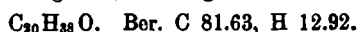
Darstellung des Tetrahydro-dicitronelloxydes, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}$.

Durch den erfolglosen Reduktionsversuch mit Natrium und Alkohol war zugleich erwiesen, daß die durch die Molekular-Refraktion angezeigten Doppelbindungen nicht konjugiert liegen. Durch Wasserstoff und Platinmohr wurden die beiden Doppelbindungen gesättigt und so durch Erhalten eines reinen $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}$ aus $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}$ die Anwesenheit von 2 Doppelbindungen im Molekül nachgewiesen.

5 g des Oxydes wurden in 40 g Eisessig gelöst und mit Hilfe eines Apparates, wie ihn Frank¹⁾ beschreibt, in die Lösung Wasserstoff eingeleitet. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden waren bei 1490 mm Quecksilber und 18° 420 ccm Wasserstoff absorbiert, während sich auf 2 Doppelbindungen unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen 417 ccm berechnen. Nach dieser Zeit fand keine merkliche Wasserstoffabsorption mehr statt. Nach dem Abfiltrieren des Platins wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Sodalösung gewaschen und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert:

$$\text{Sdp.}_{11.5} = 180-185^{\circ}, d_{20}^{20} = 0.9001, n_D = 1.47457, \alpha_D = \pm 0^{\circ}.$$

1.077 g Sbst.: 0.3219 g CO_2 , 0.1247 g H_2O .



Gef. \triangleright 81.51, \triangleright 12.95.

¹⁾ Ch. Z. vom 9. August 1913, S. 958.

Das gleiche Resultat wurde erhalten beim Reduzieren mit Platinmohr und Wasserstoff in ätherischer Lösung:

$$\text{Sdp.}_{13} = 184-186^{\circ}, d_{20}^{20} = 0.8981, n_D = 1.47408, \alpha_D = \pm 0^{\circ}.$$

Dicitronelloxyd-hydrochlorid, $C_{20}H_{34}OCl$.

Beim Einleiten von trockner Salzsäure in die absolut-ätherische Lösung von Dicitronelloxyd wurde ein festes Monohydrochlorid vom Schmp. 107.5° erhalten.

Durch eine Lösung von 10 g Dicitronelloxyd in 20 ccm absolutem Äther wurden unter guter Kühlung (Eis-Kochsalz) völlig trocknes HCl-Gas bis zur Sättigung eingeleitet, dann 24 Stunden im offenen Exsiccator sich selbst überlassen. Als schließlich der Äther durch Evakuieren des Exsiccators entfernt war, blieb ein krystallinischer Brei zurück. Nach dem Verreiben mit kaltem Alkohol (die Krystalle sind in Alkohol schwer löslich) wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und aus Äther umkrystallisiert.

Beim Kochen mit Methyl- und Äthylalkohol zersetzt sich das Produkt. Aus der Ätherlösung aber krystallisierten sehr schöne, täfelige Krystalle aus, die den Schmp. 107.5° zeigten.

0.1071 g Sbst.: 0.2875 g CO_2 , 0.1038 g H_2O . — 0.1538 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$$C_{20}H_{34}OCl. \text{ Ber. C } 73.62, \text{ H } 10.73, \text{ Cl } 10.72. \\ \text{Gef. } \gg 73.21, \gg 10.76, \gg 11.02.$$

Über das Iso-dicitronelloxyd, $C_{20}H_{34}O$.

Aus dem Hydrochlorid läßt sich mit alkoholischer Kalilauge leicht Salzsäure abspalten und ein Oxyd $C_{20}H_{34}O$ erhalten, das eine Doppelbindung weniger, also einen Ring mehr als das ursprüngliche Dicitronelloxyd aufweist.

Es soll Iso-dicitronelloxyd genannt werden.

13 g von reinem Hydrochlorid wurden mit einer Lösung von 4 g Kalilauge in 25 g Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Ausgießen in Wasser, Ausäthern, Waschen und Verdampfen des Äthers wurde folgendes Produkt erhalten.

$$\text{Sdp.}_{11} = 176-180^{\circ}, d_{20}^{20} = 0.9518, n_D = 1.49692, \alpha_D = + 1^{\circ}.$$

$$0.0989 \text{ g Sbst.: } 0.2997 \text{ g } CO_2, 0.1047 \text{ g } H_2O.$$

$$C_{20}H_{34}O. \text{ Ber. C } 82.62, \text{ H } 11.72.$$

$$\text{Gef. } \gg 82.66, \gg 11.76.$$

$$C_{20}H_{34}O \overline{I}. \text{ Mol.-Ref. Ber. } 88.98. \text{ Gef. } 89.14.$$

Dihydro-iso-dicitronelloxyd, $C_{20}H_{36}O$.

Die Doppelbindung im so dargestellten Iso-dicitronelloxyd durch Absättigen mit Wasserstoff durch Platinmohr nachzuweisen, gelang

mir nicht, da scheinbar die nach der Salzsäureabspaltung zurückgebliebenen Halogenspuren den Platinkatalysator schnell vergifteten. Um trotzdem zum Ziele zu gelangen, schritt ich dazu, das Cl im $C_{20}H_{36}OCl$ durch H aus Natrium und Alkohol zu ersetzen.

Eine Suspension von 5 g fein zerteiltem Krystallpulver von $C_{20}H_{36}OCl$ in 50 g absolutem Alkohol wurde durch eine ungewöhnlich weite Hahnöffnung plötzlich auf 10 g heißes Natrium ergossen, das in einem Kolben mit langem Rückflußkühler durch ein Dampfbad erhitzt war. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde das gekühlte Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, ausgeäthert und aus Äther das erstarrende Reduktionsprodukt mehrmals umkrystallisiert. Es zeigte den Schmp. 71° .

Die qualitative Flammenprobe auf Halogen nach Beilstein zeigte Abwesenheit von Chlor.

0.1051 g Sbst.: 0.3165 g CO_2 , 0.1164 g H_2O .

$C_{20}H_{36}O$. Ber. C 82.19, H 12.33,
Gef. » 82.14, » 12.32.

Verdünnte Bromlösung wurde durch dieses Produkt nicht entfärbt, so daß hier ein völlig gesättigter Körper $C_{20}H_{36}O$ mit drei Ringen im System vorliegt, der das Sättigungsprodukt zum Iso-dicitronelloxyd darstellt.

Ozonisation des Dicitronelloxyds.

Beim Ozonisieren in Eisessiglösung wurden nach dem Zersetzen des Ozonids hauptsächlich indifferentere Produkte in verhältnismäßig guter Ausbeute erhalten. Beim Fraktionieren (bei 14 mm) ergaben sich 4 Fraktionen:

1) $130-150^{\circ}$ (wenig und pfefferminzartig riechend), 2) $150-170^{\circ}$, 3) $175-195^{\circ}$ (Hauptfraktion), 4) $195-220^{\circ}$. Die Hauptfraktion hatte die Daten:

$d_{20} = 1.0395$, $n_D = 1.49013$, $\alpha_D = +4^{\circ}$.

0.0951 g Sbst.: 0.2557 g CO_2 , 0.0862 g H_2O .

$C_{18}H_{30}O_2$. Ber. C 73.47, H 10.20,
Gef. » 73.32, » 10.07.

Ich schließe hieraus, daß 2 endständige CH_2 -Gruppen abgespalten sind und das entsprechende Dicarbonyl des Oxyds, $C_{18}H_{30}O_2$, entstanden ist. Demnach liegen also die Doppelbindungen nicht im Ringe, sondern liegen endständig in Seitenketten. Mit Semicarbazidacetat konnte kein festes Semicarbazon erhalten werden.

Nachtrag.

(Eingegangen am 27. Juli 1914.)

Eine vor kurzem erschienene Veröffentlichung¹⁾ von F. W. Semmler und K. G. Jonas berichtet nun von einer Synthese eines Diterpenoxydes aus Citronellal durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure

¹⁾ B. 47, 2079 [1914].

im Bombenrohr. Die physikalischen Daten dieses künstlichen Oxydes stimmen mit denen des natürlichen bis auf die genau entgegengesetzte optische Drehung überein, so daß es anfänglich den Anschein hatte, als wäre das künstliche Oxyd lediglich der optische Antipode des natürlichen. Um die Identität der beiden Oxyde nachzuweisen, versuchte ich, auch vom künstlichen das entsprechende feste Hydrochlorid darzustellen. Es war dies jedoch in keiner Weise möglich. Die völlige Hydrierung des künstlichen Oxydes mit Platin als Katalisator ergab mir, wie F. W. Semmler und K. G. Jonas (a. a. O.) schon zitierten, ein $C_{20}H_{32}O$ mit folgenden Daten:

Sdp.₁₇ = 183—187°, n_D = 1.47319, n_D = + 3°, d_{20} = 0.8944.

Mol.-Ref. $C_{20}H_{32}O$. Ber. 91.651. Gef. 92.230.

0.1034 g Sbst.: 0.3098 g CO_2 , 0.1205 g H_2O .

$C_{20}H_{32}O$. Ber. C 81.63, H 12.92.

Gef. » 81.72, » 12.95.

Während also das Sättigungsprodukt des natürlichen Oxydes optisch inaktiv bleibt, behält das des künstlichen seine Rechtsdrehung bei.

Hierdurch und durch den vergeblichen Versuch, vom künstlichen Oxyd das feste Hydrochlorid herzustellen, bleibt die Identität der beiden Oxyde noch unwahrscheinlich.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Im Java-Citronellöl wurde das erste natürliche Diterpenoxyd $C_{20}H_{34}O$ aufgefunden, das
2. zwei endständige Doppelbindungen besitzt und bicyclisch ist,
3. mit HCl ein Hydrochlorid $C_{20}H_{32}OCl$ vom Schmp. 107.5° bildet,
4. dadurch in ein tricyclisches System verwandelt wird, wie es das HCl-Abspaltungsprodukt $C_{20}H_{34}O$ durch völlige Hydrierung zu $C_{20}H_{36}O$ beweist, und
5. sich von dem künstlichen Oxyd unterscheidet
 - a) durch die optische Rotation des Oxydes selbst und seines Sättigungsproduktes und
 - b) durch die Fähigkeit, mit HCl ein festes Hydrochlorid $C_{20}H_{32}OCl$ zu bilden.

Vorliegende Arbeit wurde im Organisch-chemischen Institut (F. W. Semmler) der Technischen Hochschule Breslau angefertigt.

z. Z. Leipzig, Ende Juli 1914.