

sagt dafür, daß die Hauptmenge des Acetaldehyds nicht aus den Eiweißkörpern stammt, wie Neuberger und Kerb annehmen<sup>1)</sup>.

Jedenfalls wird man in Zukunft bei derartigen Versuchen immer die Möglichkeit der Aldehydbildung aus Alkohol durch Luftoxydation in Gegenwart der Hefenzyme in Rechnung ziehen müssen.

**364. F. W. Semmler und H. Stenzel: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über eine neue Klasse von tricyclischen Sesquiterpenen, über Copaen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>).**

(Eingegangen am 27. Juli 1914.)

Der afrikanische Copaivabalsam wird wahrscheinlich von *Copaifera*-Arten geliefert<sup>2)</sup>; durch Destillation mit Wasserdampf wird ein ätherisches Öl gewonnen, das verschiedentlich Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist<sup>3)</sup>. Der hauptsächlichste Bestandteil des »afrikanischen Copaivabalsamöles« ist ein rechtsdrehendes Sesquiterpen, das ein Dichlorhydrat vom Schmp. 117—118° liefert, welches seinerseits durch Abspaltung von 2HCl in *l*-Cadinen übergeht; ferner kommt neben dem rechtsdrehenden Sesquiterpen das  $\beta$ -Caryophyllen in geringer Menge vor. Bei der Umwandlung in *l*-Cadinen dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei dem Übergang des rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffes des westindischen Sandelholzöles<sup>4)</sup>. In letzter Zeit ist nun von Schimmel & Co. festgestellt worden, daß außer dem rechtsdrehenden Sesquiterpen und außer dem schwach linksdrehenden  $\beta$ -Caryophyllen im Vorlauf noch ein Sesquiterpen vorkommt, das ebenfalls Cadinen-dihydrochlorid liefert; dieses Sesquiterpen kann weder mit dem  $\beta$ -Caryophyllen noch mit dem Hauptbestandteile, dem rechtsdrehenden Sesquiterpen, identisch sein, da seine physikalischen Daten durchaus abweichen. Schimmel & Co. geben an: Sdp<sub>10</sub> = 119—120°, d<sub>15</sub> = 0.9077,  $[\alpha]_D = -13^\circ 21'$ ,  $n_D = 1.48943$ ; diese Fraktion liefert kein festes Nitroschlorid oder Nitrosit; sie liefert jedoch in einer Ausbeute von 30 % ein festes

<sup>1)</sup> a. a. O. 497.

<sup>2)</sup> Gildemeister und Hoffmann, »Die ätherischen Öle«, S. 584.

<sup>3)</sup> v. Soden, C. 1909, I, 1566. — Schimmel, B. 41, 86 [1908]; 42, 31 [1909].

<sup>4)</sup> Deussen, Ar. 283, 149 [1900].

Chlorhydrat vom Schmp. 117—118°,  $[\alpha]_D = -36^\circ 38'$ , in 5.09-proz. Chloroformlösung. Durch Abspaltung von HCl entsteht Cadinen: Sdp. 272—275°,  $d_{15} = 0.9229$ ,  $[\alpha]_D = -116.73^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1.50651$ .

Da der eine von uns in andren ätherischen Ölen ein Sesquiterpen von analogen Eigenschaften wie dieses schwach linksdrehende Sesquiterpen des »afrikanischen Copaivabalsamöles« festgelegt hatte, so dürfte dieser Kohlenwasserstoff weiter verbreitet sein, als man bisher angenommen hat. Eine eingehende Untersuchung beansprucht das größte Interesse. Gleichzeitig gestatten wir uns, der Firma Schimmel & Co., die uns den Vorlauf des afrikanischen Copaivabalsamöles in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

#### Eigene Untersuchungen.

Durch fraktionierte Destillation des übersandten Vorlaufes gelang es uns, ein Sesquiterpen von ähnlichen Eigenschaften herauszufractionieren, wie schon oben angegeben ist.

0.1021 g Sbst.: 0.3307 g CO<sub>2</sub>, 0.1089 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 88.15, H 11.85.

Gef. > 88.33, > 11.75.

Die Molekularrefraktion aus den Schimmelschen Daten berechnet sich zu 64.97, während sich die Molekularrefraktion aus C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> theoretisch zu 64.45 errechnet; es ergibt sich mithin ein Inkrement von 0.52. Aus einer ähnlichen Fraktion erhielten wir ein Sesquiterpen, dessen Inkrement 0.75 betrug.

Es liegt nun die Möglichkeit vor, daß der Kohlenwasserstoff durch fraktionierte Destillation nicht ganz rein zu erhalten ist, und daß er eventl. aus einem tricyclischen mit einer doppelten Bindung und aus einem bicyclischen mit zwei doppelten Bindungen besteht; hiergegen spricht aber die gute Ausbeute an Cadinen-hydrochlorid, sowie das sonstige Verhalten des Sesquiterpens, wie späterhin gezeigt werden wird. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß diesem Sesquiterpen, das wir Copaeen nennen wollen, andre Sesquiterpene in geringer Menge beigemischt sind.

Cadinen-dihydrochlorid. 5 g obiger Fraktion wurden in absolutem Äther gelöst und trockne HCl bis zur Sättigung eingeleitet; das Ganze läßt man alsdann ca. 24 Stunden stehen, nimmt den Äther weg und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wobei der Rückstand zum größten Teil erstarrt. Letzterer wurde gut abgesaugt und aus Essigäther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 118°. Mit gewöhnlichem Cadinen-hydrochlorid zusammen geschmolzen, trat

keine Schmelzpunktsdepression ein. Durch Regenerierung aus diesem Dihydrochlorid entsteht linksdrehendes Cadinen.

Dihydro-copaen,  $C_{15}H_{26}$ . Um einen direkten Beweis für die Anzahl der doppelten Bindungen im Copaen zu erhalten, wurde mit Platin und Wasserstoff in absolut ätherischer Lösung reduziert und zwar wiederholt mit frischem Platin so lange, bis kein Wasserstoff mehr absorbiert wurde. Nach Entfernung des Äthers und des Platins wurde der Rückstand im Vakuum über Natrium fraktioniert destilliert; hierbei ergab sich folgender Körper:  $Sdp_{12} = 118-121^\circ$ ,  $n = 1.47987$ ,  $d_{18} = 0.8926$ ,  $[\alpha]_D = -12.2$ . Mol.-Ref.: Gef. 65.61, während sich für einen Körper  $C_{15}H_{26}$  64.84 berechnet, wonach ein Inkrement von 0.77 vorliegt.

0.1009 g Sbst.: 0.3234 g  $CO_2$ , 0.1174 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}$ . Ber. C 87.29, H 12.71.

Gef. » 87.41, » 13.02.

Hieraus ergibt sich, daß das Inkrement vollkommen erhalten geblieben ist. Wir erinnern daran, daß derartige Inkremente in der Terpenreihe vorhanden sind in dem Dreiringtypus des Sabinens, Tanacetans, Carans usw.; aber auch in der Sesquiterpen-Reihe gelang es dem einen von uns, mit seinen Mitarbeitern derartige Inkremente bereits festzustellen, z. B. im  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gurjunen<sup>1)</sup>.

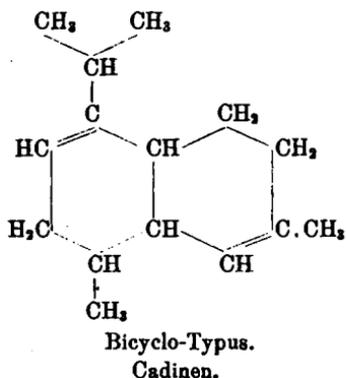
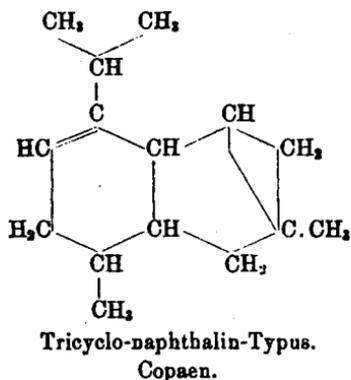
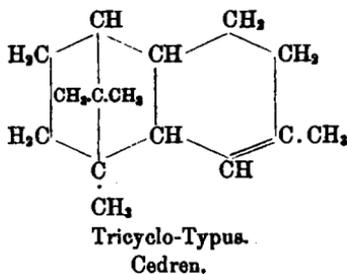
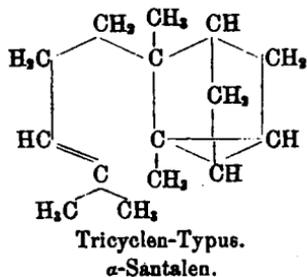
Nach den Daten des Copaens und des Dihydro-copaens muß demnach ein tricyclisches Sesquiterpen vorliegen. Vergleichen wir nun dieses tricyclische System, das bisher in der Sesquiterpen-Reihe unbekannt ist, mit den andern tricyclischen Systemen, so hat der eine von uns<sup>2)</sup> festgestellt, daß wir einen Tricyclo-Typus zu unterscheiden haben, zu dem z. B. das Cedren gehört, und einen zweiten Tricyclen-Typus, zu dem das  $\alpha$ -Santalen und vielleicht auch das  $\alpha$ -Gurjunen gehören; der erste Typus, zu welchem das Cedren gehört, hat das Volumgewicht 0.935, während der Tricyclen-Typus, zu dem das  $\alpha$ -Santalen gehört, ein Volumgewicht von ungefähr 0.91 besitzt. Dieser letztere Typus leitet sich gewissermaßen von einem Terpen, vielleicht vom Tricyclen ab; da nun aber das Copaen sehr leicht in Cadinen übergeht, und da aber letzteres, wie der eine von uns annimmt, zur hydrierten Naphthalin-Reihe gehört, so kann das Copaen unmöglich zur Tricyclen-Reihe gehören, sondern es muß einem ganz neuen Typus angehören, der zum Cadinen in sehr naher Beziehung steht, und zwar nehmen wir an, daß der eine Ring des hy-

<sup>1)</sup> Semmler und Jakubowicz, B. 47, 1141, 2252 [1914].

<sup>2)</sup> Semmler, »Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole«, Breslau 1910 (unveröffentlichte Arbeit).

drierten Naphthalins einen Dreiring enthält. Zum besseren Verständnis geben wir gleichzeitig die Formeln an und stellen die einzelnen Typen gegenüber.

### Tricyclische Sesquiterpene.



Wir fügen hinzu, daß diese Konstitutionsformeln natürlich keine absolut sicheren Bindungsverhältnisse der einzelnen Kohlen- und Wasserstoffatome und Seitenketten darstellen sollen, sondern die Formeln sollen nur das Verständnis erleichtern; andererseits muß man annehmen, daß diese Formeln der Wahrheit außerordentlich nahekommen werden. Was das Copaen anlangt, so vergleiche man die folgenden Untersuchungen.

### Oxydation des Copaens mit Ozon.

Um die angegebene Formel zu prüfen, wurde zunächst die Oxydation mit Ozon ausgeführt.

20 g copaenhaltige Fraktion werden in einer vierfachen Menge Eisessig gelöst und 12 Stunden ozonisiert. Der Eisessig wurde hierauf im Vakuum weggesiedet, und das Ozonid mit Wasserdampf destilliert; hierbei gehen indifferente Produkte über, jedoch sind diese Anteile so gering, daß sie einer näheren Untersuchung nicht unterzogen wurden. Der Rückstand des Ozonids,

der mit Wasserdampf nicht übergang, wurde ausgeäthert und der Äther mit alkalischer, wäßriger Lösung behandelt, die nach Absieden des Äthers zurückbleibenden indifferenten Produkte waren wiederum geringfügig und wurden ebenfalls nicht weiter untersucht.

Die Produkte, die bei der Ozonisierung entstehen, sind hauptsächlich saurer Natur. Die alkalische wäßrige Lösung wird angesäuert, ausgeäthert, der Äther abgesiedet und der Rückstand im Vakuum übernommen, wobei der Hauptbestandteil bei 17 mm Druck zwischen 205° und 225° überdestilliert. Zur Reinigung der Säure wurde das Destillat nochmals mit Soda aufgenommen, ausgeäthert, die alkalische Lösung wiederum angesäuert, der Äther abgesiedet und die zurückbleibende Säure im Vakuum destilliert; sie zeigte nunmehr den  $Sdp_{17} = 215-225$ . Die Säure ist so zähflüssig, daß die physikalischen Daten nicht näher bestimmt werden konnten; auf eine nähere direkte Untersuchung der Säure wurde deshalb verzichtet und sofort das Silbersalz dieser Säure, die wir als Copaenketosäure bezeichnen, dargestellt.

Methylester der Copaenketosäure,  $C_{15}H_{22}.CO.COOC_2H_5$ .

Die Säure wurde mit Kalilauge, der etwas Alkohol zugesetzt war, aufgenommen und genau neutral titriert. Durch Fällen mit überschüssiger Silberlösung wurde das Silbersalz in weißem Zustande erhalten, abfiltriert und auf Tonteller getrocknet; das getrocknete Silbersalz wurde in großem Überschuß mit Jodmethyl eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der entstandene Methylester wird in Äther aufgenommen, mit etwas Sodalösung behandelt, um etwa überschüssige Säure zu entfernen und im Vakuum destilliert:  $Sdp_{14} = 177-182^\circ$ ; nur geringe Mengen gehen vorher und später über:  $d_{20} = 1.0243$ ,  $n_D = 1.47694$ ,  $[\alpha]_D = +29.4^\circ$ .

0.0997 g Sbst.: 0.2606 g  $CO_2$ , 0.0883 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}O_3$ . Ber. C 72.2, H 9.8.

Gef. » 71.29, » 9.91.

Wenn auch die Analyse nicht ganz stimmt, so geht aus der Oxydation mit Ozon hervor, daß nur der Methylester einer Ketosäure,  $C_{15}H_{24}O_3$ , vorliegen kann (vergl. folgende Oxydation).

Oxydation mit Kaliumpermanganat. Um die Kontrolle der Oxydation mit Ozon auszuüben, wurde das Copaen mit Kaliumpermanganat oxydiert.

20 g copaenhaltige Fraktion wurden in wäßrigem Aceton aufgelöst. Alsdann setzten wir unter Kühlung kleine Portionen Kaliumpermanganat hinzu und schüttelten ca. 2 Stunden. Die Menge  $KMnO_4$  wurde auf Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff berechnet. Nach der Oxydation wurde das Aceton

mit Wasserdampf überdestilliert, der Braunstein abfiltriert und gut ausgewaschen. Hierauf wurde das Filtrat ausgeäthert, um die indifferenten Bestandteile zu entfernen. In der alkalisch-wäßrigen Lösung blieben die Säuren gebunden zurück.

Bei der Untersuchung der indifferenten Produkte wurde festgestellt, daß sich darin hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial vorfand; ferner wurde in den höchstsiedenden Anteilen ein Glykol,  $C_{15}H_{26}O_2$ , gefunden:  $Sdp_{17} = 178-185^\circ$ ,  $d_{20} = 1.039$ ,  $n_D = 1.50266$ ,  $\alpha_D = +13^\circ$ .

0.1017 g Subst.: 0.2845 g  $CO_2$ , 0.0954 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}O_2$ . Ber. C 75.6, H 10.9.

Gef. > 76.2, > 10.42.

Hauptsächlich waren bei der Oxydation wiederum saure Anteile entstanden.

Copaenketosäure,  $C_{15}H_{24}O_2$ .

Die Säure wurde abdestilliert, wie oben angegeben gereinigt und sott nunmehr bei  $210-222^\circ$  (16 mm); sie war so zähflüssig, wie oben erwähnt.

Copaenketosäure-Methylester,  $C_{16}H_{26}O_2$ .

Aus der Ketosäure wurde wiederum der Methylester dargestellt und zeigte folgende Eigenschaften:  $Sdp_{18} = 182-185^\circ$ ,  $d_{20} = 1.0313$ ,  $n_D = 1.48181$ ,  $[\alpha]_D = +27^\circ$ .

0.0997 g Subst.: 0.2628 g  $CO_2$ , 0.0884 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{26}O_2$ . Ber. C 72.2, H 9.8.

Gef. > 71.89, > 9.85.

$C_{16}H_{26}O_2$ . Mol.-Ref. Ber. 73.69. Gef. 73.35.

Dieser Ester wurde wiederum mit alkoholischer Kalilauge verseift, und es wurde die Copaenketosäure mit den oben angegebenen Eigenschaften zurückgewonnen. Das Semicarbazon der Copaenketosäure zeigte den Schmp.  $221^\circ$ , das Semicarbazon des Copaenketosäure-Methylesters schmolz bei  $193.5-194^\circ$ .

Copaen-dicarbonsäure,  $C_{17}H_{18}O_4$ .

Um festzustellen, ob eine Methylketosäure oder eine Isopropylketosäure vorliegt, wurde die Copaenketosäure mit alkalischer Bromlösung weiter oxydiert.

Die Ketosäure wird in NaOH gelöst und gut gekühlt mit einer Hypobromitlösung versetzt. Nach einstündigem Stehen wird ausgeäthert und die ätherische Lösung fortgenommen; die wäßrige alkalische Lösung wird mit 50-prozentiger Schwefelsäure, zu der man Bisulfittlösung setzt, angesäuert.

Das erhaltene saure Oxydationsprodukt wird nach dem Aussalzen ausgeäthert und der Äther abgedampft.

Die zurückbleibende Säure wird direkt in den Methylester übergeführt, indem das Silbersalz dargestellt und letzteres mit Methyljodid wie üblich gekocht wird; der Ester zeigte folgende Eigenschaften:  $\text{Sdp}_{17} = 178-182$ ,  $d_{24} = 1.072$ ,  $n_D = 1.47242$ ,  $[\alpha]_D = +34^\circ$ .

0.1018 g Sbst.: 0.2471 g  $\text{CO}_2$ , 0.0837 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

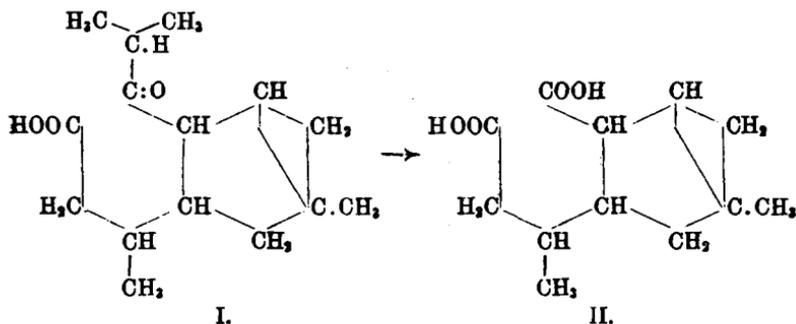
$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Ber. C 66.14, H 8.66.

Gef. > 66.20, > 9.13.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Mol.-Ref. Ber. 66.26. Gef. 66.39.

Nach diesen Untersuchungen nehmen wir an, daß keine Methylgruppe, sondern eine Isopropylgruppe abgespalten ist; aus diesem Grunde geben wir dem Copaen oben angegebene Formel.

Zum besseren Verständnis seien hier noch die Formeln der Copaenketosäure (I) und der Copaen-dicarbonensäure (II), die sich aus obigen Formeln ableiten lassen, angeführt:



#### Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Im »afrikanischen Copaivabalsamöl« findet sich ein Sesquiterpen Copaen  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , das seiner Natur nach tricyclisch ist und eine doppelte Bindung enthält.

2. Das Copaen liefert nämlich bei der Oxydation eine gesättigte Ketsäure, die Copaenketosäure, die ihrerseits in die Copaen-dicarbonensäure übergeht.

3. Das Copaen muß seiner chemischen Natur nach einem neuen Typus der tricyclischen Sesquiterpene angehören, da es durch  $\text{HCl}$ -Anlagerung sehr leicht in den Typus des Cadinens übergeht, das bicyclischer Natur ist, und dem wahrscheinlich ein hydrirter Naphthalin-Typus zugrunde liegt.

Breslau, Technische Hochschule, Anfang August 1914.