

Nitrile spricht für die Gleichheit der nach den beiden Verfahren erhaltenen Benzaldehyd-formaldehyd-sulfoxylsäuren und damit für die oben vertretene Strukturformel der Sulfoxylsäure. —

Bei den Vorversuchen zu dieser Arbeit unterstützten mich in vortrefflicher Weise die HHrn. Dr. Bruck und Dr. F. Klaus. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danke ich für die liberale Überlassung von Rongalit.

177. F. W. Semmler und Futung Liao: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weitere Mitteilungen über Elemol, $C_{15}H_{26}O$.)

(Eingegangen am 13. August 1917).

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir über den in der Natur vorkommenden monocyclischen Sesquiterpenalkohol Elemol, $C_{15}H_{26}O$, und über einige seiner Derivate berichtet. Zur Ermittlung seiner Konstitution haben wir den Weg der Oxydation mit Ozon eingeschlagen, der jedoch bei dem zum Elemol gehörigen monocyclischen Sesquiterpen Elemen keine klaren Ergebnisse zeitigte. Der Grund hierfür ist offenbar darin zu suchen, daß die Oxydation infolge der drei Doppelbindungen, die wir im Molekül eines monocyclischen Sesquiterpens der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ annehmen müssen, so energisch verläuft, daß keine Spaltungsstücke zu fassen sind. Wohl aber mußte es gelingen, von einem zum Teil hydrierten Elemen, das nur noch eine Doppelbindung enthielt, also dem Tetrahydro-elemen, $C_{15}H_{28}$, zu Oxydationsprodukten zu kommen, die einen Schluß auf die Konstitution ziehen ließen. Wir haben deshalb zunächst das bereits in der vorigen Abhandlung erwähnte Tetrahydro-elemol, $C_{15}H_{30}O$, rein dargestellt, ihm Wasser entzogen und das so erhaltene Tetrahydro-elemen, $C_{15}H_{28}$, ozonisiert. Im Folgenden sind zunächst die Ergebnisse der völligen Hydrierung des Elemols, von dem wir einige Derivate beschreiben, mitgeteilt und weiter die Ergebnisse der Ozonisation.

Tetrahydro-elemol, $C_{15}H_{30}O$.

Das durch Reduktion des Rohelemols mit Platin und Wasserstoff erhaltene Tetrahydro-elemol lag offenbar noch nicht in reiner Form vor, weshalb wir auf die Angabe seiner Daten seinerzeit verzichteten: Um den Alkohol rein zu erhalten, schlugen wir den gleichen Weg

¹⁾ F. W. Semmler und Futung Liao, B. 49, 794 [1916].

wie beim Elemol ein, indem wir das durch die Reduktion des Roh-
elemols erhaltene Tetrahydro-elemol über sein Benzoat rein darstellten.
Das bei der Behandlung des in Pyridin gelösten Hydrierungspro-
duktes mit Benzoylchlorid entstandene Benzoat besaß folgende Daten:

Sdp.₁₃ 210—215°, $d_{20} = 0,9927$, $n_D = 1,5092$; $\alpha_D = - 8^\circ$.

Mol.-Ref. Ber. für das Benzoat $C_{22}H_{34}O_2$ 99.77. Gef. 99.31.

0.1270 g Sbst.: 0.3718 g CO_2 , 0.1155 g H_2O .

$C_{22}H_{34}O_2$. Ber. C 80.00, H 10.30.

Gef. » 79.85, » 10.18.

Analyse und Molekularrefraktion bestätigten zweifellos die An-
wesenheit des Tetrahydroelemyl-benzoats der Zusammensetzung $C_{22}H_{34}O_2$.
Die Verseifung des Benzoats lieferte das gesättigte Tetrahydro-elemol,
 $C_{15}H_{30}O$, mit einem Schmelzpunkt von 35.5°. Wir bestimmten für
das Tetrahydro-elemol folgende Daten:

Sdp.₁₃ 138—142°, $d_{20} = 0,9080$, $n_D = 1,4807$, $\alpha_D = - 2^\circ$.

Mol.-Ref. Ber. für $C_{15}H_{30}O$ 70.57. Gef. 70.78.

0.1092 g Sbst.: 0.3176 g CO_2 , 0.1279 g H_2O .

$C_{15}H_{30}O$. Ber. C 79.64, H 13.27.

Gef. » 79.32, » 13.10.

Mit gleichen Daten konnten wir das Tetrahydro-elemol erhalten,
wenn wir das über das Benzoat dargestellte reine Elemol, $C_{15}H_{26}O$,
mit Platin und Wasserstoff hydrierten.

Tetrahydro-elemyl-acetat, $C_{17}H_{32}O_2$.

Beim Behandeln des Tetrahydro-elemols mit Eisessig und Natrium-
acetat wurde das Acetat $C_{17}H_{32}O_2$ mit folgenden Daten gewonnen:

Sdp.₁₂ 152—155°, $d_{20} = 0,9304$, $n_D = 1,4641$, $\alpha_D = + 2^\circ$.

Mol.-Ref. Ber. für das Acetat $C_{17}H_{32}O_2$ 80.21. Gef. 79.52.

0.1281 g Sbst.: 0.3564 g CO_2 , 0.1371 g H_2O .

$C_{17}H_{32}O_2$. Ber. C 76.12, H 11.94.

Gef. » 75.88, » 11.97.

Das beim Verseifen entstandene Tetrahydro-elemol besaß die fol-
genden Daten, die mit den oben angegebenen im Einklang stehen:

Sdp.₁₄ 140—143°, $d_{20} = 0,9039$, $n_D = 1,4732$, $\alpha_D = - 2^\circ$.

Mol.-Ref. Ber. für $C_{15}H_{30}O$ 70.57. Gef. 70.48.

Tetrahydro-elemen, $C_{15}H_{28}$.

Das in der vorigen Abhandlung erwähnte Tetrahydro-elemen zeigte
ein negatives Inkrement der gefundenen Molekularrefraktion gegen-
über der berechneten. Der Grund hierfür lag offensichtlich darin,
daß dieser Kohlenwasserstoff aus dem nicht gereinigten Tetrahydro-
elemol hergestellt war, also wahrscheinlich auch nicht in reiner Form

vorlag. Jedenfalls war nach unseren bisherigen Erfahrungen die beobachtete Dichte im Vergleich zu den bisher dargestellten monocyclischen Tetrahydro-sesquiterpenen zu hoch.

Beim Behandeln von reinem Tetrahydro-elemol mit Ameisensäure entstand das reine Tetrahydro-elemen, mit dem wir die Oxydation mit Ozon vornahmen.

Sdp.₁₂ 118—120°, $d_{20} = 0.8576$, $n_D = 1.4760$, $\alpha_D = -15.2^\circ$.

Mol.-Ref. Ber. $C_{15}H_{28}$ 68.65. Gef. 68.40.

0.1339 g Sbst.: 0.4220 g CO_2 , 0.1600 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 85.95, » 13.37.

Oxydativer Abbau des Tetrahydro-elemens durch Ozon.

Die Ozonisierung des Tetrahydro-elemens wurde in verschiedenen Lösungsmitteln unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen. Der Kohlenwasserstoff wurde in Eisessig oder Essigester gelöst und das eine Mal mit 1-prozentigem Ozon, das andere Mal mit 14-prozentigem Ozon behandelt. Die Zersetzung des Ozonids geschah entweder durch Erhitzen der Eisessiglösung oder durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. In beiden Fällen erhielten wir im wesentlichen dieselben Oxydationsprodukte: neben einem in geringer Menge sich ergebenden Monoketon einen Ketoaldehyd $C_{15}H_{28}O_2$ und eine Ketosäure $C_{15}H_{28}O_2$. Nur die Mengenverhältnisse der einzelnen Körper waren je nach der Arbeitsweise verschieden.

Bezüglich der Ausbeute an einzelnen Fraktionen beobachteten wir Folgendes: das Monoketon bildete stets einen nur geringen Bestandteil der Ozonisationsprodukte. Ozonisierten wir nur bis zur Brombeständigkeit der Lösung, so erhielten wir überwiegend Ketoaldehyd und sehr wenig Säure. Ozonisierten wir darüber hinaus, bis die während der Ozonisation auftretende gelbe Farbe der Lösung wieder verschwand, so war die Ausbeute an Säure sehr gut (20 g Kohlenwasserstoff ergaben mehr als 10 g Säure).

Indifferente Anteile.

Vorlauf-Fraktion I: Sdp.₁₀ 120—140°, $d_{20} = 0.9374$, $n_D = 1.4687$, $\alpha_D = -7^\circ$.

0.1240 g Sbst.: 0.3472 g CO_2 , 0.1286 g H_2O .

Gef. C 76.36, H 11.61.

In dieser Fraktion, die wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht wurde, lag wahrscheinlich ein aus der Ketosäure stammendes Monoketon vor, dem Ketoaldehyd beigemischt war.

Haupt-Fraktion II: Sdp.₁₀ 140–170°, d₂₀ = 0.9552, n_D = 1.4745, α_D = – 5.2°.

0.1268 g Sbst.: 0.3507 g CO₂, 0.1272 g H₂O.

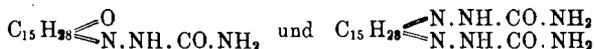
C₁₅H₂₈O₂. Ber. C 75.00, H 11.66.

Gef. » 75.43, » 11.23.

Es handelte sich hier um einen Ketoaldehyd der Zusammensetzung C₁₅H₂₈O₂, der ein festes Semicarbazon bildete und sich zur Ketsäure der Formel C₁₅H₂₈O₃ oxydieren ließ.

Semicarbazon des Ketoaldehyds.

Beim Behandeln der Fraktion II mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in alkoholischer Lösung erhielten wir nach mehrtägigem Stehen ein festes Reaktionsprodukt, in welchem wir nach der Analyse ein Gemenge eines Mono- und eines Disemicarbazons der Zusammensetzung:



annehmen. Leider gelang uns die Trennung dieser beiden Körper nicht. Durch Umkrystallisieren war kein konstanter Schmelzpunkt zu erreichen. Weitere Arbeiten müssen hierüber Aufschluß bringen.

Daß wir es mit einem Ketoaldehyd zu tun haben, beweist seine Oxydation zur Ketsäure C₁₅H₂₈O₃, die wir als saures Oxydationsprodukt der Ozonisation erhielten, in die er sich bei vorsichtiger Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte überführen ließ. Für diese Ketsäure beobachteten wir folgende Daten:

Sdp.₁₀ 180–193°, d₂₀ = 0.9983, n_D = 1.4703, α_D = – 4°.

0.1464 g Sbst.: 0.3794 g CO₂, 0.1398 g H₂O.

C₁₅H₂₈O₃. Ber. C 70.31, H 10.93.

Gef. » 70.67, » 10.69.

Sie bildete den gleichen Methylester wie die in dem sauren Oxydationsprodukte festgestellte Ketsäure C₁₅H₂₈O₃.

Saure Anteile. Ketsäure C₁₅H₂₈O₃.

Aus den sauren Anteilen der Ozonisationsprodukte erhielten wir eine Ketsäure der Zusammensetzung C₁₅H₂₈O₃ mit folgenden Daten:

Sdp.₁₀ 180–205°, d₂₀ = 0.9985, n_D = 1.4759, α_D = – 4°.

0.1470 g Sbst.: 0.3810 g CO₂, 0.1434 g H₂O.

C₁₅H₂₈O₃. Ber. C 70.31, H 10.93.

Gef. » 70.68, » 10.92.

Die Säure lieferte auf dem üblichen Wege einen Methylester C₁₆H₃₀O₃ vom Sdp.₁₀ 165–170°.

Oxydation der Ketosäure $C_{15}H_{28}O_3$ mit alkalischer Bromlösung.

Zur Feststellung, welche Alkylgruppe an die CO-Gruppe der Ketosäure gebunden war, behandelten wir die Ketosäure mit alkalischer Bromlösung. Wir erhielten dabei eine Dicarbonsäure, die folgende Daten besaß:

Sdp.₁₀ 180–205°, $d_{20} = 1.1000$, $n_D = 1.4792$, $\alpha_D = -8^\circ$.

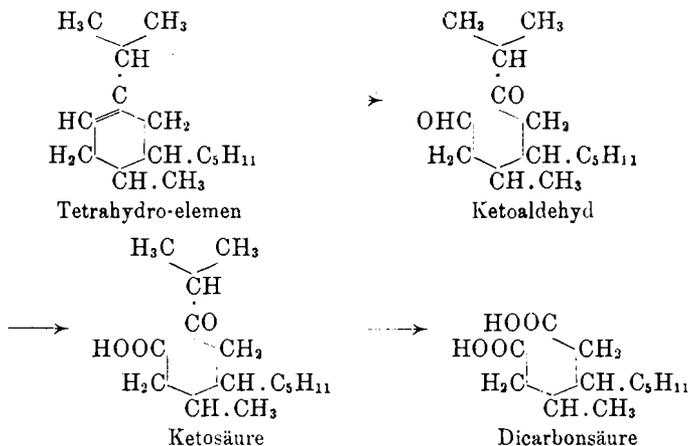
0.1347 g Sbst.: 0.3160 g CO_2 , 0.1078 g H_2O .

$C_{12}H_{22}O_4$. Ber. C 62.60, H 9.56.

Gef. » 63.98, » 8.95.

Die Analyse stimmt zwar nicht ganz auf die Formel $C_{12}H_{22}O_4$, jedoch war den physikalischen Daten nach anzunehmen, daß in der Hauptsache eine Dicarbonsäure der Formel $C_{12}H_{22}O_4$ entstanden, also eine Isopropylgruppe aboxydiert war.

Zieht man aus allen Ergebnissen den Schluß, so dürften für die Konstitution des Tetrahydro-elemens und seiner Abbauprodukte folgende Formelbilder in Frage kommen, ohne daß damit die Stelle der Seitenketten festgelegt wäre:



Über die Beimengungen der Rohfraktion des Elemols.

Die Tatsache, daß das Rohelemol und das daraus gewonnene Tetrahydro-elemol stets höhere Dichte hatten, als die reinen, über das Benzoat gereinigten Alkohole, deutet darauf hin, daß in der Rohfraktion des Elemols nicht unerhebliche Beimengungen enthalten sein mußten. Immer wieder machten sich diese Beimengungen im Laufe unserer Arbeit bemerkbar. Zur Isolierung der über Natrium destillierbaren Beimengung untersuchten wir den bei der wiederholten Ver-

esterung des Elemols gewonnenen Vorlauf des Benzoats, der bei 10 mm zwischen 140—200° übergang und neben etwa nicht verestertem Alkohol alle Beimengungen der Rohfraktion enthält. Nach längerem wiederholten Kochen über Natrium erhielten wir eine Fraktion mit folgenden Daten:

Sdp.₁₀ 135—145°, $d_{20} = 0.9670$, $n_D = 1.5171$, $\alpha_D = -3.6^\circ$.

0.1361 g Subst.: 0.3714 g CO₂, 0.1092 g H₂O.

Gef. C 74.42, H 8.98.

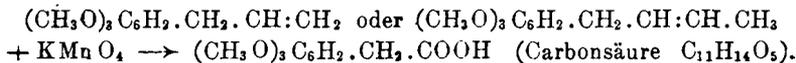
Berücksichtigt man die Tatsache, daß bei der ausgesprochenen Neigung des Elemols zur Wasserabspaltung wenigstens teilweise bei der Benzoatdarstellung auch Sesquiterpen entstanden oder von Hause aus in der Elemolfraktion enthalten sein kann, das natürlich mit dem über Natrium destillierbaren Körper bei der Destillation übergeht, so ist es nach dem Analyseergebnisse nicht unwahrscheinlich, daß die Beimengung der Rohfraktion entweder ein flüssiges Isomeres des im Elemöl vorkommenden Elemicins ist, oder aber ein in sehr naher Beziehung zu diesem stehender Phenoläther, der vielleicht bei anderer Lage der Methoxylgruppe statt der Allylgruppe des Elemicins eine Butenylgruppe enthält. Wir ziehen diesen Schluß aus der bei einem Oxydationsversuch des Rohelemens, das aus der Rohfraktion durch Wasserabspaltung dargestellt war, mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung gewonnenen festen, bei 185—186° schmelzenden Carbonsäure, die zweifellos aus der Beimengung des Rohelemens entstanden sein muß und nach ihrer Analyse der Trimethyl-monogallussäure C₁₁H₁₄O₅ isomer ist.

0.1280 g Subst.: 0.2772 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.40, H 6.20.

Gef. » 59.07. » 5.95.

Die Anwesenheit derartiger Phenoläther, die nach ihrer Bruttoformel C₁₂H₁₆O₃ oder C₁₃H₁₈O₃ C 69.23 und H 7.70 oder C 70.27 und H 8.11 enthalten, würden die gefundenen Analysenwerte von C 74.42 und H 8.98 sehr gut erklären, wenn ihnen ein Sesquiterpen, das C 88.24 und H 11.76 enthält, beigemischt ist. Für die Beimengung und die daraus entstandene Carbonsäure ergeben sich also folgende Formeln:



Breslau, im August 1917.