

**236. F. W. Semmler, K. G. Jonas und P. Roenisch<sup>1)</sup>:  
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Untersuchung  
des Ammoniak-gummi-Öles und synthetische Versuche zur  
Aufklärung seiner Bestandteile.)**

(Eingegangen am 7. November 1917.)

I. Teil.

Untersuchung des Ammoniak-gummi-Öles.

Das durch Insektenstiche aus der milchsaftreichen Doldenpflanze *Dorema Ammoniacum* Don (*Peucedanum Ammoniacum* M. Baillon) und mehreren *Ferula*-Arten ausfließende und an der Luft erhärtende Gummibarz liefert bei der Destillation etwa 0.3 % eines kräftig nach dem Rohmaterial riechenden, lebhaft an *Angelica* erinnernden Öles. Trotz wiederholter Untersuchungen dieses Ammoniakgummiöles finden sich in der Literatur lediglich Angaben über seine schwache Rechtsdrehung<sup>2)</sup>, seine Dichte von 0.891 bei 15° und seinen Siedepunkt<sup>3)</sup>, der hauptsächlich bei 250—290° unter gewöhnlichem Druck liegt, während ein kleiner Anteil zwischen 155° und 170° übergeht. Schimmel & Co. beobachteten bei einem von ihnen gewonnenen Destillat des Ammoniakgummiöles folgende Daten<sup>4)</sup>:

$$d_{15} = 0.8875, n_{D_{15}} = 1.4725, \alpha_{D_{15}} = + 1^{\circ} 37'.$$

Die Beschaffung des für unsere Untersuchungen dienenden Ammoniakgummiöles verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co. in Leipzig, der wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Das Öl besaß folgende physikalische Eigenschaften:

$$d_{20} = 0.8855, n_{D_{20}} = 1.47233, \alpha_{D_{20}} = + 1^{\circ} 42'.$$

Die Elementaranalyse mit 81.2 % C und 12.1 % H ließ schon den Schluß ziehen, daß es sich in der Hauptsache um sauerstoffhaltige Körper handelte, die dem hohen Wasserstoffgehalt und der niedrigen Dichte des Öles nach zu den hydrierten Abkömmlingen der Terpen- und Sesquiterpenreihe zu gehören schienen. Eine zur Tren-

<sup>1)</sup> Dr. phil. Paul Roenisch fiel im Westen fürs Vaterland. Sowohl die Wissenschaft wie wir, denen er ein wertvoller und zuverlässiger Mitarbeiter war, verlieren in ihm einen zu den besten Hoffnungen berechtigenden Chemiker. — Eingehenderes über diese Abhandlung vergl. P. Roenisch, *Dissertation* Breslau 1916: »Untersuchung des Ammoniakgummiöles«.

<sup>2)</sup> Flückiger, *Pharmakognosie*, III. Aufl., 1891, S. 73.

<sup>3)</sup> Tschirch und Luz, *Ar.* 233, 55 [1895].

<sup>4)</sup> Berichte von Schimmel & Co., April 1915, S. 7.

nung der einzelnen Bestandteile vorgenommene sorgfältige fraktionierte Destillation von 100 g Öl lieferte folgende Fraktionsreihe:

	Sdp. <sub>10</sub>	g	d <sub>20</sub>	n <sub>D<sub>20</sub></sub>	α <sub>D<sub>20</sub></sub>	% C	% H
I.	60—90°	2	0.8738	1.46641	+12°	79.68	11.08
II.	90—130°	17	0.8802	1.47243	—2.8°	81.71	11.94
III.	130—140°	20	0.8737	1.47322	+3.6°	83.12	11.95
VI.	140—155°	36	0.8743	1.46977	+4°	81.84	12.19
V.	155—190°	19	0.8788	1.46632	+2.6°	80.25	12.44
Rückstand:		6					
		100					

Bei der Fraktionierung stieg das Thermometer ganz langsam an, ohne einmal durch längeres Stehenbleiben bei einer bestimmten Temperatur den Siedepunkt eines Körpers anzudeuten.

Wie die Tabelle zeigt, bewegten sich die Werte der Dichte und des Brechungsexponenten der einzelnen Fraktionen in sehr engen Grenzen. Nur die Drehung wies einige Unterschiede auf. Die Analysen der einzelnen Fraktionen zeigten mit steigendem Siedepunkt steigenden Wasserstoffgehalt. Das Ansteigen des Kohlenstoffgehalts ließ auf Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffes in Fraktion III schließen. Die Analysen der Fraktionen IV und V ergaben Werte, die sich der elementaren Zusammensetzung von Körpern der Formel C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O mit 81.08 % C und 11.71 % H und C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O mit 80.35 % C und 12.50 % H näherten.

Nach dem heutigen Stande der Terpenforschung war es kaum zweifelhaft, daß die über 130° im Vakuum siedenden Anteile ihrer niedrigen Dichte nach entweder der Reihe olefinischer oder monocyclischer Sesquiterpene und ihrer Abkömmlinge angehörten, die jedoch verhältnismäßig wenig erforscht sind. Von den olefinischen Körpern dieser Reihe kennt man bis jetzt nur einen Kohlenwasserstoff, das Sesquicitronellen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, die wahrscheinlich identischen Alkohole Farnesol und Nerolidol von der Formel C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O und den Aldehyd Farnesal, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O. Während von der monocyclischen Sesquiterpenreihe mehrere Sesquiterpene, das Limen oder Bisabolen, das Zingiberen und das Cyclo-isopren-myrcen, bekannt sind, kannte man bisher keine hierhergehörigen sauerstoffhaltigen Abkömmlinge<sup>1)</sup>. Es schien uns deshalb angezeigt, auf synthetischem Wege derartige Körper darzustellen, um dann durch Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen der

<sup>1)</sup> Erst in letzter Zeit stellte der eine von uns einen monocyclischen Sesquiterpenalkohol, das Elemol, im Manila-Elementöl fest. B. 49, 794 [1916]; B. 50, 1286 [1917].

im Ammoniakgummiöl vorkommenden Körper einen Schluß ziehen zu können.

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche, über die wir im zweiten Teil und in einer weiteren Abhandlung berichten, lieferten wertvolle Beiträge zur Kenntnis der monocyclischen und olefinischen Reihe und zeigten uns, daß aller Wahrscheinlichkeit nach im Ammoniakgummiöl sauerstoffhaltige Körper der monocyclischen Sesquiterpenreihe nicht vorhanden waren, daß ferner in den von 130—140° siedenden Anteilen ein monocyclisches oder auch ein hydriert monocyclisches Sesquiterpen enthalten sein konnte, daß aber in der Hauptsache Körper der olefinischen Sesquiterpenreihe vorliegen mußten.

Bevor wir uns der Aufklärung dieser Bestandteile zuwandten, untersuchten wir die niedrig siedenden Anteile des Öles.

#### Nachweis von Linalylacetat und Citronellylacetat.

Bei der weiteren sorgfältigen Zerlegung der bei der ersten Destillation gewonnenen Fraktionen I und II erhielten wir aus 100 g Öl 1 g eines zwischen 65° und 80° bei 11 mm Druck siedenden Destillates, in dem ein der geringen Menge wegen nicht näher charakterisierbares Terpen vorzuliegen schien.

Die in drei Teilfraktionen zwischen 80° und 120° bei 11 mm Druck übergenommenen, unverkennbar nach Linalylacetat riechenden Anteile (13.5 g) stimmten in Dichte, Brechung und Drehung so gut überein, daß sie ihrer offensichtlichen Einheitlichkeit wegen gemeinsam analysiert wurden.

Wir fanden im Mittel folgende Daten:

$$d_{20} = 0.9094, n_{D_{20}} = 1.4566, \alpha_{D_{20}} = -19.5^{\circ}.$$

0.1094 g Subst.: 0.3038 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.47, H 10.20.

Gef. » 75.73, » 11.15.

Bei diesem Analysenergebnis gewann die Annahme der Anwesenheit von Linalylacetat an Wahrscheinlichkeit, wenn wir berücksichtigten, daß der die Analysenwerte beeinflussende beigemengte Körper, wie sich herausstellte, ein hydriertes Sesquiterpen, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>, mit einem Gehalt von 87.37 % C und 12.63 % H war. Bei der Verseifung dieser Acetatfraktion mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir eine Alkoholfraktion, deren Analyse Mittelwerte von Alkoholen der Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O und C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O ergab:

Sdp.<sub>12</sub> = 90—110°, d<sub>20</sub> = 0.8638, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.46364, α<sub>D<sub>20</sub></sub> = +6° (10 g aus 100 g Öl).

0.1137 g Sbst.: 0.3232 g CO<sub>2</sub>, 0.1245 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 77.92, H 11.69.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O. » » 76.92, » 12.82.

Gef. » 77.52, » 12.25.

Zum Nachweis des wahrscheinlich vorliegenden Linalools bebandelten wir 3 g der Fraktion mit Phenylisocyanat, wobei wir das für das Linalool charakteristische Phenylurethan vom Schmp. 65° erhielten. Auch die Oxydation der Terpenalkohol-Fraktion mit Bichromat und Schwefelsäure zum Citral erbrachte einen weiteren Beweis dafür, daß bei der Verseifung des Acetats Linalool entstanden war.

Das über die Bisulfitverbindung gereinigte Oxydationsprodukt, das wir aus 7 g der Terpenfraktion erhielten, hatte folgende Daten:

Sdp.<sub>17</sub> = 100—120°, d<sub>20</sub> = 0.8824, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.48761, α<sub>D<sub>20</sub></sub> = +0°, 30' (1.5 g).

0.1063 g Sbst.: 0.3052 g CO<sub>2</sub>, 0.1001 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 78.94, H 10.52.

Gef. » 78.30, » 10.53.

Neben dem charakteristischen Geruch sprachen Daten und Analyse deutlich für die Anwesenheit von Citral, dessen physikalische Konstanten wir zum Vergleich angeben:

Sdp.<sub>20</sub> = 117—118°, d<sub>20</sub> = 0.888, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.488, optisch inaktiv.

Neben dem Citral entstand bei der Zersetzung der Bisulfitverbindung noch eine niedriger siedende Fraktion, in der ohne Zweifel das Oxydationsprodukt des Citronellols, das Citronellal, vorlag:

Sdp.<sub>17</sub> = 85—100°, d<sub>20</sub> = 0.8565, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.44816, α<sub>D<sub>20</sub></sub> = +9°54' (1 g).

0.1195 g Sbst.: 0.3373 g CO<sub>2</sub>, 0.1254 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 77.92, N 11.69.

Gef. » 76.98, » 11.74.

Diese Daten stimmen gut mit den für das Citronellal beobachteten, nachstehend angegebenen überein:

Sdp.<sub>14</sub> = 89—91°, d<sub>17.5</sub> = 0.8554, n<sub>D<sub>17.5</sub></sub> = 1.446, optisch aktiv.

Demnach erscheint es sicher, daß neben Linalylacetat noch ein zweites Terpenacetat im Ammoniakgummiöl enthalten ist, das aller Wahrscheinlichkeit nach mit Citronellylacetat identisch sein dürfte.

#### Nachweis eines hydrierten monocyclischen Sesquiterpens C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>, Ferulen.

Aus der Hauptfraktion III erhielten wir durch wiederholtes Fraktionieren eine Kohlenwasserstoff-Fraktion, die aber selbst durch Kochen über Natrium nicht von sauerstoffhaltigen Anteilen befreit werden konnte.

Die Beimengung bestand, wie die eingehende Untersuchung der höher siedenden Fraktion ergab, aus einem Sesquiterpenketon.

Nachdem die Art der Beimengung erkannt war, ließ sich auch ein Weg zur Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes finden.

Wir reduzierten zunächst das beigemengte Keton mit Natrium und Alkohol zum Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  und gewannen dann durch Kochen über Natrium den Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten:

$$\text{Sdp}_{.10} = 126-128^{\circ}, d_{20} = 0.8687, n_{D_{20}} = 1.48377, \alpha_{D_{20}} = + 6^{\circ}.$$

0.1004 g Subst.: 0.3201 g  $CO_2$ , 0.1107 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}$ . Ber. C 87.37, H 12.63.

Gef. » 86.96, » 12.34.

Mol.-Refr.  $C_{15}H_{26}$  2. Ber. 68.26. Gef. 67.92.

Bei dieser Darstellungsweise war es nicht ausgeschlossen, daß der erhaltene Kohlenwasserstoff bei der Reduktion aus einem Sesquiterpen entstanden sein konnte. Wir stellten ihn deshalb noch auf eine andere Weise dar, indem wir die den Kohlenwasserstoff und das Keton enthaltende Fraktion mit Hydroxylamin behandelten. Das hierbei entstehende Oxim, das erheblich höher als der Kohlenwasserstoff siedete, gestattete nun eine Trennung durch Fraktionieren. Die nicht mit Hydroxylamin in Reaktion getretenen Anteile lieferten nach dem Kochen über Natrium das hydrierte Sesquiterpen, für das wir nach seinem Vorkommen in einem aus einer Ferula-Gattung gewonnenen Öl den Namen Ferulen wählten, mit den gleichen Daten wie bei der ersten Darstellungsweise:

$$\text{Sdp}_{.7} = 124-126^{\circ}, d_{20} = 0.8698, n_{D_{20}} = 1.48423, \alpha_{D_{20}} = + 6^{\circ}.$$

0.1311 g Subst.: 0.4189 g  $CO_2$ , 0.1460 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}$ . Ber. C 87.37, H 12.63.

Gef. » 87.15, » 12.46.

Mol.-Refr.  $C_{15}H_{26}$  2. Ber. 68.26. Gef. 67.83.

In diesem Kohlenwasserstoff, der jedoch nicht ganz einheitlicher Natur zu sein scheint, liegt in der Hauptsache ein monocyclisches, einfach hydriertes Sesquiterpen  $C_{15}H_{26}$  vor. Die Dichte eines solchen sollte nach unseren bisherigen Erfahrungen niedriger als die beobachtete sein und ungefähr 0.855 betragen. Die Verhältnisse scheinen hier so zu liegen, daß dem monocyclischen Dihydro-sesquiterpen  $C_{15}H_{26}$  etwa 25 % bicyclisches Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  beigemengt waren, was aus den Analysenwerten natürlich nicht zu ersehen war. Denn ein Gemenge von 75 % Dihydro-sesquiterpen  $C_{15}H_{26}$  und 25 % Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  enthält 87.6 % C und 12.4 % H gegenüber 87.37 % C und 12.63 % H des reinen Dihydro-sesquiterpens. Die Differenzen liegen also innerhalb der Analysenfehlergrenze. Dagegen kommt eine

derartige Beimengung in der Dichte schon deutlich zum Ausdruck. Wir finden rechnerisch für ein Gemisch von 75 % monocyclisches Dihydro-sesquiterpen ( $d = 0.855$ ) und 25 % bicyclisches Sesquiterpen ( $d = 0.90$ ) ein Volumgewicht von 0.867, das mit dem beobachteten gut im Einklang steht.

#### Reduktion des Dihydro-sesquiterpens.

##### Tetrahydro-ferulen, $C_{15}H_{30}$ .

Für die Richtigkeit dieser Überlegungen sprach die Reduktion des Ferulens mit Platin und Wasserstoff in absolut-ätherischer Lösung, bei der wir das Tetrahydro-ferulen mit folgenden Daten erhielten:

$Sdp_{.10} = 118-122^\circ$ ,  $d_{20} = 0.8400$ ,  $n_{D,20} = 1.45810$ ,  $\alpha_{D,20} = +4^\circ 12'$ .

0.1160 g Subst.: 0.3630 g  $CO_2$ , 0.1470 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{30}$ . Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.35, » 14.18.

Mol.-Refr.  $C_{15}H_{30}$ . Ber. 69.05. Gef. 68.27.

Schon die aus den Daten gegenüber der berechneten erheblich zu niedrig gefundene Molekularrefraktion ließ die Einheitlichkeit dieses Kohlenwasserstoffes zweifelhaft erscheinen. Wie das Ferulen hatte auch das Tetrahydro-ferulen für einen völlig gesättigten Kohlenwasserstoff der monocyclischen Sesquiterpenreihe, die übereinstimmend eine Dichte von etwa 0.825 besitzen, ein zu hohes spezifisches Gewicht, eine Tatsache, die sich befriedigend so erklären ließ, daß in gleicher Weise wie dem Ferulen ein bicyclisches Sesquiterpen beigemischt sein kann, hier ein völlig hydriertes beigemischt bicyclisches Sesquiterpen  $C_{15}H_{28}$  das Volumgewicht erhöhte. 25 % völlig hydriertes, bicyclisches Sesquiterpen  $C_{15}H_{28}$  mit einer erfahrungsgemäßen Dichte von 0.87 würden das Volumgewicht eines gesättigten monocyclischen Sesquiterpens  $C_{15}H_{30}$ , dessen Dichte bisher übereinstimmend bei 0.825 beobachtet wurde, auf 0.8365 erhöhen, also mit dem des Tetrahydro-ferulens gut übereinstimmen. Der Unterschied der elementaren Zusammensetzung eines solchen Gemenges und der eines gesättigten Kohlenwasserstoffes  $C_{15}H_{30}$  ist so unbeträchtlich, daß er in den Analysenergebnissen nicht erkennbar wird.

#### Nachweis eines olefinischen Sesquiterpenketons, $C_{15}H_{26}O$ , Doremon.

Durch fortgesetztes, sorgfältiges Fraktionieren der Hauptfraktionen IV und V und Wegnahme von Vor- und Nachläufen erhielten wir schließlich 22 g einer Fraktion, die einen Körper der Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}O$  in ziemlich reiner Form zu enthalten schien:

Sdp.<sub>12</sub> = 145–155°, d<sub>20</sub> = 0.8765, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.47160, α<sub>D<sub>20</sub></sub> = + 3° 30'.

0.1006 g Sbst.: 0.3004 g CO<sub>2</sub>, 0.1104 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O. Ber. C 81.08, H 11.71.

Gef. » 81.44, » 12.18.

Mol.-Refr. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O | 2. Ber. 70.54.

(Keton oder Aldehyd)

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O | 3. Ber. 71.48.

(Alkohol)

Gef. 70.87.

Der Molekularrefraktion nach hatte ein olefinisches Keton oder Aldehyd mehr Wahrscheinlichkeit als ein olefinischer Alkohol, wofür auch der negativ verlaufende Veresterungsversuch der Fraktion mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wie auch mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung sprach. Die Anwesenheit eines Ketons oder Aldehyds ließ sich durch die Darstellung eines bei 88° schmelzenden Oxims und eines Semicarbazons vom Schmp. 124° nachweisen, die beide aus Methylalkohol umkrystallisiert waren.

Analyse des Oxims: 0.1127 g Sbst.: 0.3148 g CO<sub>2</sub>, 0.1222 g H<sub>2</sub>O. — 0.1546 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 740 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>:N.OH. Ber. C 75.95, H 11.39, N 5.91.

Gef. » 76.18, » 12.13, » 5.76.

Analyse des Semicarbazons: 0.0998 g Sbst.: 0.2479 g CO<sub>2</sub>, 0.1053 g H<sub>2</sub>O. — 0.0946 g Sbst.: 13.1 ccm N (26°, 741 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 68.32, H 11.03, N 14.95.

Gef. » 67.74, » 11.72, » 15.05.

Nach dem Ergebnis der Behandlung des Oxims mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei das Acetat des Oxims entstand, erschien es sicher, daß ein Ketoxim vorlag, da Aldoxime hierbei Nitrile liefern. Das Acetat, aus dem mit alkalischer Kalilauge das Oxim zurückerhalten wurde, hatte folgende Daten:

Sdp.<sub>9</sub> = 180–195°, d<sub>20</sub> = 0.9283, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.47370, α<sub>D<sub>20</sub></sub> = + 1°.

0.1203 g Sbst.: 0.3238 g CO<sub>2</sub>, 0.1202 g H<sub>2</sub>O. — 0.1299 g Sbst.: 6.0 ccm N (24°, 752 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 73.12, H 10.39, N 5.02.

Gef. » 73.41, » 11.18, » 5.16.

Mol.-Refr. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>:N.O.O.C.CH<sub>3</sub> 2. Ber. 84.32. Gef. 84.43.

Für das beim Verseifen wiedererhaltene feste Oxim bestimmten wir im unterkühlten Zustande folgende Daten:

Sdp.<sub>10</sub> = 160–185°, d<sub>20</sub> = 0.8995, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.47914, α<sub>D<sub>20</sub></sub> = + 2°.

Mol.-Refr. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>:N.OH 2. Ber. 74.79. Gef. 74.74.

Eine Regenerierung des Ketons aus dem Oxim gelang nicht. Die Reduktion des Oxims mit Natrium und Alkohol führte nicht zum

Amin, sondern zum Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{28}$ , der allerdings nicht in analysenreiner Form erhalten wurde.

Einen weiteren Beweis der Ketonnatur des Körpers lieferte seine Reduktion mit Natrium und Alkohol zum Alkohol  $C_{15}H_{28}O$ , die ganz glatt vonstatten ging, während sich Aldehyde nach den Erfahrungen der Terpenchemie auf diese Weise weit schwieriger reduzieren lassen. Der hierbei entstehende, der Molekularrefraktion nach olefinische Alkohol besaß folgende Daten:

$$\text{Sdp.}_{12} = 145-150^{\circ}, d_{20} = 0.8702, n_{D_{20}} = 1.47130, \alpha_{D_{20}} = + 3^{\circ}.$$

$$0.1129 \text{ g Subst.: } 0.3311 \text{ g CO}_2, 0.1290 \text{ g H}_2\text{O}.$$

$$C_{15}H_{28}O. \text{ Ber. C } 80.36, \text{ H } 12.50.$$

$$\text{Gef. } \gg 79.99, \gg 12.79.$$

$$\text{Mol.-Refr. } C_{15}H_{28}O : 2. \text{ Ber. } 71.88. \text{ Gef. } 71.98. \\ (\text{Alkohol})$$

Bei der Reduktion dieses Alkohols mit Platin und Wasserstoff erhielten wir einen Paraffinalkohol der Zusammensetzung  $C_{15}H_{32}O$ , der wegen seiner flüssigen Beschaffenheit keine normale Kohlenstoffkette besitzen konnte:

$$\text{Sdp.}_{12} = 140-145^{\circ}, d_{20} = 0.8403, n_{D_{20}} = 1.44818, \alpha_{D_{20}} = + 2^{\circ}48'.$$

$$0.1191 \text{ g Subst.: } 0.3435 \text{ g CO}_2, 0.1468 \text{ g H}_2\text{O}.$$

$$C_{15}H_{32}O. \text{ Ber. C } 78.94, \text{ H } 14.04.$$

$$\text{Gef. } \gg 78.66, \gg 13.79.$$

$$\text{Mol.-Refr. } C_{15}H_{32}O. \text{ Ber. } 72.67. \text{ Gef. } 72.60.$$

War hieraus die olefinische Natur des den olefinischen Alkohol liefernden Ketons schon zu ersehen, erwies der Reduktionsversuch des Ketons mit Platin und Wasserstoff in absolut-ätherischer Lösung einwandfrei die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen. Wir bestimmten für das bei der Reduktion erhaltene aliphatische Keton  $C_{15}H_{30}O$  folgende physikalische Konstanten:

$$\text{Sdp.}_{12} = 142-144^{\circ}, d_{20} = 0.8434, n_{D_{20}} = 1.44803, \alpha_{D_{20}} = + 1^{\circ}24'.$$

$$0.1050 \text{ g Subst.: } 0.3072 \text{ g CO}_2, 0.1251 \text{ g H}_2\text{O}.$$

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

$$\text{Gef. } \gg 79.79, \gg 13.24.$$

$$\text{Mol.-Refr. } C_{15}H_{30}O. \text{ Ber. } 71.33. \text{ Gef. } 71.75. \\ (\text{Keton})$$

Hiernach war erwiesen, daß der im Ammoniakgummiöl enthaltene Körper der Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}O$  ein zur olefinischen Reihe gehöriges Keton ist, für das wir nach der botanischen Bezeichnung

der das Ammoniakgummiöl liefernden Pflanze den Namen Doremon gewählt haben. Ein derartiges olefinisches Sesquiterpenketon ist bisher weder in der Natur aufgefunden, noch synthetisch dargestellt worden. Das gesättigte Keton  $C_{15}H_{30}O$  bezeichnen wir entsprechend mit Tetrahydro-doremon, den Alkohol  $C_{15}H_{28}O$  mit Doremol und den gesättigten Alkohol  $C_{15}H_{32}O$  mit Tetrahydro-doremol.

Nachweis eines Acetats eines olefinischen Sesquiterpenalkohols,  $C_{17}H_{30}O_2$ , Doremylacetat.

Besonders schwierig gestaltete sich die Reindarstellung eines bei ungefähr  $160^\circ$  im Vakuum siedenden Körpers durch Fraktionieren. Immer und immer wieder wurde fraktioniert und an Hand der physikalischen Daten und der Elementaranalysen seine möglichst gute Isolierung versucht. Nach sorgfältigster Fraktionierung erhielten wir eine Fraktion, deren Eigenschaften nach es als sicher angesehen werden konnte, daß in ihr ein Acetat der Zusammensetzung  $C_{17}H_{30}O_2$  vorlag:

$$\text{Sdp.}_{12} = 155-165^\circ, d_{20} = 0.8896, n_{D_{20}} = 1.46596, \alpha_{D_{20}} = + 4^\circ 48'.$$

$$0.0877 \text{ g Subst.: } 0.2474 \text{ g CO}_2, 0.0911 \text{ g H}_2\text{O}.$$

$$C_{17}H_{30}O_2. \text{ Ber. C } 76.69, \text{ H } 11.28.$$

$$\text{Gef. } \approx 76.94, \approx 11.62.$$

$$\text{Mol.-Refr. } C_{17}H_{30}O_2 \cdot 2. \text{ Ber. } 81.43. \text{ Gef. } 82.82.$$

Wie die Molekular-Refraktion zeigte, konnte der Ester noch nicht völlig rein sein. Ein hier in Frage kommender Ester eines olefinischen Sesquiterpenalkohols hätte ein höheres Volumgewicht besitzen müssen, das ein beigemengter hochsiedender Paraffinalkohol sichtlich erniedrigte.

Diesem Paraffinalkohol, der selbst von der noch niedriger siedenden Ketonfraktion durch Fraktionierung nicht gänzlich zu trennen war, war auch der zu hohe Wasserstoffwert der Analyse in diesem Falle ebenso zuzuschreiben, wie bei den Analysenergebnissen des Doremons und seiner Derivate. Durch starkes Abkühlen ließ er sich in geringen Mengen fest abscheiden, um bei der geringsten Temperaturzunahme sofort wieder zu zerfließen. Den deutlichen Beweis für die Anwesenheit eines Acetats der Zusammensetzung  $C_{17}H_{30}O_2$  lieferte die Verseifung der Fraktion zu einem olefinischen Alkohol, der in seinen Daten ganz mit dem bei der Natrium-Alkohol-Reduktion des Doremons gewonnenen Doremol übereinstimmte:

$$\text{Sdp.}_{12} = 145-155^\circ, d_{20} = 0.8723, n_{D_{20}} = 1.47216, \alpha_{D_{20}} = + 3^\circ 30'.$$

0.1201 g Sbst.: 0.3559 g CO<sub>2</sub>, 0.1343 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O. Ber. C 80.35, H 12.50.

Gef. » 80.81, » 12.50.

Mol.-Refr. C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O  $\bar{2}$ . Ber. 71.88. Gef. 71.91.

(Alkohol)

Bei der Reduktion dieses Alkohols mit Platin und Wasserstoff in absolut-ätherischer Lösung erhielten wir einen gesättigten Alkohol C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O, der in jeder Beziehung mit dem oben beschriebenen Tetrahydro-doremol identisch war:

Sdp.<sub>12</sub> = 140–145°, d<sub>20</sub> = 0.8406, n<sub>D<sub>20</sub></sub> = 1.44823, α<sub>D<sub>20</sub></sub> = + 3°.

In dem Acetat lag also der Essigsäureester des zu dem Keton Doremon gehörigen Alkohols Doremol vor, was um so wahrscheinlicher war, als die verschiedenen Körper eines ätherischen Öls häufig zu einander im genetischen Zusammenhange stehen.

Die Zugehörigkeit des Doremols zur Reihe der olefinischen Sesquiterpenalkohole geht aus den Daten des zugehörigen gesättigten Alkohols ohne weiteres hervor, die vollkommen denen des zum Vergleich dargestellten, völlig hydrierten olefinischen Sesquiterpenalkohols Farnesol entsprechen, die wir im zweiten Teile unserer Abhandlung anführen.

#### Nachweis von Cetylalkohol.

Die über 175° bei 12 mm Druck siedende Fraktion des Ammoniakgummiöls erstarrte zu einer paraffinartigen Masse, die sich nur sehr schwierig von öligen Beimengungen trennen ließ und bei etwa 25° dickflüssig wurde. Wir saugten deshalb unter starker Kühlung von den festen Bestandteilen ab, brachten den salbenartigen auf der Nutsche verbleibenden Rückstand auf gekühlte Tonteller und bestimmten den Schmelzpunkt der weißen, amorphen Masse nach dem Trocknen im Vakuum bei 43°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielten wir sehr feine, bei 48° schmelzende Blättchen.

War schon der äußeren Beschaffenheit dieses Körpers nach seine paraffinartige Natur anzunehmen, so bestärkte uns in dieser Annahme der gefundene Schmelzpunkt, der mit dem des Cetylalkohols übereinstimmte, und das Ergebnis der Analyse:

0.1026 g Sbst.: 0.2983 g CO<sub>2</sub>, 0.1278 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O. Ber. C 79.34, H 14.05.

Gef. » 79.29, » 13.94.

Eine Mischschmelzpunktsbestimmung dieses Körpers mit reinem Cetylalkohol ergab keine Schmelzpunktserniedrigung, bewies also die

Identität beider. Während Cetylalkohol bisher nur im tierischen Organismus aufgefunden wurde, konnten wir hier zum ersten Male sein Vorkommen in einem ätherischen Öle feststellen.

## II. Teil.

Versuche zur Synthese und Charakterisierung monocyclischer und olefinischer Körper der Sesquiterpenreihe.

Wie wir im ersten Teile der Abhandlung erwähnten, schienen uns zur Erweiterung unserer Kenntnis der Reihe der olefinischen und monocyclischen Sesquiterpene und ihrer Abkömmlinge einige Versuche zur Synthese derartiger Körper angezeigt.

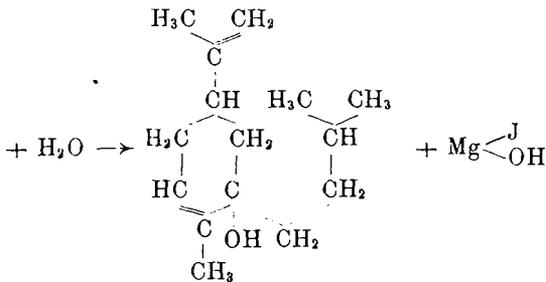
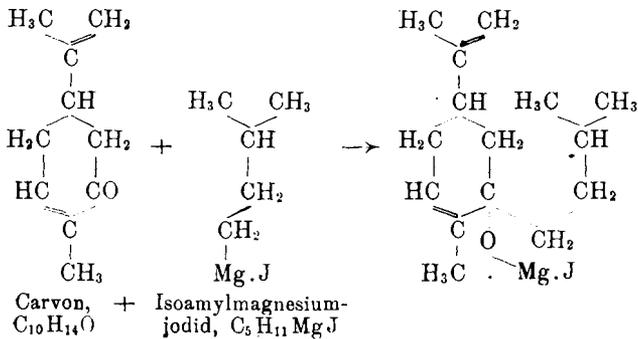
Sollte sich ein sicherer Einblick in die Konstitution eines synthetischen Sesquiterpenalkohols aus seinen Aufbaustoffen gewinnen lassen, so mußte ein Weg eingeschlagen werden, der jede Umlagemöglichkeit ausschloß. Deshalb war die Methode, die wir zur Ausführung der ersten Synthesen in der Sesquiterpenreihe<sup>1)</sup> benutzten, nicht brauchbar, da bei dieser Art der Darstellung von Sesquiterpenen mit Hilfe von Druck und Wärme oder durch Einwirkung von Säuren auf Gemenge von Isopren und Terpene mit Umlagerungen zu rechnen war. Dagegen bot die Synthese mittels der Grignardschen Reaktion einen gangbaren Weg, der infolge des Arbeitens in indifferenten Lösungsmitteln bei niedriger Temperatur jede Umlagerung vermeiden ließ.

### Synthese des monocyclischen Sesquiterpens Isoamyl- $\alpha$ -dehydrophellandren, $C_{15}H_{24}$ .

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung des Grignardschen Reagenses auf Ketone in der Regel tertiäre Alkohole. Ging man also von einem monocyclischen Terpenketon der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$  und Isoamyljodid,  $C_5H_{11}J$ , aus, so mußte man einen monocyclischen Sesquiterpenalkohol,  $C_{15}H_{26}O$ , erhalten.

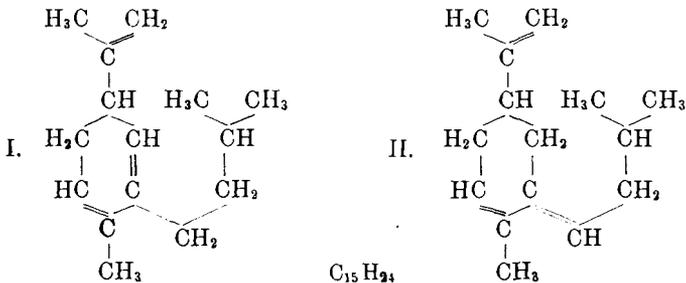
Wir benutzten für eine derartige Synthese das monocyclische Terpenketon Carvon,  $C_{10}H_{14}O$ , und erhielten neben dem erwarteten Alkohol in der Hauptsache eine Sesquiterpenfraktion, deren Entstehen sich so erklären ließ, daß der zunächst gebildete tertiäre Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  sofort Wasser abspaltete. Den Reaktionsvorgang veranschaulichen folgende Formelbilder:

<sup>1)</sup> F. W. Semmler und K. G. Jonas, B. 46, 1560 [1913]; B. 47, 2068 [1914].



monocyclischer Sesquiterpenalkohol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ .

Für das Sesquiterpen, das bei der eintretenden Wasserabspaltung aus dem Alkohol entstand, kamen folgende beide Formeln in Frage, von denen die Formel I nach den bisherigen Erfahrungen in der Terpenchemie die größere Wahrscheinlichkeit besaß, da die Doppelbindung im Kern viel leichter und häufiger entsteht als am Kern.



Für dieses synthetische monocyclische Sesquiterpen schlagen wir den Namen Isoamyl- $\alpha$ -dehydrophellandren aus der Überlegung vor, daß es als ein dehydriertes  $\alpha$ -Phellandren aufgefaßt werden kann, indem die Isopropylgruppe durch die Isopropylengruppe und ein Wasserstoffatom durch die Isoamylgruppe ersetzt ist.

3 g sorgfältig gereinigte und getrocknete Magnesiumspäne, 32 g reines, inaktives Isoamyljodid, 30 g thiophenfreies und über Natrium getrocknetes Benzol wurden 2 Stdn. am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 30 g absolut trockenem Benzol und 10 g absolutem Äther wurde noch 5 Stdn. gekocht. Zu der so erhaltenen, mit Eiswasser sorgfältig gekühlten Grignardschen Lösung wurden aus einem ebenfalls durch ein Chlorcalciumrohr gegen Feuchtigkeit abgeschlossenen Tropftrichter unter guter Kühlung und ständigem Umschütteln tropfenweise 15 g in 30 g Benzol gelöstes Carvon im Zeitraume von rund 2 Stdn. zugegeben. Nach 14-stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in wäßrige, mit Eisstückchen gekühlte, gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen, ausgeäthert, mit Soda und 3-prozentiger Kalilauge zur Entfernung von Jod gewaschen, Benzol und Äther im Vakuum abgesiedet und destilliert.

Neben unverändertem Carvon und über  $145^{\circ}$  im Vakuum siedenden Anteilen ging als Hauptanteil ein bei  $142^{\circ}$  und 18 mm Druck siedender Körper über, der seinen Daten nach nur ein Sesquiterpen sein konnte.

Nach dem Kochen über metallischem Natrium zeigte das Sesquiterpen folgende Daten:

Sdp.<sub>11</sub> =  $130-132^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.8679$ ,  $n_{D_{20}} = 1.49478$ ,  $\alpha_{D_{20}} = +18^{\circ}, 30'$ .

Mol.-Refr.  $C_{15}H_{24}$ : 3. Ber. 67.86. Gef. 68.52.

Inkrement: 0.66.

0.0732 g Sbst.: 0.2377 g  $CO_2$ , 0.0757 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}$ . Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 88.56, » 11.57.

Die Daten dieses Kohlenwasserstoffs stehen gut im Einklang mit den physikalischen Konstanten der bisher bekannten monocyclischen Sesquiterpene. Das Inkrement der Molekularrefraktion, das auch bei dem in die gleiche Reihe gehörigen Zingiberen<sup>1)</sup>, das ebenfalls zwei konjugierte Doppelbindungen besitzt, in Erscheinung tritt, ist durch die Konjugation zweier Doppelbindungen bedingt.

Während sich nun das Zingiberen, bei dem sich das System konjugierter Doppelbindungen in der Seitenkette befindet, mit Natrium und Alkohol glatt zum Dihydro-zingiberen reduzieren ließ, gelang hier infolge der Lage der doppelten Bindung im Kern eine Reduktion nur schwierig und unvollständig erst bei Anwendung von Amylalkohol, ein Verhalten, das ganz dem des Phellandrens entsprach.

Die nach der Molekularrefraktion im Isoamyl- $\alpha$ -dehydropHELLANDREN enthaltenen drei Doppelbindungen wiesen wir chemisch durch Absättigung mit Wasserstoff nach, wobei wir ein gesättigtes Hexa-

<sup>1)</sup> F. W. Semmler und A. Becker, B. 46, 1814 [1913].

hydrosesquiterpen  $C_{15}H_{30}$  erhielten, das wir sinngemäß mit Isoamylmenthan bezeichnen:

$$\text{Sdp}_{14} = 131-133^{\circ}, d_{21} = 0.8250, n_{D,22} = 1.45562, \alpha_{D,12} = -1^{\circ} 30'.$$

$$\text{Mol.-Refr. } C_{15}H_{30}. \text{ Ber. } 69.05. \text{ Gef. } 69.14.$$

$$0.1043 \text{ g Sbst.: } 0.3285 \text{ g } CO_2, 0.1320 \text{ g } H_2O.$$

$$C_{15}H_{30}. \text{ Ber. C } 85.71, \text{ H } 14.29.$$

$$\text{Gef. } \gg 85.89, \gg 14.16.$$

Die Daten dieses Kohlenwasserstoffes stimmen mit denen der bisher dargestellten <sup>1)</sup>, völlig hydrierten monocyclischen Sesquiterpene gut überein.

Im Gegensatz zum Zingiberen bildete das Isoamyl- $\alpha$ -dehydrophellandren kein festes Hydrochlorid; ebensowenig ließ sich ein Ringschluß herbeiführen, der beim Zingiberen äußerst leicht infolge der endständigen Doppelbindung in der Seitenkette unter Bildung des bicyclischen Isozingiberens vonstatten ging.

Die Ergebnisse der Untersuchung der bei dieser Synthese gleichzeitig entstandenen sauerstoffhaltigen Körper teilen wir in einer zweiten Abhandlung mit.

#### Hydrierung des olefinischen Sesquiterpenalkohols

Farnesol: Hexahydro-farnesol,  $C_{15}H_{32}O$ .

Von synthetischen Versuchen in der olefinischen Sesquiterpenreihe nahmen wir Abstand, da hierbei infolge der ausgesprochenen Neigung olefinischer Terpenkörper zur Ringschließung eher Körper monocyclischer Natur zu erwarten waren. Da aber einerseits mit großer Wahrscheinlichkeit, wie ein Vergleich der Daten der über  $140^{\circ}$  siedenden Ammoniakgummiöl-Fractionen mit denen der bekannten olefinischen Alkohole Farnesol und Nerolidol und des Aldehyds Farnesal zeigte, mit teilweise hydrierten Körpern dieser Reihe zu rechnen war, andererseits derartige Hydrierungsprodukte bisher nicht dargestellt worden sind, unterzogen wir das Farnesol der Hydrierung, um auf diese Weise einige Anhaltspunkte für die Eigenschaften eines solchen Körpers zu bekommen.

Das von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogene Farnesol mit den Daten:

$$\text{Sdp}_{16} = 160-162^{\circ}, d_{19} = 0.8874, n_{D,19} = 1.48819, \alpha_{D,19} = +0^{\circ} 36'.$$

gab bei der in absolut-ätherischer Lösung vorgenommenen Reduktion mit Platin und Wasserstoff das Hexahydro-farnesol mit folgenden Daten:

<sup>1)</sup> Hexahydro-bisabolen, F. W. Semmler und F. Risse, B. 46, 769 [1913]; Hexahydro-zingiberen, F. W. Semmler und A. Becker, B. 46, 1819 [1913]; Hexahydro-cycloisoprenmyrcen, F. W. Semmler und K. G. Jonas, B. 46, 1566 [1913].

Sdp.<sub>15</sub> = 145–155°, d<sub>22</sub> = 0.8387, n<sub>D,22</sub> = 1.44525, α<sub>D,22</sub> = ± 0°.

Mol.-Refr. C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O. Ber. 72.67. Gef. 72.40.

0.1047 g Sbst.: 0.8035 g CO<sub>2</sub>, 0.1335 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O. Ber. C 78.94, H 14.04.

Gef. » 79.06, » 14.16.

### Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Im Ammoniakgummiöl konnten folgende Körper nachgewiesen werden:

1. Linalylacetat.
2. Citronellylacetat.
3. Ein hydriertes, monocyclisches Sesquiterpen der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>, Ferulen, das sich zum gesättigten Tetrahydro-ferulen, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>, reduzieren ließ.
4. Ein olefinisches Sesquiterpenketon der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, das erste bekannte dieser Reihe, Doremon, das mit Platin und Wasserstoff zum aliphatischen Keton, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O, Tetrahydro-doremon, mit Natrium und Alkohol zum olefinischen Alkohol Doremol, C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O, reduziert wurde.
5. Ein Acetat eines olefinischen Sesquiterpenalkohols der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, Doremylacetat, das beim Verseifen den Alkohol Doremol lieferte, der sich mit Platin und Wasserstoff zum aliphatischen Tetrahydro-doremol, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O, reduzieren ließ.
6. Ein bei 48° schmelzender, mit Cetylalkohol identischer Paraffinalkohol.

II. Auf synthetischem Wege wurde dargestellt ein monocyclisches Sesquiterpen C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>, Isoamyl-α-dehydrophellandren, das konjugierte Doppelbindungen enthielt, sich zum gesättigten Tetrahydro-isoamyl-α-phellandren reduzieren ließ und kein festes Chlorwasserstoff-Anlagerungsprodukt bildete.

III. Bei der erstmalig ausgeführten völligen Hydrierung eines olefinischen Sesquiterpenalkohols erhielten wir das gesättigte Hexahydro-farnesol, C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O.

Breslau, Ende Oktober 1917, Technische Hochschule.