

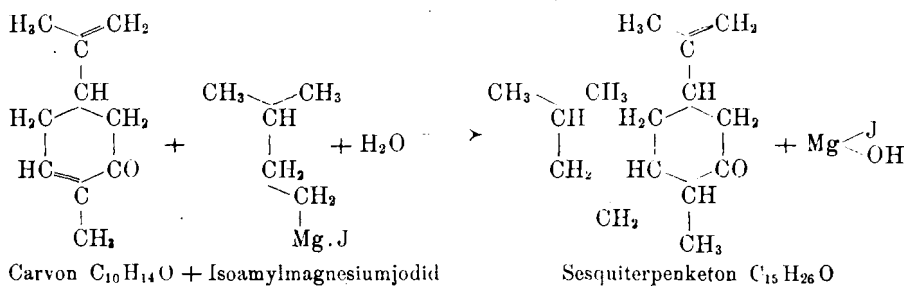
237. F. W. Semmler, K. G. Jonas und K. Oelsner:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Synthetische
Versuche in der monocyclischen Sesquiterpenreihe.)

(Eingegangen am 7. November 1917.)

Bei der Synthese des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Isoamyl- α -dehydrophellandren¹⁾ erhielten wir kleine Mengen höher siedender, sauerstoffhaltiger Anteile, in denen wir den zu diesem Sesquiterpen gehörigen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vermuteten.

Über ein monocyclisches Sesquiterpen-keton $C_{15}H_{26}O$.
Isoamyl-dihydrocarvon.

Die nähere Untersuchung ergab, daß merkwürdigerweise hauptsächlich ein Sesquiterpenketon entstanden war, daß also die Anlage- rung des Isoamylrestes nicht an der Carbonylgruppe, sondern an der wegen der Nachbarstellung zur Carbonylgruppe reaktionsfähigen Doppelbindung des Carvons erfolgt sein mußte:



Die Ausbeute an diesen sauerstoffhaltigen Anteilen stieg, wenn wir, statt wie bei der Kohlenwasserstoff-Synthese in absolut-benzolischer nach dem Zelinskyschen Verfahren²⁾ in absolut-ätherischer Lösung arbeiteten.

Das Keton, das wir nach seiner Synthese mit Isoamyl-dihydrocarvon bezeichnen, hatte folgende Daten:

Sdp₁₀ 144–148°, $d_{10} = 0.9022$, $n_{D_{20}} = 1.47694$, $\alpha_{D_{20}} = -8^\circ$.

Mol.-Refr. $C_{15}H_{26}O$ 1.	Ber. 68.84	} Gef. 69.34.
(Keton)		
Mol.-Refr. $C_{15}H_{26}O$ 2.	Ber. 69.78	}
(Alkohol)		

¹⁾ B. 50, 1833 [1917].

²⁾ B. 34, 2877 [1901].

0.1182 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.1241 g H₂O.

C₁₅H₂₆O. Ber. C 81.08, H 11.71.

Gef. » 80.78, » 11.74.

Trotzdem die Molekularrefraktion für ein Keton sprach, konnte doch der von uns eigentlich erwartete Alkohol vorliegen. Wir setzten daher zunächst einen Veresterungsversuch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat an, der aber völlig negativ verlief.

Von den zum Nachweis der Ketonatur des synthetischen Körpers dargestellten üblichen Stickstoffderivaten konnten wir nur das Oxim in festem Zustand mit dem Schmp. 135° (aus Methylalkohol) erhalten.

0.1033 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.1083 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 741 mm).

C₁₅H₂₇NO. Ber. C 76.30, H 11.40, N 5.90.

Gef. » 75.80, » 11.73, » 6.34.

Isoamyl-dihydrocarveol, ein synthetischer, hydrierter monocyclischer Sesquiterpenalkohol C₁₅H₂₈O.

Die Reduktion des Ketons mit Natrium und Alkohol führte zum monocyclischen Alkohol C₁₅H₂₈O, dem Isoamyl dihydrocarveol, mit folgenden Daten:

Sdp.₁₀ 150—155°, d₂₀ = 0.8993, n_{D₂₀} = 1.47449, α_{D₂₀} = + 1°.

Mol.-Refr. C₁₅H₂₈O 1. Ber. 70.17. Gef. 70.10.

0.1265 g Sbst.: 0.3719 g CO₂, 0.1432 g H₂O.

C₁₅H₂₈O. Ber. C 80.20, H 12.50.

Gef. » 80.18, » 12.66.

In üblicher Weise konnten wir hieraus das Acetat erhalten:

Sdp₁₁. 155—160°, d₂₀ = 0.9227, n_{D₂₀} = 1.46711, α_{D₂₀} = + 5°.

Mol.-Refr. C₁₇H₃₀O₂ 1. Ber. 79.72. Gef. 79.99.

0.1087 g Sbst.: 0.3049 g CO₂, 0.1059 g H₂O.

C₁₇H₃₀O₂. Ber. C 76.70, H 11.20.

Gef. » 76.50, » 10.90.

Die Verseifung des Acetates ergab wieder das Isoamyl-dihydrocarveol mit unveränderten Daten.

Besonderes Interesse verdient dieser Alkohol, weil seine Daten einen Schluß auf die Eigenschaften des dazugehörigen Dehydroalkohols, also eines monocyclischen Sesquiterpenalkohols der Zusammensetzung C₁₅H₂₆O zulassen.

Isoamyl-carveol, C₁₅H₂₆O.

Der zum Isoamyl-dihydrocarveol gehörige Dehydroalkohol müßte, wenn wir nach unserer bisherigen Erfahrung für den Austritt von

zwei Wasserstoffatomen eine Dichtezunahme von 0.02 annehmen, ein Volumgewicht von ungefähr 0.92 haben. Diese theoretische Überlegung fand eine Bestätigung in den Daten der in geringer Menge neben dem Isoamyl-dihydrocarvon erhaltenen höher siedenden Fraktion, in welcher offenbar der tertiäre, monocyclische Alkohol $C_{15}H_{26}O$, der bei der Ausführung der Synthese in benzolischer Lösung unter Wasserabspaltung das Isoamyl- α -dehydrophellandren lieferte, vorlag:

Sdp.₁₂ 155—170°, $d_{20} = 0.9217$, $n_{D_{20}} = 1.4917$, $\alpha_{D_{20}} - 4^\circ$.

Mol.-Refr. $C_{15}H_{26}O$ 2. Ber. 69.78. Gef. 69.84.

0.1502 g Sbst.: 0.4465 g CO_2 , 0.1546 g H_2O .

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.08, H 11.71.

Gef. » 81.08, » 11.46.

Die Dichte dieses tertiären Isoamylcarveols stimmte in der Tat gut mit dem für einen monocyclischen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ aus den Daten des Isoamyl-dihydrocarveols berechneten Volumgewicht überein.

Beim Behandeln mit Kaliumbisulfat erhielten wir das monocyclische Sesquiterpen Isoamyl α dehydrophellandren mit folgenden, den in der voranstehenden Abhandlung¹⁾ angegebenen gut entsprechenden Daten:

Sdp₁₅ 135—137°, $d_{20} = 0.8703$, $n_{D_{20}} = 1.4952$, $\alpha_{D_{20}} + 18^\circ$.

Mol.-Refr. $C_{15}H_{24}O$ 3. Ber. 67.86. Gef. 68.36.

0.0978 g Sbst.: 0.3168 g CO_2 , 0.1025 g H_2O .

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

Gef. » 88.34, » 11.63.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß wir es hier mit dem ersten synthetisch dargestellten monocyclischen Sesquiterpenalkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ zu tun haben.

Das höhere Volumgewicht ($d_{20} = 0.9335$) des bisher einzigen bekannten, im Elemöl festgestellten monocyclischen Sesquiterpenalkohols Elemol²⁾ ist wahrscheinlich auf eine Beimengung eines spezifisch schwereren bicyclischen Alkohols zurückzuführen.

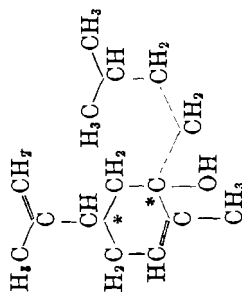
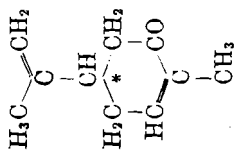
Isoamyl-tetrahydrocarveol (sekundär und tertiär), $C_{15}H_{30}O$.

Die Reduktion des tertiären Isoamylcarveols mit Platin und Wasserstoff in absolut-ätherischer Lösung erwies einwandfrei die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen und führte zum gesättigten monocyclischen Alkohol $C_{15}H_{30}O$. Für dieses tertiäre Isoamyl-tetrahydrocarveol fanden wir folgende Daten:

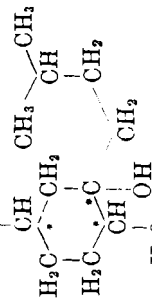
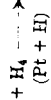
¹⁾ l. c.

²⁾ F. W. Semmler und F. Liao, B. 49, 794 [1916]; 50, 1286 [1917].

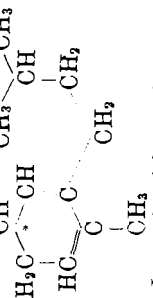
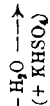
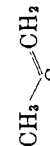
I. Anlagerung der Isoamylgruppe an die Ketogruppe des Carvons.



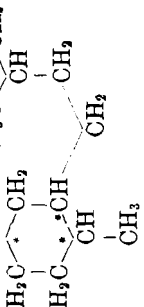
tert. Isoamyl-carveol,
C₁₃H₂₆O (α_D = -4°)



tert. Isoamyl-tetrahydro-carveol, C₁₃H₃₀O (α_D = -1°)

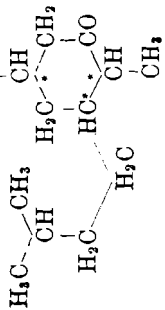
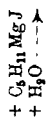
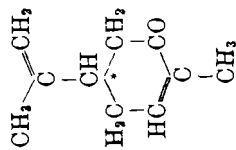


Isoamyl-α-dehydrophellandren, C₁₃H₂₄ (α_D = +18°)

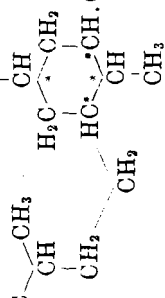
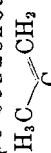


Isoamyl-menthan, C₁₅H₃₀
(α_D = -1°30')

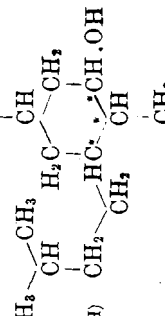
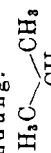
II. Anlagerung der Isoamylgruppe an die der Ketogruppe benachbarte doppelte Bindung.



Isoamyl-dihydrocarvon,
C₁₅H₂₆O (α_D = -8°)



sek. Isoamyl-dihydrocarvon,
C₁₃H₂₈O (α_D = +1°)



sek. Isoamyl-tetrahydrocarveol,
C₁₅H₃₀O (α_D = +1°)

Sdp.₁₇ 154—160°, $d_{20} = 0.8908$, $n_{D_{20}} = 1.4632$, $\alpha_{D_{20}} - 1^{\circ}30'$.

Mol.-Refr. $C_{15}H_{30}O$. Ber. 70.57. Gef. 70.66.

0.1167 g Subst.: 0.3395 g CO_2 , 0.1388 g H_2O .

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

Gef. » 79.34, » 13.31.

Das durch Reduktion des Isoamyl-dihydrocarbons erhaltene sekundäre Isoamyl-dihydrocarveol gab bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff in absolut-ätherischer Lösung das sekundäre Isoamyl-tetrahydrocarveol mit ganz ähnlichen Daten:

Sdp.₁₂ 145—152°, $d_{20} = 0.8906$, $n_{D_{20}} = 1.46855$, $\alpha_{D_{20}} + 1^{\circ}$.

Mol.-Refr. $C_{15}H_{30}O$. Ber. 70.57. Gef. 70.60.

0.1028 g Subst.: 0.2983 g CO_2 , 0.1216 g H_2O .

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

Gef. » 79.14, » 13.23.

Die Formeln auf S. 1841 veranschaulichen die Reaktionsvorgänge und erklären das verschiedene bzw. gleiche Drehungsvermögen der einzelnen Körper durch Bildung oder Verschwinden asymmetrischer, in den Formelbildern mit einem * bezeichneten Kohlenstoffatome.

Zusammenfassung.

1. Synthese eines monocyclischen Sesquiterpenketons $C_{15}H_{26}O$, Isoamyl-dihydrocarvon, das sich zum sekundären Alkohol $C_{15}H_{28}O$, Isoamyl-dihydrocarveol, mit Natrium und Alkohol reduzieren ließ, der seinerseits mit Platin und Wasserstoff den gesättigten monocyclischen Alkohol $C_{15}H_{30}O$, Isoamyl-tetrahydrocarveol, lieferte.

2. Synthese eines monocyclischen, tertiären Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{26}O$ Isoamylcarveol, der unter Wasserabspaltung das Sesquiterpen Isoamyl- α -dehydrophellandren lieferte und bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff das gesättigte monocyclische, tertiäre Isoamyl-tetrahydrocarveol, $C_{15}H_{30}O$, ergab.

Breslau, Technische Hochschule, Anfang November 1917.