Ich bin augenblicklich mit der Aufklärung der jetzt noch verbliebenen Restsäuren wie mit Versuchen zur Konstitutionsbestimmung der Gallensäuren und ihrem Verhältnis zu einander und zum Cholesterin beschäftigt und hoffe, darüber in Kürze weitere Mitteilungen machen zu können.

66. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Konstitutionsaufklärung des Santens C_9H_{14}).

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Januar 1908.)

Das Santen C_9H_{14} wurde zuerst von Müller¹⁾ im Vorlauf des ostindischen Sandelholzöles festgestellt; dieser Kohlenwasserstoff scheint jedoch in der Natur noch verbreiteter zu sein²⁾. In mehreren Abhandlungen³⁾ konnten wir nachweisen, daß das Santen ein bicyclisch einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff ist. Die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffes in den ätherischen Ölen selbst dürfte im nahen Zusammenhange mit dem Camphen resp. dessen Derivaten stehen.

Es war uns von vornherein klar, daß auch in diesem Falle die Konstitutionsaufklärung des Kohlenwasserstoffes Santen, C_9H_{14} , sich am zuverlässigsten werde herbeiführen lassen durch eine Aboxydation, bei welcher eine Umlagerung ausgeschlossen erscheint: aus diesem Grunde wurde versucht, das Santen mit Ozon resp. Kaliumpermanganat in neutraler Lösung weiter abzubauen. Nebenher wurde zur Vervollständigung bzw. zur weiteren Stütze der bei dieser Oxydation gewonnenen Resultate eine große Anzahl weiterer Versuche mit dem Santen vorgenommen, und es gelang, diesen Kohlenwasserstoff in einer Weise in andere Derivate überzuführen, daß ein klarer Zusammenhang zwischen dem Santen und dem Campher resp. Camphen deutlich zu Tage tritt. Es ist unmöglich wegen des Raummangels, an dieser Stelle sämtliche bisher gewonnenen Resultate zusammenhängend zu besprechen, wir beschränken uns vielmehr darauf, in folgendem in aller Kürze die bei der Aboxydation gewonnenen Resultate anzuführen und ebenso kurz auf den Zusammenhang der letzteren mit den früheren

¹⁾ Arch. d. Pharm. **238**, 366 [1900].

²⁾ Aschan, diese Berichte **40**, 4918 [1907].

³⁾ Diese Berichte **40**, 4594 [1907]; **41**, 125 [1908]

zahlreichen Derivaten hinzuweisen. Eine ausführliche Besprechung sämtlicher Verbindungen wird an anderer Stelle erfolgen.

Diketon $C_9H_{14}O_2$.

Oxydiert man das Santen C_9H_{14} , wie bereits früher angegeben wurde¹⁾, mit Ozon bzw. Kaliumpermanganat, so erhält man in sehr guter Ausbeute (35 g Santen lieferten 35 g Diketon) das Diketon $C_9H_{14}O_2$; die Eigenschaften dieser Verbindung wurden bereits ausführlich beschrieben, namentlich war durch die früheren Versuche festgestellt worden, daß ein Diketon und kein Ketoaldehyd resp. Dialdehyd vorliegt. Es war ferner festgestellt worden, daß die eine Ketogruppe zweifellos eine Methylketogruppe ist; die zweite Ketogruppe konnte ebenfalls eine Methylketogruppe sein, bzw. in anderer Weise gruppiert sein, z. B. als Ringcarbonylgruppe. Alkalische Bromlösung greift nicht immer vollständig die beiden Ketogruppen an, sodaß bei der Oxydation mit diesem Oxydationsmittel eine Ketosäure $C_8H_{12}O_3$ (l. c.) erhalten wurde, die die Carbonylgruppe im Ringe oder bei unvollständiger Oxydation als zweite Methylketogruppe enthalten konnte. Welche von diesen beiden Ansichten die richtige ist, oder aber, ob event. ein Gemenge in dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ vorliegt, konnten erst weitere Versuche mit voller Gewißheit entscheiden.

Da das Diketon $C_9H_{14}O_2$ für die Konstitutionerschließung des Santens C_9H_{14} andererseits von der allergrößten Bedeutung ist, so wurden die Versuche nach der Aufklärung dieses Diketons mit aller Kraft inzwischen gefördert. Es stellte sich heraus, daß bei einem Überschuß von alkalischer Bromlösung als Hauptprodukt eine

Dicarbonsäure $C_7H_{10}O_4$ (*trans*-Cyclopentan-dicarbonsäure-1.3) entsteht.

20 g Diketon $C_9H_{14}O_2$ werden mit ca. 100 g Wasser zu einer Emulsion gut durchgeschüttelt; hierzu wird allmählich eine alkalische Bromlösung (114 g NaOH, 1200 ccm Wasser und 160 g Brom) hinzugesetzt; das Ganze wird wiederholt gut durchgeschüttelt und ca. 12 Stunden in Reaktion gelassen. Alsdann wird ausgeäthert, die alkalische wäßrige Lösung mit Schwefelsäure unter Zusatz von Bisulfitlösung angesäuert, um die überschüssige unterbromige Säure usw. zu entfernen. Hierauf wird wiederum mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Die eingedampfte Lösung wird durch Zusatz von 50-prozentiger Schwefelsäure angesäuert und unter event. Aussalzen ausgeäthert. Der Äther nimmt die bei dieser Oxydation entstandenen organischen Säuren auf und hinterläßt sie nach dem Abdampfen des Äthers als bald erstarrendes Öl.

Zur Reinigung dieser Säure kann man entweder die Krystalle auf Tonteller streichen und aus Wasser umkrystallisieren, oder aber man verfährt

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4595 [1907]; **41**, 125 [1908].

besser so, daß das Säurerohprodukt der Veresterung in Methylalkohol mit Salzsäure unterworfen wird; der entstandene Ester läßt sich im Vakuum fraktioniert destillieren und die Säure aus dem Dimethylester durch Verseifung regenerieren.

Schmelzpunkt der Säure: 86° . Da der ganzen Reaktion nach nur eine Dicarbonsäure $C_7H_{10}O_4$, wie sogleich gezeigt werden wird, vorliegen kann, so war von Hause aus die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß diese Säure identisch ist mit der *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 von J. Wislicenus und Pospischill¹⁾. Letztere Forscher geben für die umkrystallisierte Säure einen Schmelzpunkt von $87-88.5^{\circ}$ an.

Zur event. Identifizierung wurde diese Säure in das Anhydrid der *cis*-Cyclopentan-dicarbonsäure-1.3 übergeführt.

10 g Säure vom Schmp. 86° werden mit ca. 30 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht; das entstandene Rohprodukt wird im Vakuum durch fraktionierte Destillation von der Essigsäure bzw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid befreit. Das entstandene Anhydrid selbst zeigt alsdann $Sdp_9 = 158-163^{\circ}$. Dieses Rohprodukt wird aus Äther umkrystallisiert und hierbei in breiten Tafeln vom Schmp. $160-161^{\circ}$ erhalten. Wislicenus und Pospischill geben den Schmelzpunkt des Anhydrids der *cis*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 zu $160-161.5^{\circ}$ an.

0.1044 g Sbst.: 0.2276 g CO_2 , 0.0552 g H_2O .

$C_7H_8O_3$. Ber. C 60.00, H 5.71.

Gef. » 59.46, » 5.87.

Schon diese Eigenschaften lassen es außerordentlich wahrscheinlich erscheinen, daß in unserer durch Oxydation des Diketons $C_9H_{14}O_2$ erhaltenen Säure vom Schmp. 86° die *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 vorliegt. Zum weiteren Beweise wurde nunmehr das eben erwähnte Anhydrid vom Schmp. $160-161^{\circ}$ aufgespalten zur Dicarbonsäure. War unsere Vermutung richtig, so mußte nunmehr bei dieser Reaktion die *cis*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 $C_7H_{10}O_4$, für welche Wislicenus und Pospischill den Schmp. $120-121.5^{\circ}$ angeben, gebildet werden.

5 g von obigem Anhydrid vom Schmp. $160-161^{\circ}$ werden mit überschüssiger, verdünnter, alkoholischer Kalilauge kurze Zeit gekocht; das Ganze wird alsdann mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt die durch Aufspaltung des Anhydrids entstandene Dicarbonsäure als Öl, das sofort erstarrt; die Krystalle werden aus Wasser umkrystallisiert.

Schmp. $120-121^{\circ}$.

0.1106 g Sbst.: 0.2148 g CO_2 , 0.0648 g H_2O .

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.58.

Gef. » 52.97, » 6.51.

¹⁾ Diese Berichte **31**, 1950 [1898].

Methylester, $C_5H_8(CO_2CH_3)_2 = C_9H_{14}O_4$.

Der durch Veresterung der oben erwähnten Rohsäure vom Schmp. 86° erhaltene Dimethylester zeigt folgende Eigenschaften: $Sdp_3 = 118-120^\circ$. $n_D = 1.4576$, $d_{20} = 1.137$, woraus sich Mol.-Refr. = 44.60 berechnet, während Ester $C_9H_{14}O_4$ 44.84 (ohne doppelte Bindung) verlangt.

0.1376 g Subst.: 0.2964 g CO_2 , 0.0966 g H_2O .

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.04, H 7.53.

Gef. » 58.74, » 7.89.

Wislicenus und Pospischill geben für den Dimethylester der *cis*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 an: $Sdp_{25} = 138-138.5^\circ$.

Nach allen diesen Resultaten unterliegt es keinem Zweifel, daß bei der Oxydation des Diketons $C_9H_{14}O_2$ mit alkalischer Bromlösung (aus 20 g Diketon wurden ca. 10 g Dicarbonsäure erhalten) eine Dicarbonsäure $C_5H_8(CO_2H)_2$ entsteht, die identisch ist mit der *trans*-Cyclopentan-dicarbonsäure-1.3 von Wislicenus und Pospischill. Da die Konstitution der Säure dieser Forscher bekannt ist, so muß auch in unserer Säure $C_5H_8(CO_2H)_2$ eine *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 vorliegen, indem wir hierbei vorläufig in der Nomenklatur von *cis*- und *trans*- den beiden genannten Forschern folgen.

Kommt aber der Säure $C_5H_8(CO_2H)_2$ vom Schmp. 86° die Konstitution einer Cyclopentandicarbonsäure-1.3 zu, so ist die Konstitution des Diketons $C_9H_{14}O_2$ ebenfalls nur eindeutig; dieses Diketon kann dann nur folgende Konstitution haben:

Diketon $C_9H_{14}O_2$.

Die Konstitution des Diketons, wie sie eben angegeben wurde, erfordert alsdann, daß dem Santen selbst die weiter unten angegebene Konstitution zukommt (vergl. diese Berichte **41**, 125 [1908]).

Es soll an dieser Stelle darauf aufmerksam gemacht werden, daß aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ bei der Oxydation mit alkalischer Bromlösung in guter Ausbeute, wie wir soeben sahen, eine Dicarbonsäure unter Umständen entsteht, daß ferner, wie früher angegeben wurde, bei unvollständiger Oxydation eine Ketosäure $C_8H_{12}O_3$ gebildet wird; ob diese letztere Ketosäure nun Methylketosäure ist, oder nicht noch doch eine als Nebenprodukt auftretende Ringketosäure darstellt, müssen weitere Versuche zeigen. Letztere Annahme verliert nunmehr an Wahrscheinlichkeit, nachdem aus dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ in so guter Ausbeute eine Dicarbonsäure $C_5H_8(CO_2H)_2$ erhalten wurde.

Die von uns früher angenommene Konstitution der zahlreichen Derivate des Santens resp. der Teresantsäure wird von den nunmehr erhaltenen Resultaten nicht berührt, namentlich gilt dieses für den Alkohol $C_9H_{16}O$ (π -Norborneol bzw. π -Norisoborneol).

So lassen sich die Übergänge für die einzelnen Reaktionen folgendermaßen darstellen:

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate:

1. Das Santen C_9H_{14} liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in quantitativer Ausbeute das Diketon $C_9H_{14}O_2$.
2. Das Diketon $C_9H_{14}O_2$ läßt sich mit alkalischer Bromlösung zur *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 oxydieren.
3. Da letztere Säure in der Konstitution bekannt ist, so haben wir es in dem Diketon $C_9H_{14}O_2$ hauptsächlich mit einem Dimethyldiketon der *trans*-Cyclopentandicarbonsäure-1.3 zu tun.
4. Wie früher gezeigt wurde, geht das Santen, das hiernach ein ringengesättigtes Bicyclo-[1.2.2]-hepten ist, mit Ameisensäure in das Formiat des π -Norborneols resp. π -Norisoborneols über. Obwohl hiernach eine große Ähnlichkeit mit dem Übergang des Camphens in Isoborneol vorliegt, so erkennen wir auch hier, daß die Konstitution des Santens und des Camphens eine andere ist, und man nicht aus gleichen Reaktionen in saurer Lösung auf gleiche Konstitution der Ausgangsmoleküle schließen darf.

Die sich aus diesen Versuchen ergebenden Schlüsse werden durch weitere Versuche bestätigt werden.

Berlin, Mitte Januar 1908.