

290. F. W. Semmler und K. G. Jonas: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

I. Über Galbanumöl. II. Synthesen in der Sesquiterpen- und Diterpen-Reihe.

(Eingegangen am 15. Juni 1914.)

I. Teil.

Untersuchungen in der Sesquiterpen-Reihe veranlaßten uns, das Galbanumöl einer neuen, näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Bisherige Arbeiten über das Galbanumöl.

Das Galbanumharz, das aus den hauptsächlich in Persien vorkommenden Umbelliferen *Peucedanum galbanifluum*, Baillon, und *Peucedanum rudicaule*, Baillon, gewonnen wird, ist ein im Orient geschätztes Räucherwerk, Gewürz und Heilmittel¹⁾. Bei der Wasserdampfdestillation des Harzes wird ein ätherisches Öl von sehr aromatischem Geruch und bitterlichem Geschmack erhalten, während die trockne Destillation ein prächtig blau gefärbtes Öl liefert. Nachdem schon einige oberflächliche Untersuchungen des Öles von Walther²⁾, Neumann³⁾, Fiddichow⁴⁾ und Meissner⁵⁾ ausgeführt worden waren, veröffentlichte Mössmer⁶⁾ im Jahre 1861 eine ausführlichere Arbeit. Er erhielt bei der Wasserdampfdestillation ein bei gewöhnlichem Druck von 160—165° siedendes Destillat, dessen Analysenzahlen auf die Terpenformel $C_{10}H_{16}$ stimmten und dessen physikalische Konstanten $n_D = 1.4542$, $\alpha_D = +11^{\circ}20'$ (61-mm-Rohr) und $d_{15} = 0.8842$ waren. Das Salzsäure-Anlagerungsprodukt dieser Fraktion hält Mössmer für identisch mit dem Pinenhydrochlorid. Auch Thoms und Molle⁷⁾ bestätigen das Vorkommen von Pinen. Die Untersuchungen ergaben also, daß das Öl im wesentlichen aus Pinen besteht. Das bei der trocknen Destillation des Galbanumharzes übergehende Öl besteht nach Mössmer⁸⁾ hauptsächlich aus einem sauerstoffhaltigen

¹⁾ Gildemeister und Hofmann, Die ätherischen Öle I, 751; Flückiger, Pharmakognosie, II. Aufl., 197.

²⁾ A. F. Walther, De oleis vegetabilium essentialibus. Dissertatio. Lipsiae 1745.

³⁾ Kaspar Neumann, Chymia medica dogmatico-experimentalis. Editio Kessel 1749, 422.

⁴⁾ Berliner Jahrbuch der Pharmazie 1816, 230.

⁵⁾ Trommsdorffs Neues Journal d. Pharm. [1] 1, 3 [1817].

⁶⁾ A. 119, 257 [1861].

⁷⁾ Ber. d. D. Ph. Ges. 11, 90 [1901].

⁸⁾ A. 119, 262 [1861].

Körper, für den er die Formel $C_{20}H_{30}O$ annimmt. Eine spätere Arbeit von Kachler¹⁾ schreibt diesem Körper, der unter gewöhnlichem Druck bei 290° siedet, die Zusammensetzung $(C_{10}H_{16}O)_n$ zu. Neben diesem Körper fand Kachler einen bei $240\text{--}250^\circ$ (760 mm) siedenden Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_n$. Wallach²⁾ konnte in einem von der Firma Schimmel & Co. gelieferten Öl das Vorkommen von Cadinen nachweisen.

Eigene Untersuchungen.

Das von den HHrn. Schimmel & Co. bezogene Öl zeigte folgende Konstanten: $Sdp_{15} = 55\text{--}195^\circ$, $n_D^{25} = 1.49395$, $\alpha_D^{25} = +8^\circ$, $d_{25} = 0.9353$. Die erstmalig fraktionierte Destillation ergab folgende Fraktionen:

	Sdp_{15} .	%	n_D^{20}	α_D^{20}	d_{20}
1.	55—95°	30	1.47751	+ 10°	0.8708
2.	95—125°	3.5	1.48820	+ 7.5°	0.9250
3.	125—155°	17	1.49870	+ 8°	0.9488
4.	155—175°	33.5	1.50526	+ 1°	0.9649
5.	Über 175°	16	—	—	—

Durch häufig wiederholtes Fraktionieren wurden schließlich folgende Fraktionsreihen erhalten:

	Sdp_{15} .	%	n_D^{22}	α_D^{22}	d_{22}	% C	% H
1.	56.5—75°	29.5	1.47751	+ 10° 12'	0.8679	88.32	11.61
2.	75—100°	1	1.48932	+ 10°	0.9234	—	—
3.	100—120°	2.5	1.49181	+ 10°	0.9504	80.05	10.70
4.	120—135°	1	1.49590	+ 12° 30'	0.9445	—	—
5.	135—150°	4	1.50218	+ 4°	0.9459	82.16	11.09
6.	150—160°	10	1.50563	+ 1°	0.9673	80.57	11.18
7.	160—170°	26	1.50880	+ 8°	0.9710	79.97	11.38
8.	170—200°	12	1.51354	+ 13°	1.0073	77.28	10.66
9.	Über 200°	14	—	—	—	—	—

Schon aus den physikalischen Daten der Fraktion 1. geht deutlich hervor, daß Terpene bicyclischer Natur vorliegen müssen; Fraktion 3. enthielt nach Daten und Analyse Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, während die Analysenzahlen der höheren Fraktionen nur geringe Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der darin enthaltenen Körper gaben. Nur soviel ließ sich erkennen, daß die von $120\text{--}150^\circ$ bei 15 mm Druck siedenden Anteile vorwiegend aus Sesquiterpenen bestehen, denen sauerstoffhaltige Körper beigemischt sein mußten, die durch fraktionierte Destillation nicht entfernt werden können. Für

¹⁾ B. 4, 39 [1871].

²⁾ A. 238, 78 [1887].

die von 150—170° bei 15 mm Druck siedenden Anteile kommen nach Daten und Analysen Alkohole der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ resp. $C_{15}H_{26}O$ in Frage.

Untersuchung der Terpenfraktion.

Um etwaige beigemengte Alkohole, Ketone usw. zu zerstören, wurde die Terpenfraktion über Natrium destilliert; es ergaben sich folgende drei Fraktionen:

	Sdp ₇₅₀ .	%	n_D^{22}	α_D^{22}	d_{22}
1.	157—162°	56	1.47516	+ 9°36'	0.8640
2.	162—164°	30	1.47702	+ 12°	0.8669
3.	Rückstand	14	—	—	—

Nachweis von Pinen. Aus den physikalischen Daten ist deutlich zu erkennen, daß vor allem bicyclische Terpene in Frage kommen. Wie von früheren Forschern schon angegeben wurde, konnte durch Bildung des Pinen-nitrosochlorids vom Schmp. 107—108° die Anwesenheit von Pinen von neuem erhärtet werden. Aus reinem Pinen hergestelltes Pinen-nitrosochlorid ergab mit dem aus dem Galbanumöl erhaltenen keine Schmelzpunktserniedrigungen.

Nachweis von Nopinen. Da das Pinen häufig von seiner Pseudoform, dem Nopinen, begleitet wird, so wurde auch auf dieses Terpen hin geprüft. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde schließlich Nopinsäure vom Schmp. 128° erhalten; damit ist das bisher nicht nachgewiesene Nopinen im Galbanumöl festgestellt worden.

Prüfung auf Camphen. Auch das Camphen konnte in der Terpenfraktion neben Pinen und Nopinen vorhanden sein. Es wurde versucht, das Isoborneol in bekannter Weise zu erhalten, jedoch wurde bei der Durchführung dieses Versuches kein Isoborneol erhalten, sondern ein Gemisch der optisch-aktiven Terpeneole vom Schmp. 35° und 32°, die sich erklärlicherweise nicht fest abschieden, da sich ihre Schmelzpunkte gegenseitig erniedrigten. Doch konnte ihre Anwesenheit durch Darstellung ihrer Derivate einwandfrei nachgewiesen werden. Es wurde das für das Terpeneol vom Schmp. 35° charakteristische Phenylurethan vom Schmp. 113° und außerdem sein Nitrolanilin vom Schmp. 155—156° gewonnen. Mit Brom und Eisessig bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure bildete sich das bei 67° schmelzende 1.8.9-Tribrom-*p*-menthan, dessen Entstehen die Anwesenheit des Terpeneols vom Schmp. 32° bestätigte. Die Bildung der beiden Terpeneole erklärt sich aus einer Wasseranlagerung an das Pinen resp. Nopinen.

Nachweis von Myrcen. Wie schon in einer früheren Arbeit¹⁾ gezeigt worden war, läßt sich das Myrcen zu einem Diterpen polymerisieren, das ein mit dem von Semmler und Rosenberg²⁾ dargestellten α -Camphoren-tetrahydrochlorid identisches, gut kristallisierendes Tetrahydrochlorid bildet. Die Bildung dieses Diterpens geht so glatt vonstatten, daß sich ganz geringe Mengen von Myrcen, das man nach der bisher üblichen Methode nicht nachweisen konnte, identifizierbar sind. Der hohe Siedepunkt einer bei 168—171° übergehenden Terpenfraktion ließ es nicht unwahrscheinlich erscheinen, daß das aliphatische Terpen Myrcen vorhanden war; in der Tat gelang es auch, durch Erhitzen einer Rohfraktion, die bei 12 mm Druck von 51.5—70° siedete, durch Erhitzen im Bombenrohr eine Diterpen-Fraktion zu erhalten, die mit Salzsäure ein festes Anlagerungsprodukt vom Schmp. 129—130° lieferte. Der Mischschmelzpunkt dieses Körpers und des α -Camphoren-tetrahydrochlorides zeigte keine Erniedrigung.

Über ein sauerstoffhaltiges Terpen-Derivat, $C_{10}H_{16}O$.

Die Analysen der Fraktionen 3), die den eigenartigen bitterlich-würzigen Geruch des Galbanumöles in besonders starkem Maße besaßen, sprachen dafür, daß in ihnen ein Körper der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ vorlag. Der Hauptanteil siedete bei 15 mm Druck von 105—115° und hatte folgende Daten: $d_{20} = 0.951$, $n_D = 1.4918$, $\alpha_D = + 6^\circ$.

0.1177 g Sbst.: 0.3408 g CO_2 , 0.1113 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O$. Gef. C (78.97) — 0.02, H (10.58) — 0.05.

Trotz der auf $C_{10}H_{16}O$ stimmenden Analyse dürfte doch nicht ein ganz reiner Körper vorliegen, sondern ein Keton, das sich sehr leicht enolisieren läßt, vermengt mit Kohlenwasserstoff. Die Fraktion läßt sich nämlich verestern und gibt bei der Oxydation eine Ketsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, die mit alkalischer Bromlösung in eine Dicarbonsäure, $C_9H_{14}O_4$, übergeht.

Untersuchung der Sesquiterpen-Fractionen.

Die Analysen der Fraktionen 3) und 4) zeigten, daß sie mit Kohlenwasserstoffen angereichert waren; um diese Kohlenwasserstoffe von beigemengten Alkoholen zu befreien, mußte wiederholt über metallischem Natrium gekocht werden. Trotzdem resultierten immer wieder Fraktionen, die noch etwas Sauerstoff enthielten. Schließlich wurde eine Fraktion vom Sdp₁₀. 132—138° mit folgenden Daten erhalten: $d_{15} = 0.9282$, $n_D^{19} = 1.50526$, $\alpha_D^{19} = + 33^\circ$.

¹⁾ Semmler und Jonas, B. 46, 1566 [1913].

²⁾ B. 46, 768 [1913].

0.1350 g Sbst.: 0.4276 g CO₂, 0.1389 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Gef. C (86.39) + 1.85, H (11.51) + 0.25.

Nachweis von Cadinen. Aus dieser Fraktion konnte auf die übliche Weise mit Chlorwasserstoff ein festes Dihydrochlorid, C₁₅H₂₄, 2HCl, erhalten werden.

0.1412 g Sbst.: 0.1452 g AgCl.

C₁₅H₂₄, 2HCl. Gef. Cl (25.44) + 0.15.

Schmp. 117–118°. Die Identität des erhaltenen Dihydrochlorids mit dem Cadinen-dihydrochlorid wurde dadurch bewiesen, daß ein Mischschmelzpunkt mit Cadinen-dihydrochlorid, das aus Cubebenöl erhalten wurde, keine Erniedrigung zeigte. Die spezifische Drehung obiger Krystalle wurde in 10-proz. Chloroform-Lösung bestimmt: d_{20}^{25} der 10-prozentigen Lösung = 1.4263, $\alpha_D = -5^\circ 12'$, $[\alpha]_D = -36^\circ 24' 36''$.

Diese Daten entsprechen gut den früher ermittelten, die wir zum Vergleich angeben:

Dihydrochlorid aus Surinam-Copaivaöl¹⁾ $[\alpha_D] = -36^\circ 5'$ (Chloroform-Lösung).

Dihydrochlorid aus afrikanischem Copaivaöl²⁾ $[\alpha_D] = -36^\circ 48'$ (4.73-prozentige Chloroform-Lösung).

Dihydrochlorid aus Copaivaöl³⁾ $[\alpha_D] = -34^\circ 28'$ (2.5-proz. Chloroform-Lösung).

Bei der Abspaltung der Salzsäure aus dem erhaltenen Cadinen-dihydrochlorid vom Schmp. 117° wurde folgende Fraktion erhalten: Sdp₆ = 127–128.5°, $n_D^{22} = 1.50858$, $\alpha_D^{22} = -79^\circ$, $d_{22} = 0.9183$.

0.0956 g Sbst.: 0.3087 g CO₂, 0.1021 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Gef. C (88.07) + 0.16, H (11.95) – 0.19.

Mol.-Ref. C₁₅H₂₄, 2. Ber. 66.153. Gef. 66.292.

Wallach⁴⁾ und Lepeschkin⁵⁾ geben für regeneriertes Cadinen folgende Daten an:

Sdp₇₅₀ = 274–275°, $n_D^{20} = 1.50647$, $\alpha_D^{20} = -98^\circ 56'$, $d_{20} = 0.918$.

Sdp₂₀ = 148–149°, $n_D^{20} = 1.5107$, $\alpha_D^{20} = -111^\circ 28'$, $d_{20} = 0.9172$.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß das regenerierte Sesquiterpen identisch mit dem Cadinen ist. Mit Salzsäure liefert es wieder in guter Ausbeute das bei 117–118° schmelzende Dihydrochlorid. Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob in der rechtsdrehenden Sesquiterpen-Fraktion des Galbanumöles tatsächlich *l*-Cadinen vorkommt, dessen Linksdrehung durch einen stark rechtsdrehenden Körper verdeckt wird, oder ob das rechtsdrehende darin ent-

¹⁾ L. van Itallie und Nieuwland, Ar. 242, 539 [1904].

²⁾ Schimmel & Co., Ber. 1909, Oktober, 31.

³⁾ Schimmel & Co., Ber. 1910, Oktober, 177.

⁴⁾ A. 252, 150.

⁵⁾ C. 1908, 1354.

haltene Sesquiterpen erst durch Einwirkung der Salzsäure in *l*-Cadinen übergeht. Es dürften hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie beim westindischen Sandelholzöl, dessen rechtsdrehendes Sesquiterpen Deußen¹⁾ in *l*-Cadinen über das Hydrochlorid überführen konnte. Jedenfalls ist es bemerkenswert, daß aus dieser rechtsdrehenden Sesquiterpen-Fraktion Derivate des *l*-Cadinens erhalten wurden, während ein im Atlascedernöl²⁾ vorkommendes rechtsdrehendes Sesquiterpen Derivate des *r*-Cadinens lieferte.

Über einen neuen Sesquiterpenalkohol (Cadinol).

Für die von 150—170° bei 15 mm siedenden Anteile kamen vor allen Dingen Alkohole der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$ oder $C_{15}H_{26}O$ in Frage. Nach wiederholt fraktionierter Destillation wurde schließlich eine Fraktion von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp_{15} . 155—165°, $d_{20} = 0.9720$, $n_D = 1.50702$, $\alpha_D = +22^\circ$.

0.1023 g Sbst.: 0.3036 g CO_2 , 0.1045 g H_2O .

$C_{15}H_{26}O$. Gef. C (80.94) + 0.14, H (11.43) + 0.28.

Mol.-Ref. $C_{15}H_{26}O|\bar{T}$. Ber. 68.069. Gef. 67.967.

Aus der Analyse geht hervor, daß der Körper nicht ganz rein ist; ein Veresterungsversuch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat führte zum Ester, $C_{17}H_{28}O_2$, mit folgenden Daten: Sdp_9 . 160—170°, $n_D^{19} = 1.49870$, $\alpha_D^{19} = +14^\circ$, $d_{19} = 0.9916$.

0.1177 g Sbst.: 0.3332 g CO_2 , 0.1113 g H_2O .

$C_{17}H_{28}O_2$. Gef. C (77.21) + 0.06, H (10.58) + 0.03.

Mol.-Ref. $C_{17}H_{28}O_2|\bar{T}$. Ber. 77.551. Gef. 78.127.

Hieraus geht hervor, daß ein Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vorliegen muß, den wir als Cadinol bezeichnen. Dieser Alkohol ist kein primärer Alkohol, da er nicht mit Phthalsäureanhydrid in benzolischer Lösung reagiert. Er ist aber auch kein sekundärer Alkohol, da Phthalsäureanhydrid in der Hitze auf den Alkohol ohne Lösungsmittel ebenfalls nicht einwirkt. Es kann also nur ein tertiärer Alkohol vorliegen, womit die Tatsache übereinstimmt, daß er leicht Wasser abspaltet. Diese Wasserabspaltung ging auf verschiedene Weise vor sich und führte zu folgenden Kohlenwasserstoffen:

	Sdp.	n_D^{24}	α_D^{24}	d_{24}	Wasserabspaltendes Mittel:
1.	144—147° ^{16.5}	1.50803	—77°	0.9158	Kaliumbisulfat
2.	140—144° ^{14.5}	1.51008	—77°	0.9160	Phthalsäureanhydrid
3.	140—145° ^{15.0}	1.50920	—74°	0.9157	Bernsteinsäureanhydrid
4.	142—146° ^{16.0}	1.50952	—59° 30'	0.9156	Ameisensäure

¹⁾ Deußen, Ar. 238, 149 [1900].

²⁾ Grimal, C. r. 135, 582 und 1057 [1902].

0.0851 g Subst.: 0.2755 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Gef. C (88.29) — 0.05, H (11.96) — 0.20.

Mol.-Ref. C₁₅H₂₄ | 2. Ber. 66.153. Gef. 66.400.

Zweifellos ist aus diesen Daten ersichtlich, daß ein Sesquiterpen bicyclischer Natur vorliegt, dessen Daten seine Identität mit dem Cadinen vermuten lassen; diese Annahme fand ihre Bestätigung. Es konnte nämlich ein Dihydrochlorid aus dem Sesquiterpen erhalten werden, das mit dem Cadinen-dihydrochlorid identisch war. Bemerkenswert ist, daß auch der Alkohol selbst mit Salzsäure leicht und in sehr guter Ausbeute das gleiche Dihydrochlorid vom Schmp. 117—118° bildet. Hieraus geht hervor, daß das Cadinol in sehr einfacher Beziehung zum Cadinen stehen muß, ungefähr in derselben Beziehung, wie Terpeneol zum Limonen usw.

Im Folgenden sind die Daten der uns bis jetzt bekannten bicyclischen Sesquiterpenalkohole zum Vergleich mit denen des Cadinols angeführt:

	Schmp.	Sdp.	n_D^{20}	α_D^{20}	d_{20}	M.-R.	M.-R. C ₁₅ H ₂₆ O
Aktraktylol ¹⁾ . . .	59°	162° ¹⁵	1.51029	± 0°	—	—	68.069
Guajol ²⁾	91°	164—166° ¹⁷	1.51000	—	0.9662	68.39	»
Ledumcampher ³⁾	104°	281° ⁷⁶⁰	1.50702	—	0.9814	67.35	»
Alkohol aus Nelkenstielöl ⁴⁾ . .	—	138—148° ⁸	1.50100	— 17°	0.9681	68.18	»
Selinenol ⁵⁾ . . .	—	155—163° ¹⁹	1.50895	+ 52° 36'	0.9627	68.85	»
Sesquicamphenol ⁶⁾	—	150—155° ⁹	1.50710	+ 50°	0.9662	68.39	»
Eudesmol ⁷⁾ . . .	78°	158—160° ¹²	1.51600	+ 32° 21'	0.9884	67.99	»
Globulol ⁸⁾88—89°	142—143° ¹⁰	—	— 35° 29'	—	—	»
Cadinol	—	150—160° ¹⁰	1.50702	+ 22°	0.9720	67.967	»

Über Cadinen.

Obwohl das Cadinen zu den am längsten bekannten und charakterisierten Sesquiterpenen gehört, ist es bisher nicht gelungen, seine Konstitution aufzuklären, während man bei andren Sesquiterpenen schon tiefer in den Bau des Moleküls eingedrungen ist, wie z. B. bei Versuchen, die der eine von uns beim Caryophyllen, Cedren, Santalen usw. vorgenommen hat. Zunächst trat an uns die Frage heran, festzustellen, ob das von uns künstlich dargestellte Cadinen in jeder Beziehung identisch ist mit dem natürlich vorkommenden Cadinen.

¹⁾ Gadamer und Amenomija, Ar. 241, 22 [1913].

^{2), 3), 4)} Semmler und Mayer, B. 45, 1391, 1392 [1912].

⁵⁾ Semmler und Risse, B. 45, 3301 [1912].

⁶⁾ Semmler und Rosenberg, B. 46, 770 [1913].

^{7), 8)} Semmler und Tobias, B. 46, 2027, 2032 [1913].

Reduktionsversuche mit Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr, die von Wallach und Walker¹⁾ vorgenommen wurden, können nicht als einwandfrei angesehen werden, da sie eine Umlagerung des Moleküls nicht ausschließen; Wallach und Walker erhielten einen gesättigten Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten: $\text{Sdp}_{750} = 270-275^\circ$, $n_D = 1.47439$, $d_{18} = 0.872$.

Nach dem Stande unserer heutigen Forschung schien es aber wenig wahrscheinlich, daß dieser Kohlenwasserstoff ein Tetrahydrocadinen war, da die Dichte der völlig hydrierten Sesquiterpene vom Naphthalintypus bei 0.880—0.895, die Brechung bei 1.479—1.485 zu liegen pflegt. Die von Wallach und Walker ermittelten Konstanten entsprechen eher einem völlig hydrierten bicyclischen Sesquiterpen vom Terpentypus, deren Dichte bei 0.864—0.872 und Brechung von 1.467—1.475 liegt. Wir geben im folgenden eine Übersicht über die völlig hydrierten bicyclischen Sesquiterpene, die den Unterschied der einzelnen Typen veranschaulicht.

Bicyclische Sesquiterpene vom Naphthalin-Typus, völlig hydriert.

	Sdp.	n_D	α_D	d_{20}	M.-R.	$\frac{C_{15}H_{28}}{M.-R.}$
Tetrahydro-selinin ²⁾	126—128 ^{010.5}	1.48259	+7°	0.8881	66.88	66.936
Tetrahydro-isozingiberen ³⁾	123—123.5 ⁰¹⁰	1.47910	+4° 36'	0.8822	66.95	—
Tetrahydro-calamen ⁴⁾	123—125 ⁰¹⁰	1.48480	±0°	0.8951	66.59	—
Tetrahydro-eudesmen ⁵⁾	117 ^{05.5}	1.48425	+11° 48'	0.8896	66.88	—

Bicyclische Sesquiterpene vom Terpen-Typus, völlig hydriert.

Tetrahydro-santalen ⁶⁾	116—118 ⁰⁹	1.46760	+7° 30'	0.8640	66.62	66.936
Tetrahydro-caryophyllen ⁷⁾	122—123 ⁰¹²	1.47000	+3°	0.8712	66.88	—
Tetrahydro-guajen ⁸⁾	118—119 ⁰⁷	1.47480	+10° 36'	0.8721	67.12	—

Zur Hydrierung wurde sowohl das regenerierte als auch das durch Wasserabspaltung erhaltene Cadinen in absolut-ätherischer Lösung bei Anwesenheit von Platin mit Wasserstoff behandelt. Die Reduktion war in drei Stunden beendet und führte zu folgenden, völlig hydrierten Körpern, deren Daten sehr gut übereinstimmen:

¹⁾ A. 238, 80, 84.

²⁾ Semmler und Risse, B. 45, 3305 [1912].

³⁾ Semmler und Becker, B. 46, 1820 [1913].

⁴⁾ Semmler und Spornitz, B. 46, 3703 [1913].

⁵⁾ Semmler und Risse, B. 46, 2304 [1913].

⁶⁾ Semmler, B. 43, 447 [1910].

⁷⁾ Semmler und Mayer, B. 45, 1384 [1912].

⁸⁾ Semmler und Risse, B. 46, 1820 [1913].

$C_{15}H_{28}$ aus reg. Cadinen. $Sdp_{10.} = 125-128^{\circ}$, $n_D^{20.5} = 1.48045$, $\alpha_D^{20.5} = -20^{\circ}$, $d_{20.5} = 0.8838$.

Mol.-Ref. Ber. 66.936. Gef. 66.92.

0.1087 g Sbst.: 0.3445 g CO_2 , 0.1292 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Gef. C (86.44) + 0.10, H (13.30) + 0.16.

$C_{15}H_{28}$ aus künstlichem Cadinen. $Sdp_{10.} = 125-128^{\circ}$, $n_D^{18.5} = 1.48221$, $\alpha_D^{18.5} = -15^{\circ}$, $d_{18.5} = 0.8846$.

Mol.-Ref. Ber. 66.936. Gef. 67.06.

0.1255 g Sbst.: 0.3979 g CO_2 , 0.1494 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Gef. C (86.47) + 0.07, H (13.32) + 0.14.

Auch das bei 118° schmelzende Dihydrochlorid ließ sich mit Natrium und Alkohol zu Tetrahydro-cadinen reduzieren, das eine stärkere Linksdrehung zeigte als der bei der Platin-Wasserstoff-Reduktion erhaltene völlig hydrierte Körper.

$C_{15}H_{28}$ durch Reduktion des Dihydrochlorids. $Sdp_{10.} = 125-128^{\circ}$, $n_D^{21.5} = 1.48094$, $\alpha_D^{21.5} = -52^{\circ}$, $d_{21.5} = 0.8827$.

Mol.-Ref. Ber. 66.639. Gef. 67.046.

0.0966 g Sbst.: 0.3063 g CO_2 , 0.1158 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Gef. C (86.48) + 0.06, H (13.41) + 0.05.

Die von Wallach¹⁾ angegebene Farbreaktion auf Cadinen konnte weder bei dem aus seinem Dihydrochlorid regenerierten, noch bei dem durch Wasserabspaltung aus dem Cadinol erhaltenen Cadinen beobachtet werden. Auch die Sesquiterpenfraktion des Galbanumöles mit den Daten des Cadinens zeigte keine Blaufärbung beim Schütteln ihrer Lösungen in Chloroform oder Eisessig mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Nur in einem Falle trat die Blaufärbung ein, als nämlich eine über Natrium destillierte Cadinen-Fraktion aus Copaivaöl in gleicher Weise behandelt wurde. Die Blaufärbung scheint nach diesen Beobachtungen wahrscheinlich einer Beimengung zuzuschreiben sein und kann nicht als charakteristisch für das Cadinen angesprochen werden.

Der Abbau des Cadinens durch Oxydation mit Ozon ließ bisher kein gut charakterisiertes Derivat erhalten.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

In Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten konnten in dem Galbanumöl Pinen und Cadinen nachgewiesen werden; die neuen wissenschaftlichen Resultate waren folgende:

1. Der Nachweis von Nopinen.
2. Der Nachweis von Myrcen.

¹⁾ A. 238, 87 [1887].

3. Der Nachweis eines Körpers der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, in dem vielleicht ein leicht enolisierbares Keton vorliegt.

4. Die Oxydation dieses Körpers zu einer Ketosäure $C_{10}H_{16}O_3$, die bei weiterer Oxydation in eine Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ übergeht.

5. Der Nachweis eines neuen Sesquiterpenalkohols $C_{15}H_{26}O$ und die Darstellung seines Esters $C_{17}H_{28}O_2$ (Cadinol, Cadinylacetat).

6. Die künstliche Darstellung des Cadinens durch Wasserabspaltung aus dem Cadinol; Nachweis der Identität dieses künstlichen Cadinens mit dem aus seiner Salzsäureverbindung regenerierten Cadinen.

7. Die Darstellung des Tetrahydro-cadinens.

II. Teil.

Synthesen in der Reihe der Sesquiterpene und Diterpene.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ konnte die Synthese von Diterpenen und von einem Sesquiterpen nachgewiesen werden; es war gelungen, das Diterpen α -Camphoren synthetisch darzustellen. Es erübrigt sich, die vollständige Hydrierung des α -Camphorens nachzutragen.

Octahydro- α -camphoren.

Semmler und Rosenberg²⁾ hatten bereits die völlige Hydrierung des α -Camphorens versucht, konnten aber wegen der geringen Menge, die zur Verwendung kam, das Volumgewicht des hydrierten Körpers nicht scharf bestimmen.

5 g regeneriertes α -Camphoren wurden in der üblichen Weise mit Platin und Wasserstoff reduziert; nach 3 Stunden war die Hydrierung beendet. Für das Octahydro- α -camphoren wurden folgende Daten ermittelt: $Sdp_{14} = 183-186^\circ$, $n_D = 1.46001$, $\alpha_D = \pm 0$, $d_{20} = 0.8331$.

Mol.-Ref. $C_{20}H_{40}$. Ber. 92.064. Gef. 92.075.

0.1038 g Sbst.: 0.3266 g CO_2 , 0.1325 g H_2O .

$C_{20}H_{40}$. Gef. (85.81) - 0.10, H (14.28) + 0.01.

Über ein bicyclisches Diterpen (Iso- α -camphoren).

Aus den flüssigen Produkten, die bei der Einwirkung von Salzsäure auf die bei der Polymerisation des Myrcens entstehende Diterpen-Fraktion erhalten werden, gelang es durch Abspaltung der Salzsäure in üblicher Weise zu einer Kohlenwasserstoff-Fraktion zu kommen, in der ein bicyclisches Diterpen vorlag. Wir wollen für dieses Diterpen den Namen Iso- α -camphoren vorschlagen, weil es möglich war, diesen Körper auch durch Invertierung des α -Camphorens

¹⁾ B. 46, 1568 [1913].

²⁾ B. 46, 771 [1913].

mit Eisessig und Schwefelsäure darzustellen. Die Daten dieses Diterpens waren: $Sdp_{19} = 193-197^\circ$, $n_D = 1.50300$, $\alpha_D = \pm 0$, $d_{21} = 0.9029$.

Mol.-Ref. $C_{20}H_{32}|\bar{3}$. Ber. 89.045. Gef. 89.05.

0.1010 g Sbst.: 0.3269 g CO_2 , 0.1080 g H_2O .

$C_{20}H_{32}$. Gef. C (88.27) - 0.03, H (11.97) - 0.21.

Um die drei Doppelbindungen, die ein derartiges Diterpen aufweisen muß, nachzuweisen, wurde die Fraktion mit Platin und Wasserstoff der Hydrierung unterworfen, die zum Hexahydro-iso- α -camphoren mit folgenden Daten führte: $Sdp_{14} = 180-186^\circ$, $n_D = 1.46800$, $\alpha_D = \pm 0$, $d_{21} = 0.8588$.

Mol.-Ref. $C_{20}H_{38}$. Ber. 89.958. Gef. 89.983.

0.1009 g Sbst.: 0.3191 g CO_2 , 0.1250 g H_2O .

$C_{20}H_{38}$. Gef. C (86.25) + 0.08, H (13.76) - 0.09.

Der Nachweis der bicyclischen Natur des Iso- α -camphorens geht hieraus deutlich hervor.

Weitere synthetische Versuche in der Diterpen-Reihe.

Von der eingehenden Untersuchung der andren Diterpene seien nur folgende Daten erwähnt:

Diterpen aus:	Darstellungsweise	Sdp_{10} .	n_D	α_D	d_{20}	Mol.-Ref. gef.
<i>l</i> - α -Phellandren	Erhitzen im Einschlußrohr . .	175-185 ^o	1.50611	-6 ^o	0.9125	88.608
<i>r</i> - β -Phellandren	do.	175-185 ^o	1.50803	+9.5 ^o	0.9130	88.806
Pinen	do.	170-180 ^o	1.51620	-1 ^o	0.8892	92.430
Nopinen	do.	170-185 ^o	1.50950	-3.5 ^o	0.8950	90.840
Limonen	Erhitzen im Einschlußrohr bei Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure	175-190 ^o	1.50376	$\pm 0^o$	0.9081	88.644

Der Molekularrefraktion nach (ber. 92.191 für $C_{20}H_{32}|\bar{5}$, acyclisch, 90.484 für $C_{20}H_{32}|\bar{4}$, monocyclisch, 88.777 für $C_{20}H_{32}|\bar{3}$, bicyclisch), scheinen die Diterpene aus α -Phellandren, β -Phellandren und Limonen bicyclischer Natur zu sein, während Nopinen anscheinend ein monocyclisches Diterpen liefert. Dem aus Pinen hergestellten Diterpen wäre acyclische Natur zuzusprechen. Ein festes Salzsäure-Anlagerungsprodukt konnte aus keinem dieser Diterpene erhalten werden.

Zu weiteren synthetischen Versuchen wurden auch einige sauerstoffhaltige Terpenkörper benutzt, die mit einem wasserabspaltenden Mittel (als günstig hierfür erwies sich wasserfreie Oxalsäure) im

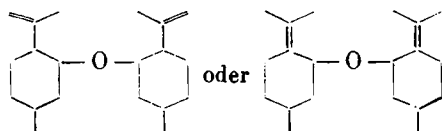
Bombenrohr erhitzt wurden. Auf diese Weise gelangt man vom Linalool aus direkt zum α -Camphoren. Von andren Versuchen soll hier nur erwähnt werden, daß beim Erhitzen des aliphatischen Aldehyds Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, im Bombenrohr mit Oxalsäure ein Körper erhalten wurde, der als Ox yd der Diterpenreihe angesprochen werden muß, da er sich über Natrium destillieren laft. Die Daten sind folgende: $Sdp_{17} = 190-200^\circ$, $n_D = 1.49156$, $\alpha_D = +4^\circ$, $d_{20} = 0.9193$.

Mol.-Ref. $C_{20}H_{34}O$. Ber. 90.851. Gef. 91.41.

0.1038 g Sbst.: 0.3163 g CO_2 , 0.1113 g H_2O .

$C_{20}H_{34}O$. Gef. C (82.40) + 0.22, H (12.01) - 0.29.

Die Struktur dieses Körpers dürfte folgende sein:



je nachdem man die Limonen- oder die Terpinolen-Form des Citronellals annimmt.

Daß dieser Körper tatsächlich zwei doppelte Bindungen enthält, hat K. E. Spornitz¹⁾ durch Darstellung des gesättigten Körpers $C_{20}H_{38}O$ nachgewiesen, den er bei der Reduktion mit Platin und Wasserstoff mit gut stimmender Analyse und folgenden Daten erhielt: $Sdp_{17} = 183-187^\circ$, $n_D = 1.47319$, $\alpha_D = +3^\circ$, $d_{20} = 0.8944$.

Mol.-Ref. $C_{20}H_{38}O$. Ber. 91.651. Gef. 92.230.

Hexahydro-cyclo-isopren-myrcen.

ber das synthetische Sesquiterpen Cyclo-isopren-myrcen wurde schon an andrer Stelle²⁾ berichtet. Bei der Reduktion dieses Sesquiterpens mit Platin und Wasserstoff in absolut-ätherischer Lösung wurde ein gesättigter Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{30}$ mit folgenden Daten erhalten: $Sdp_{15} = 133-135^\circ$, $n_D = 1.45497$, $\alpha_D = \pm 0$, $d_{20} = 0.8245$.

Mol.-Ref. $C_{15}H_{30}$. Ber. 69.045. Gef. 69.103.

0.1032 g Sbst.: 0.3241 g CO_2 , 0.1319 g H_2O .

$C_{15}H_{30}$. Gef. C (85.65) + 0.06, H (14.30) - 0.01.

Das Entstehen dieses Hexahydro-cyclo-isopren-myrcens erwies einwandfrei die monocyclische Natur des Cyclo-isopren-myrcens.

Zum Vergleich führen wir die Daten der uns bis jetzt bekannten völlig hydrierten monocyclischen Sesquiterpene an:

¹⁾ Unveröffentlichte Arbeit.

²⁾ B. 46, 1569 [1913].

	Sdp ₁₀ .	n _D	α _D	d ₂₀	M.-R. gef.	M. R. ber. C ₁₅ H ₃₀
Hexahydro-limen ¹⁾	126—128°	1.45423 ± 0°		0.8244	68.98	69.045
Hexahydro-zingiberen ²⁾	127—128°	1.45600	-10° 12'	0.8264	69.08	—

Über die Konstitution des monocyclischen Cyclo-isopren-myrcens kann vorläufig nur gesagt werden, daß es ein konjugiertes System mit zwei doppelten Bindungen nicht enthält, da eine Reduktion mit Natrium und Alkohol nicht eintrat.

Versuche zur Synthese des Cadinens.

Durch die Arbeiten des einen von uns wurde festgestellt, daß dem Cadinen das bicyclische System des Naphthalintypus zugrunde liegt. Nachdem es gelungen war, vom acyclischen Terpen aus durch Kondensation mit Isopren zum monocyclischen Sesquiterpen zu gelangen, so bestand die Hoffnung, durch Kondensation eines monocyclischen Terpens mit Isopren ein bicyclisches Sesquiterpen, z. B. das Cadinen, zu gewinnen. Es wurden zunächst die monocyclischen Terpene α- und β-Phellandren und Limonen mit Isopren kondensiert.

α- und β-Phellandren ergaben beim Erhitzen mit Isopren im Einschlußrohr Sesquiterpene von zweifellos bicyclischer Natur, von denen erst weitere Arbeiten ergeben müssen, ob sie mit einem der uns bekannten Sesquiterpene vom Terpentypus identisch sind. Den Daten nach kann es sich nämlich nur um Sesquiterpene dieses Typus handeln, und wir wollen betonen, daß das aus β-Phellandren durch Kondensation mit Isopren erhaltene Sesquiterpen wahrscheinlich mit β-Santalene identisch ist, dessen Daten im Folgenden denen der beiden künstlichen Sesquiterpene gegenübergestellt sind:

	Sdp.	n _D	α _D	d ₂₀	M.-R. gef.	M.-R. ber. C ₁₅ H ₂₄ ^{1/2}
Sesquiterpen aus l-α-Phell. u. Isopren } Sesquiterpen aus r-α-Phell. u. Isopren } β-Santalene ³⁾ . . .	129—132° ¹⁵ 137—140° ¹⁵ 125—127° ⁹	1.4949 1.4958 1.493	-15° + 4° -35°	0.8976 0.8958 0.892	66.278 66.524 66.463	66.153 » »

Durch Reduktion wurde ein synthetisches Tetrahydro-sesquiterpen aus β-Phellandren und Isopren erhalten; leider gestattete seine geringe Menge keine Bestimmung der Daten und machte einen Vergleich mit denen des Tetrahydro-santalens unmöglich. Die Analyse ergab:

0.1014 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.1236 g H₂O.

C₁₅H₂₈. Gef. C (86.58)—0.04, H (13.64)—0.18.

¹⁾ B. 46, 769 [1913].

²⁾ B. 46, 1819 [1913].

³⁾ Semmler, B. 40, 3321 [1907].

Limonen läßt sich durch Erhitzen mit Isopren im Einschmelzrohr nicht zu einem Sesquiterpen kondensieren, jedoch gelingt die Kondensation, wenn man im Bombenrohr bei Gegenwart von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure arbeitet; verwendet man Eisessiglösung, so erhält man schon beim Erhitzen auf 35° in der Bombe unter gleichzeitigem Schütteln eine Sesquiterpen-Fraktion.

Auch kann man bei der Kondensation mit Vorteil folgendermaßen verfahren: Limonen und Isopren im Verhältnisse von 2:1 werden unter Rühren mit der ungefähr dreifachen Menge auf -18° abgekühlter Äthylschwefelsäure langsam versetzt, so daß die Temperatur nicht über -10° steigt. Die Reaktion setzt alsdann plötzlich unter erheblicher Temperatursteigerung ein, indem sich das Gemisch braun färbt. Nach einer Einwirkungsdauer von 3—5 Minuten vom Einsetzen der Reaktion an wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert, ausgeäthert und destilliert; die Daten der auf die eine oder andre Art erhaltenen Sesquiterpen-Fraktion zeigten nur unwesentliche Schwankungen und wurden im Mittel beobachtet: $\text{Sdp}_{10} = 120-127^{\circ}$, $n_D = 1.502$, $\alpha_D = \pm 0$, $d_{20} = 0.889$.

Mol.-Ref. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}|\bar{3}$. Ber. 67.86. Gef. 67.72.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}|\bar{2}$. » 66.153.

Demnach scheint ein monocyclisches Sesquiterpen vorzuliegen.

Die mit Pinen und Sabinen vorgenommenen Kondensationsversuche nach dem Eisessig-Schwefelsäure-Verfahren führten zu Sesquiterpenen, denen offenbar monocyclische Natur zukommt, und die mit dem aus Limonen erhaltenen Sesquiterpen identisch sein dürften. Die Kondensation geht wahrscheinlich so vor sich, daß erst aus dem Pinen resp. Sabinen Limonen oder ein ähnlich konstituiertes monocyclisches Terpen entsteht, das sich dann mit Isopren kondensiert. Ein Vergleich ihrer Daten spricht für die Identität dieser drei Sesquiterpene:

	Sdp.	n_D	α_D	d_{20}
Sesquiterpen aus Limonen u. Isopren . .	120—127 ¹⁰	1.50200	± 0	0.889
» » Pinen u. Isopren . . .	130—137 ¹⁶	1.50144	± 0	0.891
» » Sabinen u. Isopren . .	129—135 ¹⁵	1.50172	± 0	0.890

In analoger Weise wie das α -Camphoren aus Linalool beim Erhitzen mit Oxalsäure im Einschmelzrohr erhalten wurde, ließ sich auch das Cyclo-isopren-myrcen aus Linalool, Isopren und Oxalsäure darstellen.

Die Ergebnisse der bisher ausgeführten Synthesen in der Reihe der Diterpene und Sesquiterpene seien im Folgenden kurz zusammengefaßt.

1. Totalsynthese des Diterpens $C_{20}H_{32}$, das identisch ist mit dem von Semmler und Rosenberg im blauen Campheröl aufgefundenen α -Camphoren.

2. Völlige Hydrierung des α -Camphorens (Octahydro- α -camphoren, $C_{20}H_{40}$).

3. Invertierung des α -Camphorens zum bicyclischen Diterpen Iso- α -camphoren.

4. Völlige Hydrierung des Iso- α -camphorens (Hexahydro-iso- α -camphoren, $C_{20}H_{38}$).

5. Synthese von 5 weiteren Diterpenen und Bestimmung ihrer Daten.

6. Synthese des Oxydes $C_{20}H_{34}O$ der Diterpenreihe, das sich zu dem gesättigten Oxyd $C_{20}H_{38}O$ reduzieren läßt.

7. Totalsynthese des monocyclischen Sesquiterpens Cyclo-isopren-myrcen, $C_{15}H_{24}$.

8. Darstellung des Cyclo-isopren-myrcen-trihydrochlorides vom Schmp. 83° , $C_{15}H_{24}, 3HCl$.

9. Völlige Hydrierung des Cyclo-isopren-myrcens (Hexahydro-cyclo-isopren-myrcen, $C_{15}H_{30}$).

10. Synthese von weiteren bicyclischen Sesquiterpenen vom Terpentypus von denen das eine event. mit β -Santalol identisch ist.

11. Völlige Hydrierung des letzteren zu dem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{28}$.

12. Neue Methoden zur Synthese von monocyclischen Sesquiterpenen.

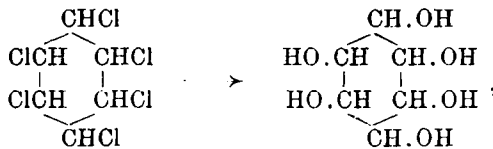
Breslau, Technische Hochschule, Anfang Juni 1914.

291. Heinrich Wieland und Robert S. Wishart: Die Synthese des natürlichen Inosits.

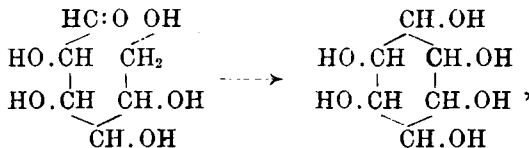
[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. Juni 1914).

Weder durch Hydrolyse von Benzolhexachlorid:



noch durch aldolartige Isomerisation einer Aldohexose:



noch auf irgend einem andren Weg ist es bisher gelungen, den im Tier-