

43. F. W. Semmler und Felix Risse:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über weitere
Derivate des natürlich vorkommenden »Cedrens«.)

(Eingegangen am 29. Januar 1912.)

Im ätherischen Öl der amerikanischen Ceder (*Juniperus virginiana*) findet sich ein Sesquiterpen bzw. ein Gemenge von Sesquiterpenen, die den Kollektivnamen »Cedren« erhalten haben.

Über diese Kohlenwasserstoffe haben in letzter Zeit Semmler und Hoffmann¹⁾ gearbeitet und die bis dahin vorliegenden Untersuchungen zum Teil berichtigt. Durch Oxydation des Cedrens mit Oxydationsmitteln, bei denen man eine Umlagerung als ziemlich ausgeschlossen gelten lassen kann, erhielten genannte Forscher eine Cedren-ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$, aus der eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ gewonnen wurde; und zwar entsteht diese Dicarbonsäure aus der Cedrenketosäure, die als Methylketosäure angesprochen wurde, durch Behandlung mit alkalischer Bromlösung. Es war jedoch nicht möglich, eines dieser Derivate fest zu erhalten, so daß namentlich über die Natur der Dicarbonsäure sehr wenig bekannt ist, ja nicht einmal die Formel ganz genau feststeht. Hinzukommt, daß man gezwungen ist, von Ausgangsmaterialien auszugehen, deren Reinheit man nicht ohne weiteres annehmen kann.

Das natürliche Cedren, von dem man ausgeht, zeigt Verschiedenheiten von dem künstlichen Cedren, das mit immer gleichen physikalischen Eigenschaften aus dem festen Cedrol, einem Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, gewonnen werden kann. Die Frage, ob das natürliche Cedren mit dem künstlichen Cedren identisch ist, ist bisher nicht gelöst und soll auch in Folgendem nicht näher berührt werden.

Um zunächst einen weiteren Einblick in die Konstitution des Cedrens zu gewinnen, unternahmen wir von neuem die Oxydation des Cedrens zur Ketosäure resp. zur Dicarbonsäure; vor allen Dingen wurde dahin gestrebt, ein festes Derivat aus dieser Reihe zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden größere Mengen Cedren der Oxydation mit Ozon unterworfen, wobei sich, wie vorausgeschickt werden soll, ergab, daß die Oxydationsprodukte mit der früher ausgeführten Oxydation mit Kaliumpermanganat vielfach übereinstimmen.

Oxydation des Cedrens mit Ozon in Eisessiglösung.

Schon früher hatten Semmler und Hoffmann²⁾ das Cedren ozonisiert und dabei im wesentlichen als indifferentes Produkt einen

¹⁾ B. 40, 3521 [1907].

²⁾ loc. cit.

Ketoaldehyd und als Säure eine Ketosäure erhalten. Als wir nun in größerem Maßstabe in Eisessiglösung ozonisierten, erhielten wir zwar ebenfalls obige Produkte, jedoch in reinerem Zustande und außerdem besonders noch indifferente Produkte.

Das Cedren wurde durch fraktionierte Destillation aus dem Cedernholzöl gewonnen und schließlich wiederholt über metallischem Natrium destilliert. 20 g Cedren wurden in ca. 80 g Eisessig gelöst und ein lebhafter Strom von Ozon durchgeleitet, bis keine doppelte Bindung mehr nachzuweisen war. Die Eisessiglösung des Ozonids wurde in bekannter Weise durch Erwärmen zersetzt. Nach der Zersetzung wurde das Ganze in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther zunächst mit etwas Wasser gewaschen, alsdann aus ihm durch Sodalösung die bei der Ozonid-Zersetzung entstandene Säure ausgezogen. Der Äther enthielt nunmehr nur die indifferenten Produkte.

A. Indifferente Produkte.

Nach Entfernung des Äthers geschah die weitere Reinigung des entstandenen Gemisches durch Destillation im Vakuum.

400 g Cedren ergaben nach wiederholter Fraktionierung folgende Mengenverhältnisse, die sich aus folgender Tabelle ergeben:

400 g Cedren (Sdp. 123—124°, 12 mm).

$\alpha_D - 56^\circ 12'$.

Sdp.	ca. g	d_{20}	n_D	α_D
1. 60—110°, 13 mm	2	0.9175	1.45673	—12° 24'
2. 110—120°, 13 »	2	0.9443	1.48420	—22° 48'
3. 120—130°, 13 »	14	0.9494	1.48917	—29° 36'
4. 130—140°, 13 »	8	0.9588	1.49299	—22°
5. 140—150°, 13 »	3	0.9782	1.49680	—18° 12'
6. 150—165°, 13 »	15	1.0185	1.49964	—24° 36'
a) 145—155°	16 »	0.98605	1.49585	—20°
b) 155—165°		1.0028	1.50058	—25° 24'
7. 163—170°, 13 »	10	1.0192	1.5052	—24° 12'
8. 170—180°, 13 »	34	1.0386	1.50433	—26°
9. 180—190°, 13 »	28	1.0509	1.50433	—27° 24'
10. 190—200°, 13 »	8	1.0599	1.50526	—26° 48'
11. 200—210°, 13 »	4	1.0747	1.50803	

Fraktion I: 0.1058 g Sbst.: 0.3026 g CO₂, 0.1086 g H₂O. — Fraktion II: 0.1760 g Sbst.: 0.5234 g CO₂, 0.1754 g H₂O. — Fraktion III: 0.1473 g Sbst.: 0.4450 g CO₂, 0.1472 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 0.3635 g CO₂, 0.1220 g H₂O.

Gef. C I. 78.00, II. 81.11, III. 82.45, 82.75.

» H » 11.49, » 11.15, » 11.18, 11.39.

$C_{14}H_{22}O$. Ber. C 81.60, H 10.70.

$C_{14}H_{24}O$. » » 80.70, » 11.50.

Von dieser Fraktion wurde das Semicarbazon gemacht, dessen Schmelzpunkt bei 218° liegt.

Es ist möglich, daß in dieser Fraktion ein Keton $C_{14}H_{24}O$ vorhanden ist, das aus der Ketosäure $C_{15}H_{24}O_2$ durch Abspaltung von Kohlensäure entstanden ist. Auf dieses Keton deutet die Analyse des Semicarbazons hin. Wir müßten alsdann eine Verunreinigung der Fraktion durch einen Kohlenwasserstoff oder durch ein anderes Keton annehmen.

Fraktion IV: 0.1002 g Sbst.: 0.3021 g CO_2 , 0.1008 g H_2O . — Fraktion V: 0.1496 g Sbst.: 0.4456 g CO_2 , 0.1482 g H_2O . — Fraktion VI: 0.1542 g Sbst.: 0.4491 g CO_2 , 0.1440 g H_2O . — 0.1215 g Sbst.: 0.3524 g CO_2 , 0.1122 g H_2O .

Gef. C IV. 82.23, V. 81.24, VI. 79.43, 79.10.

» H » 11.25, » 11.08, » 10.45, 10.33.

Diese Fraktion VI wurde noch einmal zerlegt in Fraktion VIa und Fraktion VIb.

Fraktion VIa: 0.1234 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.1204 g H_2O .

Gef. C 80.52, H 10.92.

$C_{14}H_{22}O$. Ber. » 81.6, » 10.68.

$C_{14}H_{24}O$. » » 80.77, » 11.54.

Aus dieser Fraktion wurde ein Semicarbazon vom Schmp. 227° gewonnen, das analysiert folgende Zahlen lieferte:

0.1103 g Sbst.: 0.2749 g CO_2 , 0.1068 g H_2O .

$C_{15}H_{27}N_3O$. Ber. C 67.92, H 10.19.

Gef. » 67.97, » 10.84.

Fraktion VIb: 0.1634 g Sbst.: 0.4783 g CO_2 , 0.1560 g H_2O . — Fraktion VII: 0.0958 g Sbst.: 0.2751 g CO_2 , 0.0896 g H_2O . — Fraktion VIII: 0.1646 g Sbst.: 0.4630 g CO_2 , 0.1500 g H_2O .

G.f. C VIb. 79.83, VII. 78.32, VIII. 76.72.

H » 10.68, » 10.46, » 10.19.

$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. C 76.27, H 10.71.

$C_{15}H_{24}O_2$. Ber. 67.3. Gef. 67.3.

Fraktion IX: 0.1611 g Sbst.: 0.4480 g CO_2 , 0.1452 g H_2O . — Fraktion X: 0.1612 g Sbst.: 0.4400 g CO_2 , 0.1426 g H_2O . — Fraktion XI: 0.1643 g Sbst.: 0.4698 g CO_2 , 0.1528 g H_2O .

Gef. C IX. 75.84, X. 74.44, XI. 77.98.

» H » 10.06, » 9.9, » 10.40.

Mol.-Refr. $d = 1.037$, $n_D = 1.503$.

Aus den physikalischen Daten und aus den Analysen ergibt sich im wesentlichen, daß als indifferente Produkte bei der Ozonisation des Cedrens erhalten werden: ein Keton $C_{14}H_{24}O$ resp. $C_{14}H_{22}O$ und ein Ketoaldehyd $C_{15}H_{24}O_2$. Schon Semmler und Hoffmann hatten früher einen derartigen Ketoaldehyd feststellen können.

Liegt ein Keton $C_{14}H_{22}O$ vor, so müßte dem natürlichen »Cedren« außer dem ringungesättigten Cedren, aus dem allein ein Keton $C_{14}H_{24}O$ stammen kann, ein semicyclisches Cedren beigemischt sein, das durch Abspaltung der CO_2 -Gruppe ein cyclisches Keton $C_{14}H_{22}O$ liefern würde.

Über die Natur des im Ring ungesättigten Cedrens läßt sich, wie aus Folgendem hervorgeht, soviel sagen, daß das Cedren ein tricyclisches Sesquiterpen ist, in dem wir einen bicyclischen Ring (vielleicht dem Pinen- oder Camphertypus zugehörig) annehmen, der seinerseits verbunden ist mit einem zweiten Sechsring.

B. Saure Produkte.

Aus der oben erwähnten alkalischen Ausschüttelung wurde die entstandene Säure durch Ansäuern mit 50-prozentiger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, der Äther abgedestilliert und die zurückbleibende Säure im Vakuum fraktioniert destilliert.

Cedren-ketosäure, $C_{15}H_{24}O_3$.

Als Hauptfraktion bei der Fraktionierung der Säure wurde erhalten: eine Fraktion vom $Sdp_{10.} = 205 - 215^\circ$. Die Säure ist außerordentlich zähflüssig. Um die physikalischen Daten der Säure kennen zu lernen, haben wir ihren Methylester hergestellt, indem die Säure in Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet wurde. Durch weitere Verarbeitung wurde ein Ester gewonnen, der in der Hauptmenge folgenden Siedepunkt zeigte: $Sdp_{10.} = 165 - 170^\circ$ und folgende Daten aufwies: $d_{20} = 1.0509$, $n_D^{20} = 1.4882$, $\alpha_D^{20} = -32^\circ 24'$.

Cedren-dicarbonsäure.

20 g der bei der Ozonisation gewonnenen Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ wurden mit der zehnfachen Menge 27-prozentiger Salpetersäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Stickoxyden nachläßt. Beim Erkalten scheidet sich eine harzige Masse ab, die mit Wasser mehrmals ausgekocht wurde. Beim Erkalten scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ab. Aus 20 g Robsäure wurden ca. 5 g eines weißen, krystallinischen Produktes erhalten.

I. 0.0830 g Sbst.: 0.2014 g CO_2 , 0.0650 g H_2O . — II. 0.1292 g Sbst.: 0.3123 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — III. 0.0840 g Sbst.: 0.2038 g CO_2 , 0.0633 g H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 66.14, H 8.66.
 Gef. » 66.18, 65.93, 66.17, » 8.70, 8.38, 8.38.

Nach mehrfachem Umkrystallisieren besaß die Substanz den Schmelzpunkt von ca. 182.5°. Löst man die Säure in 7-prozentiger Salpetersäure, so krystallisiert sie in langen, durchsichtigen Nadeln, die sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen; der Schmelzpunkt beträgt dann 182.5°. Diese Säure bezeichnen wir als Cedren-dicarbon-säure.

Cedren-dicarbonsäure-dimethylester.

3 g Säure vom Schmp. 182.5° werden mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert; durch Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz aus, das getrocknet und mit Jodmethyl in den Methylester übergeführt wurde. Siedepunkt des Esters: Sdp_{13} = 179—183°, d_{20} = 1.0778, n_D = 1.48084; α_D = —31° 36'.

0.1157 g Sbst.: 0.2881 g CO_2 , 0.0938 g H_2O . — 0.0944 g Sbst.: 0.2353 g CO_2 , 0.0762 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. C 68.09, H 9.22.
 Gef. » 67.91, 67.98, » 9.01, 8.97.

Mol.-Ref. d = 1.078, n = 1.481. Ber. f. Dicarbonsäureester $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$ 74.99.

Durch Verseifung des Esters wurde die Säure vom Schmp. 182.5° zurückerhalten.

Ist nun die Cedrenketosäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$, eine Methylketosäure und steht sie in einfacher Beziehung einer Methylketosäure zur obigen Dicarbonsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, so muß sich auch die Ketosäure in diese Dicarbonsäure überführen lassen durch alkalische Bromlösung. Folgender Versuch bestätigte das:

15 g Ketosäure werden in Natronlauge gelöst und gut abgekühlt. Eine Lösung von 45 g Natronlauge und 750 g Wasser werden unter Eiskühlung mit 60 g Brom versetzt und zu dieser alkalischen Bromlösung obige Ketosäure hinzugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird alkalisch ausgeüthert und die wäßrige alkalische Lösung, mit 50-prozentiger Schwefelsäure der Bisulfitlösung zugesetzt, angesäuert. Die ausfallende Säure zeigt ebenfalls den Schmp. 182.5°; ein kombinierter Schmelzpunkt mit Dicarbonsäure ergab keine Depression; der Dimethylester zeigt: Sdp_{12} = 179—182.5°, d_{20} = 1.0732, n_D = 1.4814; α = —36° 24'.

Mol.-Ref. d = 1.073, n = 1.481. $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Ber. 74.99. Gef. 74.86.

Die etwas höhere Polarisationskraft kann wohl dadurch bewirkt sein, daß bei der Behandlung der Ketosäure mit konzentrierter Salpetersäure eine teilweise Invertierung stattgefunden hat.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die bei der Oxydation des natürlichen Cedrens mit Kaliumpermanganat oder Ozon gewonnene Ketosäure $C_{15}H_{24}O_3$ ist eine Methylketosäure und läßt sich durch weiteren Abbau in eine Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ vom Schmp. 182.5° überführen.

2. Die Cedren-dicarbonsäure, $C_{14}H_{22}O_4$, ist ein vorzügliches Erkennungsmittel für die Anwesenheit des Cedrens in einem ätherischen Öle, da man nur nötig hat, eine entsprechende Fraktion des ätherischen Öles, die in Frage kommt, mit Kaliumpermanganat oder Ozon zu oxydieren und die hierbei etwa entstehende Säure vom $Sdp_{10.} = 200-220^\circ$ entweder mit alkalischer Bromlösung oder mit Salpetersäure weiter zu oxydieren; geringe Mengen Cedren liefern stets die feste Cedren-dicarbonsäure vom Schmp. 182.5°

Breslau, Technische Hochschule, den 27. Januar 1912.

44. A. Hantzsch: Zur Homochromisomerie der Methyl-phenyl-pikramide.

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

In seiner kürzlich publizierten zweiten Mitteilung »über Isomerie und Polymorphie«¹⁾ will Hr. Biilmann meine Einwände gegen seine Auffassung der von mir entdeckten Homochromisomerie als Polymorphie entkräften und zwar an dem speziellen Beispiele der zwei Methyl-phenyl-pikramide. Um mit dem Prinzipiellen zu beginnen, so erklärt Hr. Biilmann (l. c. S. 3154) »den Gegenstand seiner Kritik (die Methylphenylpikramide) ganz besonders loyal gewählt zu haben, da nach Hantzsch die Homochromisomerie bei diesen Körpern am deutlichsten realisiert sein soll«. Tatsächlich sind hier die bei den Pikramide nur die am besten charakterisierten homochromisomeren Nitraniline. Die am schärfsten individualisierten Homochromisomeren überhaupt sind die nicht durch Impfen in einander umzuwandelnden beiden Chlor-toluchinon-oxime Kehrmanns und die beiden Azo-phenole Willstätters. Gegenüber meinem Einwand, dies nicht beachtet zu haben, will sich Hr. Biilmann jetzt durch die Erklärung rechtfertigen, daß die Einführung einer neuen Isomerie deshalb unnötig sei, weil die erwähnten Oxime ja stereoisomer seien. Demgegenüber gilt Folgendes: Erstens sind durchaus nicht alle, sondern im Gegenteil nur sehr wenige Stereoisomere in Lösung optisch identisch, also homochromisomer. Zweitens ist die Stereoisomerie der Chlortoluchinonoxime nicht bewiesen, sondern nur aus Analogiegründen wahrscheinlich. Drittens ignoriert Hr. Biilmann auch neuerdings wieder vollständig die eigenartigste Homochromisomerie, die der Azo-phenole, und die von mir ermittelte Tatsache, daß diese im festen Zustand grünen und roten, also chromoisomeren Verbindungen optisch identische Lösungen

¹⁾ B. 44, 3152 [1911].