

433. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Teresantalsäure, ihre Derivate und Konstitution).

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

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Von dem Gedanken ausgehend, daß die Bestandteile eines ätherischen Öls vielfach in genetischem Zusammenhange stehen, lag es nahe, zu untersuchen, wie sich nach dieser Richtung hin die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöls verhalten, und ob die in diesem Öl nachgewiesenen Alkohole, das tricyclische Santalol und das bicyclische Santalol, $C_{15}H_{24}O$, mit den übrigen Bestandteilen dieses Öls chemisch zusammengehören¹⁾. Besonderes Interesse verdient die tricyclische Reihe des α -Santalols, zumal da dieser Alkohol den ersten Repräsentanten einer solchen darstellt. Das Rohsantalol, welches im wesentlichen neben dem bicyclischen, einfach ungesättigten β -Santalol hauptsächlich jenes α -Santalol aufweist, macht den Hauptbestandteil des ostindischen Sandelholzöls aus (über 90 %). Außer diesen beiden Alkoholen finden sich in diesem Öl Bestandteile, die in dem Vorlauf des Rohöls angereichert werden können. In ausführlicherer Weise beschäftigten sich v. Soden und Müller²⁾ in der Fabrik von Heine & Co. in Leipzig, sowie Guerbet³⁾ mit den Bestandteilen dieses Vorlaufs. Es sei hier erwähnt, daß in diesem Vorlauf ein Kohlenwasserstoff, und zwar das Santen, C_9H_{14} , ferner ein Keton, dem zum Teil die Formel $C_{10}H_{16}O$ zugeschrieben wird, saure Bestandteile, so besonders die Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, schließlich hauptsächlich Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, festgestellt wurden; in größerer Menge finden sich noch Ester der Teresantalsäure und anderer Säuren. Über die Konstitution aller dieser Verbindungen, unter denen die Hauptrolle in quantitativer Hinsicht die Sesquiterpene spielen, ist nichts bekannt. Um nun weitere Anhaltspunkte für die Konstitution besonders des tricyclischen Santalols zu gewinnen, traten wir an die Untersuchung der Bestandteile des Vorlaufs des ostindischen Sandelholzöls heran, und zwar wurde zunächst versucht, einen Einblick in die Konstitution der Teresantalsäure zu erhalten. Der Firma Heine & Co. und Hrn. v. Soden, die in liebenswürdiger Weise uns die Untersuchung überließen und das Ausgangsmaterial zur Verfügung stellten, sagen wir auch an dieser Stelle hierfür unsern besten Dank.

¹⁾ Vergl. Semmler, diese Berichte 40, 1120 [1907] und S. und K. Bode, diese Berichte 40, 1125 [1907].

²⁾ Pharm. Ztg. 44, 258 [1899]; Archiv d. Pharm. 238, 353 und 367 [1900].

³⁾ Compt. rend. 1900, I, 417.

I. Teresantalolreihe, eine neue tricyclische Reihe.

Wenn nun auch die weitere Untersuchung ergab, daß die Teresantalsäure in keinem genetischen Zusammenhange mit dem tricyclischen α -Santalol steht, so zeigte sich doch, daß sie einer ebenfalls tricyclischen Reihe angehört, und daß deshalb das ostindische Sandelholzöl zwei Reihen von Verbindungen enthält, die bisher einzige und allein in diesem Öl nachgewiesenen tricyclischen Systemen angehören. Die Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, findet sich zum Teil vereistert im ostindischen Sandelholzöl, jedoch nur in sehr geringer Menge, so daß im ganzen ca. 0.5 % im Rohöl an dieser Säure vorkommen. Müller (l. c.) gibt den Schmelzpunkt zu 157° an, $Sdp._{11} = 150^\circ$, konstatiert ein schwer lösliches Natriumsalz, stellt die Hydrochlorteresantalsäure vom Schmp. $185-186^\circ$ dar, gewinnt ein Teresantalsäurelacton, $C_{10}H_{14}O_2$, vom Schmp. 103° , eine Oxyhydroditeresantalsäure, $C_{18}H_{28}O(CO_2H)_2$, und durch Kohlensäureabspaltung aus der Teresantalsäure einen Kohlenwasserstoff, C_9H_{14} , das α -Santen, das eventuell identisch sei mit dem ebenfalls im Sandelholzöl in sehr geringer Menge vorkommenden Santen, C_9H_{14} . Weitere Angaben über die Eigenschaften der Teresantalsäure, namentlich über ihre chemische Konstitution, finden sich in der Literatur nicht; vor allen Dingen steht die Frage offen, in welche Reihe die Teresantalsäure zu stellen ist.

Teresantalsäuremethylester, $C_{11}H_{16}O_2$ ¹⁾.

Der Bruttoformel nach kann die Teresantalsäure, $C_{10}H_{14}O_2$, tricyclisch gesättigt, bicyclisch einfach ungesättigt, monocyclisch zweifach ungesättigt, schließlich aliphatisch dreifach ungesättigt sein. Die bisher angestellten chemischen Untersuchungen hierüber geben keine Klarheit, da die Halogen- und Halogenwasserstoffanlagerungsprodukte nicht entscheidend sind und die Oxydation mit Kaliumpermanganat keine faßbaren Derivate ergab. Aus diesem Grunde stellten wir zunächst die optischen Eigenschaften mit Hilfe ihres Methylesters fest.

Das teresantalsäure Silber bildet ein lichtbeständiges, schwer lösliches, weißes Pulver, das sich mit Jodmethyl nicht leicht umsetzt. Um eine quantitative Ausbeute an Methylester zu erzielen, ist es nötig, das teresantalsäure Silber mit einem Überschuß von Jodmethyl in einem geräumigen Scheidetrichter längere Zeit stehen zu lassen; oft tritt die Umsetzung erst nach mehreren Stunden heftig ein, alsdann gestaltet sich die Ausbeute quantitativ.

¹⁾ Konstitution der einzelnen Verbindungen vergleiche im Zusammenhange weiter unten.

Eigenschaften des Methylesters: $\text{Sdp.}_{11} = 85-86^\circ$, $d_{20} = 1.032$, $n_D = 1.47053$, Mol.-Ref. 48.8, während sich für einen gesättigten Ester, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 48.3 berechnet, Pol. $\alpha_D = -63^\circ 45'$ (100-mm-Rohr).

0.0898 g Sbst.: 0.2398 g CO_2 , 0.0690 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 72.83, » 8.54.

Hieraus ergibt sich, daß in dem Teresantalsäuremethylester keine doppelte Bindung vorkommt, daß also die

Teresantalsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$,

tricyclisch gesättigt ist. Die Säure ist optisch-aktiv, dreht in 25-prozentiger alkoholischer Lösung -15° ; da d_{18} dieser alkoholischen Lösung 0.8527 ist, so berechnet sich hieraus $[\alpha]_D = -70^\circ 24'$; die Teresantalsäure ist eine außerordentlich schwache Säure, ihr Schmelzpunkt liegt bei 157° .

Teresantalol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

Um den mit dieser Säure korrespondierenden Alkohol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, zu gewinnen, haben wir den Methylester reduziert.

7.5 g Methylester wurden in absolutem Alkohol gelöst, dazu allmählich 15 g Natrium hinzugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Verbrauch sämtlichen Natriums in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt der Alkohol als Krystallmasse, die aus Petroläther umkrystallisiert werden kann: $\text{Sdp.}_9 = 95-98^\circ$, Schmp. 113° , $[\alpha]_D = +11^\circ 58'$ (in absolut alkoholischer Lösung).

0.1119 g Sbst.: 0.3226 g CO_2 , 0.1028 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 78.94, H 10.52.

Gef. » 78.62, » 10.20.

Von den übrigen Eigenschaften des Teresantalols ist zu erwähnen, daß sich dieser Alkohol durch ganz außerordentliche Sublimationsfähigkeit auszeichnet; geringe Mengen, in einem großen Kolben schwach erwärmt, erfüllen alsbald das ganze Gefäß mit prachtvollen, haarfeinen Nadeln, die sich durch intensiven, kampferähnlichen Geruch auszeichnen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid läßt sich das Teresantalol quantitativ verestern; das Acetat zeigt: $\text{Sdp.}_{9-10} = 102-103^\circ$, $d_{20} = 1.019$, $n_D = 1.470$, Pol. $+21^\circ$, Mol.-Ref. gef. 53.11, ber. für Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 52.74.

Teresantalychlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$.

Da sich das Teresantalol in Petroläther schwer löst, so wurde es zur Herstellung des Chlorids in absolutem Äther gelöst.

5.8 g Teresantalol wurden mit 7.76 g Phosphorpentachlorid in absolutem Äther behandelt. Da jedoch bei dieser Reaktion Ester der phosphorigen Säure usw. entstehen, so ist die Ausbeute an Chlorid keine gute. $Sdp_9. = 78-85^\circ$, $d_{20} = 1,0656$.

Teresantalan, $C_{10}H_{16}$.

Das Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$ wurde mit Natrium und Alkohol reduziert; hierbei ergab sich ein Kohlenwasserstoff: $Sdp. 165-168^\circ$, $d_{20} = 0.892$, $n_D = 1.48033$, Mol.-Ref. gef. 43.30, ber. für $C_{10}H_{16} = 41.83$, für $C_{10}H_{16} \parallel 43.53$.

0.1032 g Sbst.: 0.3326 g CO_2 , 0.1016 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 87.89, » 10.94.

Es muß dahingestellt bleiben, wie stark das tricyclische Teresantalan, $C_{10}H_{16}$, mit bicyclischer Verbindung und $C_{10}H_{14}$ vermischt ist; es gelang bisher nicht, diesen Kohlenwasserstoff fest zu erhalten.

II. Dihydroteresantalolreihe.

Hydrochlorteresantsäure, $C_{10}H_{15}ClO_2$.

10 g Teresantsäure werden in 25 g Methylalkohol gelöst und mit Salzsäuregas gesättigt. Man lasse 48 Stunden stehen, während die ausgeschiedenen Krystalle, die vielfach aus unveränderter Teresantsäure bestehen, gut umgeschüttelt werden; Schmp. 199°.

Dihydroteresantsäure, $C_{10}H_{16}O_2$.

4 g der eben erwähnten Hydrochlorteresantsäure werden in absolutem Alkohol gelöst, dazu unter starkem Erwärmen allmählich 10 g metallisches Natrium gesetzt und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise weiter verarbeitet; Schmp. 226°.

0.1098 g Sbst.: 0.2858 g CO_2 , 0.0918 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.42, H 9.53.

Gef. » 70.99, » 9.31.

Dihydroteresantsäuremethylester, $C_{10}H_{15}O_2OCH_3$.

Dieser Ester wurde analog wie der oben erwähnte Teresantalolsäureester dargestellt:

$Sdp_9. = 88^\circ$, $d_{20} = 1.0034$, $n_D = 1.46757$, Mol.-Ref. ber. für Ester $C_{11}H_{18}O_2$ 50.23, gef. 50.42, polarisiert in 50-prozentiger alkoholischer Lösung -13° (100 mm-Rohr).

0.1454 g Sbst.: 0.3866 g CO₂, 0.1264 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.53, H 9.89.

Gef. » 72.51, » 9.66.

Dihydroteresantalol, C₁₀H₁₈O.

Dieser Alkohol kann sowohl aus dem Dihydroteresantsäure-methylester durch Reduktion gewonnen werden, als auch — und dieser Weg ist der bequemere — direkt aus dem Teresantalol; letzteres wird dazu in Methylalkohol gelöst und HCl-Gas bis zur Sättigung einge-leitet. Nach 5-stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Rückstand stellt im wesentlichen das Hydrochlortere-santalol dar und wird direkt mit Natrium und Alkohol reduziert. Der Schmelzpunkt des Dihydroteresantalols, C₁₀H₁₈O, liegt bei 171°.

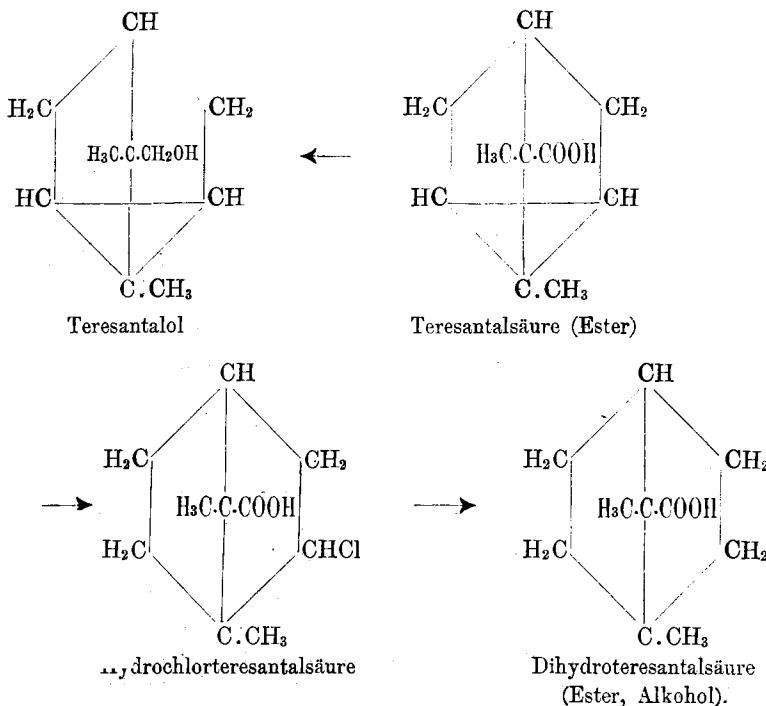
Das Dihydroteresantylchlorid, C₁₀H₁₇Cl, wurde in schlechter Ausbeute vom Sdp₉. = 70—75° erhalten, hieraus das Dihydroteresantalan, C₁₀H₁₈, vom Sdp₉. = 48—58° gewonnen.

Vergleichen wir die Dihydroteresantsäure, das Dihydroteresantalol mit den entsprechenden Teresantsäure- usw. -verbindungen, so fällt der höhere Schmelzpunkt der ersteren Reihe, also der hydrierten Verbindungen, gegenüber der tricyclischen Reihe auf.

Was die Konstitution der Teresantsäurereihe und der Dihydro-teresantsäurereihe anlangt, so steht zweifellos fest, daß die erstere tricyclisch gesättigt, die zweite bicyclisch gesättigt ist. Es muß dem-nach bei der Einwirkung von Salzsäure eine Brückenbindung des tri-cyclischen Systems gesprengt werden, und zwar ist diese Brücken-bindung verhältnismäßig leicht aufspaltbar. Es liegen demnach ähn-liche Verhältnisse vor wie in der tricyclischen Santolreihe bzw. Eksantalolreihe; letzterer Alkohol C₁₁H₁₈O hat den Sdp₉. = 128—132°. Die anfängliche Vermutung, daß die tricyclische Teresantalolreihe mit der tricyclischen Norsantalolreihe im chemischen Zusammenhange steht, bestätigte sich jedoch nicht, wie schon ein kurzes Vergleichen der physikalischen Daten, namentlich der Siedepunkte usw., ergibt. Die Eksantalolreihe, das Eksantalal usw., siedet hoch, entsprechend ihrem wahrscheinlichen Zusammenhange mit der Naphthalinreihe. Das tri-cyclische Teresantalol usw. siedet sehr niedrig; in allen Eigenschaften kommt die Teresantalolreihe dem Campher usw. außerordentlich nahe, so daß der Gedanke nicht von der Hand zu weisen ist, daß das Teresantalol ein tricyclisches Derivat des Laurineencamphersystems darstellt.

Aus Gründen, deren Veröffentlichung der nächsten Publikation überlassen bleibt, denken wir uns die Konstitution der Verbindungen

der tricyclischen Teresantalolreihe und der aus dieser dargestellten bicyclischen Reihe und ihrer Derivate folgendermaßen konstituiert¹⁾:



Die eigentümliche Stellung der Carboxylgruppe usw. in diese System bedingt es, daß eine weitere Aufspaltung der bicyclisch Reihe leichter erfolgt als im Campher, daher das Teresantal an in ganz reinem Zustande bisher nicht hat erhalten werden können, ebenso das Dihydroteresantal an, das mit dem Camphan identisch sein müßte. Die weiteren Abbauprodukte der Teresantsäure werden in der nächsten Abhandlung beschrieben werden.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die Teresantsäure gehört einer neuen tricyclischen Reihe an, die event. in nahem Zusammenhang mit dem Tricyclen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ bzw. Isocyclen $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ steht²⁾.

¹⁾ Die untere Brückenbindung des Dreirings kann sich auch oben befinden.

²⁾ Vergl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. III, S. 111 und 112.

2. Die Teresantsäurereihe ist die zweite tricyclische Reihe, die in Bestandteilen ätherischer Öle nachgewiesen wurde; sie steht aber nicht in näherem chemischen Zusammenhang mit der ebenfalls im Sandelholzöl nachgewiesenen tricyclischen Santalol- bzw. Eksantalolreihe.

Berlin, Ende Juni 1907.

434. F. Rorive und B. Tollens:
Über die Diphenylhydrazone der Toluylaldehyde.

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

Von A. D. Maurenbrecher¹⁾ sind vor einiger Zeit die Diphenylhydrazone der drei Toluylaldehyde beschrieben worden, es ist jedoch in der Anmerkung auf S. 3585 angegeben, daß die Toluylaldehyde nicht selbst bereitet, sondern von Kahlbaum bezogen waren.

Wir haben jetzt die Identität der früher angewandten Aldehyde als *o*-, *m*- und *p*-Toluylaldehyd durch Überführung der verbliebenen Reste in die zugehörigen Säuren und Bestimmung der Schmelzpunkte der letzteren festgestellt.

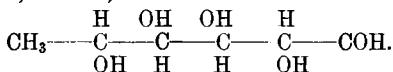
In flachen, mit Trichtern überdeckten Schalen hatte sich in circa einer Woche die Oxydation vollzogen, und die extrahierten und gereinigten Säuren schmolzen bei resp. 104°, 110.5° und 180°, d. h. den in der Literatur angegebenen Temperaturen. Das neu hergestellte *m*-Toluylaldehyd-Diphenylhydrazen schmolz bei 74°.

Somit ist das früher geäußerte Bedenken gehoben.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3583 [1906].

Berichtigungen.

Jahrgang **40**, Heft 9, S. 2440, 42 mm v. o. muss die Formel lauten:



Jahrgang **40**, Heft 10, S. 2765, 46 mm v. o. lies: »Scholtz« statt »Scholz«.