

1 Stde. auf 140° zur *cis*-1,2-Dicarbonsäure vom richtigen Schmp. 137° zurück zu gelangen.

Die folgenden Analysen sind mit den Produkten von zwei verschiedenen Oxydationen ausgeführt.

0.0721 g Sbst.: 0.1409 g CO₂, 0.0245 g H₂O. — 0.1183 g Sbst.: 0.2328 g CO₂, 0.0398 g H₂O.

C₅H₈O₃. Ber. C 53.55, H 3.61.
Gef. » 53.30, 53.67, » 3.81, 3.76.

Im ganzen wurden 90 g Säure oxydiert. Wenn die Ausbeute an Cyclopropanderivat auch gering war, was bei der energischen Oxydation nicht zu verwundern ist, so beweist doch sein Auftreten das Vorliegen eines Dreiringes im Kondensationsprodukt und, da die zunächst erhaltenen Säure sich von der Malonsäure ableitet, das Vorhandensein einer semicyclischen Doppelbindung im Camphen.

94. F. W. Semmler und Irene Rosenberg: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Mitteilungen über das hochsiedende Campheröl.)

(Eingegangen am 24. Februar 1913.)

Aus dem uns von der Firma Schimmel & Co., Leizig, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellten hochsiedenden Campheröl, das blaugefärbt ist, sind verschiedene Bestandteile isoliert worden, u. a. wurde das Vorhandensein von Limen¹⁾ und Cadinen²⁾ nachgewiesen. Wegen des allgemeinen Interesses, das das Campheröl an und für sich besitzt, war es von Wichtigkeit, event. in ein genaueres Studium der hochsiedenden Anteile einzutreten, um vielleicht neue Verbindungen aus ihm gewinnen zu können. In Folgendem soll in aller Kürze angegeben werden, welche Verbindungen sich hauptsächlich in den hochsiedenden Anteilen befinden und inwieweit sie charakterisiert werden konnten. Es sei vorausgeschickt, daß es unmöglich war, zunächst durch chemische Einwirkung irgend welche Bestandteile heraus zu trennen; es mußte demnach zur fraktionierten Destillation geschritten werden. Letztere ergab:

Fraktion I: Sdp₁₀. = 130—150°, Fraktion II: Sdp₁₀. = 150—170°,
Fraktion III: Sdp₁₀. = 170—190°.

¹⁾ Schimmel & Co., Ber. 1909 II, 24.

²⁾ Schimmel & Co., Ber. 1889 I, 9.

In der ersten Fraktion vom Sdp. 130—150° konnten die Koblenwasserstoffe Limen und Cadinen erhalten und durch ihr Salzsäure-Anlagerungsprodukt charakterisiert werden. Das Limen-tri-hydrochlorid, dessen Schmelzpunkt bei 79° lag, zeigte in öligem Zustande vor dem Auskristallisieren folgende Daten: Sdp_s. = 177—189°, d₂₀ = 1.0370, n_D = 1.50152, α_D = ±0°. Neben dem Cadinen, das nur in geringen Mengen vorhanden ist, wurde die Anwesenheit eines Sesquiterpens, dem wir den Namen Sesquicamphen, C₁₅H₂₄, zuordnen, nachgewiesen. Von diesem Sesquicamphen sollen vorläufig nur die physikalischen Daten Erwähnung finden: Sdp. = 129—133°, d₂₀ = 0.9015, n_D = 1.50058, α_D = +3°.

Mol.-Ref. Ber. 66.153/2 bicyclisch. Gef. 66.61.

Hieraus folgt, daß ein bicyclisches doppelt ungesättigtes Sesquiterpen, C₁₅H₂₄, vorliegt, das wir seinen physikalischen Daten nach zu den Terpen-sesquiterpenen rechnen müssen. Ein festes Salzsäure-Anlagerungsprodukt konnte vom Sesquicamphen nicht erhalten werden.

Hexahydro-limen, C₁₅H₃₀.

Von dem Limen ist bisher nur ein Trihydrochlorid vom Schmp. 79° bekannt; zur näheren Charakterisierung und um die drei doppelten Bindungen auch chemisch nachzuweisen, da die Bildung eines Trihydrochlorids nicht ohne weiteres auf drei doppelte Bindungen hinweist, wurde die vollständige Reduktion mit Platin und Wasserstoff versucht. Das Platinmohr, nach Willstätter und Mayer hergestellt, wurde in über Chromsäure gereinigtem Eisessig suspendiert, die Substanz hinzugegeben, das Gefäß zur Befreiung von Luft evakuiert und nun gereinigter (AgNO₃, KMnO₄, glühendes Pt, H₂SO₄) Wasserstoff aus einem Gasometer auf die Mischung unter Schütteln zur Einwirkung gebracht. Nach einigen Stunden blieb der Gasgehalt im Gasometer konstant. Es wurde nun das Platin abfiltriert, die Lösung ausgeäthert, die Ätherschicht mit Soda neutralisiert, der Äther verdampft und im Vakuum destilliert. Es ergab sich folgendes Reduktionsprodukt: Sdp_s. = 123—125°, d₂₀ = 0.8244, n_D = 1.45423, optisch inaktiv.

C₁₅H₃₀. Ber. C 85.71, H 14.29.

Gef. » 85.31, » 14.25.

Auch durch Berechnung der Molekularrefraktion ließ sich die vollkommene Absättigung der Doppelbindungen feststellen.

C₁₅H₃₀. Mol.-Ref. Ber. 69.04. Gef. 68.98.

Es sei hier erwähnt, daß dieses inaktive Hexahydro-limen aus regeneriertem Limen gewonnen wurde. Mit der Addition von

sechs Wasserstoffatomen ist aber die Anwesenheit von drei doppelten Bindungen im Limen zweifellos bewiesen. Es ist dieses Hexahydrolimen das erste bekannte Hexahydro-sesquiterpen, das natürlich nur einen Ring enthält. Es seien hier die Daten des Hexahydrocymols, des Menthans, mit jenen des Hexahydrolimens zusammengestellt¹⁾.

Hexahydrocymol (Menthans) . . . Sdp. 167—169° d_{15} 0.796
Hexahydrolimen Sdp.₈ 123—125° d_{20} 0.8244.

Sesquiterpen-Alkohol, »Sesquicamphenol«, $C_{15}H_{26}O$.

Die zweite Hauptfraktion, Sdp. 150—170°, enthält im wesentlichen Körper von der Zusammensetzung eines Sesquiterpen-Alkohols, jedoch ergab die Analyse stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, ein Zeichen, daß noch Kohlenwasserstoffe zugegen sein mußten. Aus diesem Grunde mußte nach einem Verfahren gesucht werden, um den Sesquiterpenalkohol von den beigemengten Kohlenwasserstoffen zu befreien und dies gelang auf folgende Weise:

Man läßt im Vakuum auf ca. 19 g einer Fraktion vom Sdp.₇ 159—162° und der Dichte 0.95413 g metallisches Natrium ca. 24 Stunden einwirken; hierauf destilliert man alles ab, was bei stark vermindertem Druck im Vakuum übergeht. Alsdann wird der Rückstand im Kolben in absolutem Äther gelöst, von etwa noch vorhandenem Natrium abfiltriert und die ätherische Lösung vorsichtig mit Wasser zersetzt. Hierbei regeneriert das Alkoholat den Alkohol.

Dieser zeigt nunmehr folgende Eigenschaften:

0.1181 g Sbst.: 0.3522 g CO_2 , 0.1230 g H_2O .
 $C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.08, H 11.71.
 Gef. » 81.33, » 11.66.
 Mol.-Ref. Ber. 68.06, 1. Gef. 68.39.

Auffallend ist an diesem Sesquiterpenalkohol das niedrige Volumengewicht, wenn wir es mit jenem anderer Sesquiterpenalkohole vergleichen²⁾.

Um eventl. zu entscheiden, von welchem Typus der Sesquiterpene sich dieser Sesquiterpenalkohol ableitet, wurde ihm H_2O entzogen, um von $C_{15}H_{26}O$ zu $C_{15}H_{24}$ zu gelangen. Als geeignetes Mittel erwies sich Kaliumbisulfat.

10 g Alkohol wurden mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat innig vermischt und im Ölbad auf ca. 180° ca. 2 Stunden erhitzt. Hierauf wurde das Ganze nach dem Abkühlen mit Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des Äthers über Natrium destilliert.

¹⁾ Da ich dem Limen, also auch dem Hexahydrolimen, einen Sechsring zuerteile, so wird das vom Menthon verschiedene Volumengewicht durch die verschiedenen Arten der Seitenketten genügend erklärt. Semmler.

²⁾ Semmler und Mayer, B. 45, 1891 [1912].

Es hinterblieb ein Kohlenwasserstoff, der folgende Eigenschaften aufwies: $Sdp.: = 125-130^\circ$, $d_{20} = 0.9138$, $n_D = 1.50895$, $\alpha_D = + 50^\circ$.

Mol.-Ref. Ber. 66.153 | 2. Gef. 66.61.

Hiernach scheint es, als ob das Sesquiterpen und auch der Sesquiterpenalkohol zu den hydrierten Naphthalinen, also eventl. zur Cadinenreihe gehören oder aber doch nahe mit einander verwandt sind. Ein festes Dihydrochlorid konnte bisher nicht erhalten werden.

Diterpene, $C_{20}H_{32}$ (α -Camphoren und β -Camphoren).

Die höchstsiedenden Anteile zeigten neben einer auffallend niedrigen Dichte bei ihrer Analyse eigentümlicherweise ein starkes Ansteigen des Kohlenstoffgehalts. Schon hieraus war zu folgern, daß sich in den höchstsiedenden Anteilen des blauen Campheröls Kohlenwasserstoffe befinden mußten. Auch sonst finden sich in ätherischen Ölen in den höchstsiedenden Anteilen Kohlenwasserstoffe; diese sind jedoch für gewöhnlich fest und gehören zu den Paraffinen, also zur Methanreihe, entsprechen daher der Bruttoformel C_nH_{2n+2} . Die Analyse der höchstsiedenden Rohfraktion ergab:

0.1071 g Sbst.: 0.3396 g CO_2 , 0.1073 g H_2O .

Gef. C 86.48, H 11.21.

Der geringe Wasserstoffgehalt deutet schon darauf hin, daß Paraffine nicht vorhanden sein können.

Um nun die Verbindungen zu entfernen, die noch den geringen Sauerstoffgehalt bedingten, wurde das Ganze mehrere Stunden hindurch am Rückflußkühler im Vakuum über Natrium gekocht und abdestilliert. Nunmehr zeigte das Ganze folgende Eigenschaften: $Sdp.: = 180-190^\circ$, $d_{20} = 0.9276$, $n_D = 1.51986$, $\alpha_D = + 1^\circ$.

0.1112 g Sbst.: 0.3601 g CO_2 , 0.1154 g H_2O .

(C_5H_8)x. Ber. C 88.24, H 11.76.

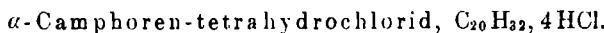
Gef. » 88.32, » 11.53.

Die Molekulargewichtsbestimmungen des Kohlenwasserstoffs ergeben, in Eisessig nach der Beckmannschen Methode (Gefrierpunktserniedrigung) ausgeführt, 261, während $C_{15}H_{24}$, 204 und $C_{20}H_{32}$, 272 erfordert. Demnach konnte ein Sesquiterpen nicht vorliegen, sondern es mußten Körper vorhanden sein, die zur Diterpen-Reihe gehörten.

Geschichtlich ist zu erwähnen, daß Diterpene in ätherischen Ölen bisher überhaupt nicht nachgewiesen sind. Auf synthetischem Wege hat man durch Kondensation verschiedene Diterpene dargestellt.

1. Deville ¹⁾ . .	Colophen	Terpentinöl, P_2O_5	310-315°	
2. Berthelot ²⁾ . .	Metaterebenthin	→ b. 300°	über 360°	0.931
3. Lafont ³⁾ . .	Diterpilen	Ameisensäure auf Limonen	212-215° 40 mm	0.9409
4. Berkenheim ⁴⁾	Diterpen aus Menthon	Menthon m. P_2O_5	320-325°	0.9535
5. Hell u. Stärke ⁵⁾	Dicinen	Wurmsamöl mit P_2O_5	328-333°	
6. Schmidt ⁶⁾ . .	Paracajeputen	Cajeputöl m. P_2O_5	310-316°	

Man erkennt hieraus, daß zwar Diterpene verschiedentlich gewonnen wurden, aber charakterisiert ist bisher überhaupt keines. Es gelang auf folgende Weise ein wohl charakterisiertes Anlagerungsprodukt des einen Diterpens, dem wir den Namen α -Camphoren geben, aus obigem Rohditerpen herzustellen.



Man löst obiges Rohditerpen in zwei Teilen Äther und leitet trockne Salzsäure ein. Nach der Sättigung läßt man ca. 12 Stunden stehen und gießt alsdann das Ganze in eine Schale. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein Krystallbrei, der abgesaugt wurde. Zur weiteren Reinigung dieses festen Produktes wurde es auf Tonteller gestrichen und wiederholt aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Hierbei ergab sich ein konstanter Schmelzpunkt von 129-131°.

0.1061 g Sbst.: 0.2228 g CO_2 , 0.0829 g H_2O .

$C_{20}H_{32}, 4\text{ HCl. Ber. C } 57.4, H 8.6.$

Gef. » 57.27, » 8.68.

Die Krystalle sind äußerst dünnfelig, haben rechteckigen Umriß und zeigen im parallel polarisierten Lichte Auslöschung parallel den Kanten. — Im konvergenten Licht sind trotz schärfster Vergrößerung die Achsen nicht scharf sichtbar.

Resultat: Krystallform: rhombisch oder monoklin. Auftretende Flächen: $c = (001)$ und wahrscheinlich noch: $a = (100)$, $b = (010)$.

Zwischen rhombischer und monokliner Krystallform konnte nicht entschieden werden, weil in konvergentem Licht keine bunten Farbenringe sichtbar und Goniometermessungen wegen der Kleinheit der Krystalle nicht möglich waren.

Um den reinen Kohlenwasserstoff aus diesem Tetrahydrochlorid zu regenerieren, wurden ca. 2.5 g zunächst mit Natriumacetat und Eisessig gekocht, alsdann das regenerierte Einwirkungsprodukt nochmals mit alkoholischem Kali behandelt. Es resultierte nunmehr

¹⁾ A. 87, 192. ²⁾ A. ch. 89, 19. ³⁾ A. ch. VI, 15, 174.

⁴⁾ B. 25, 692 [1892]. ⁵⁾ B. 17, 1971 [1884]. ⁶⁾ J. 1860, 481.

ein Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten: $Sdp_6 = 177-178^\circ$, $d_{20} = 0.8870$, $n_D = 1.50339$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$.

0.1014 g Sbst.: 0.3275 g CO_2 , 0.1094 g H_2O .
 $C 88.09$, $H 11.99$.

Die Molekularrefraktion wurde zu 90.6 gefunden, berechnet für $C_{20}H_{38} \mid \overline{4} 90.48$. Dieses regenerierte α -Camphoren ergab dasselbe Tetrahydrochlorid vom Schmp. 129-131 $^\circ$. Hieraus geht hervor, daß sich das α -Camphoren bereits als solches in obigem Rohditerpen befindet.

Octahydro- α -camphoren, $C_{20}H_{40}$.

Leider konnte nur bisher 1 g regeneriertes α -Camphoren mit Platin und Wasserstoff in der üblichen Weise reduziert werden. Es ergab sich nach der Reduktion ein Produkt mit folgenden Eigenschaften: $Sdp_9 = 174-176^\circ$, $d_{20} = 0.8526$, $n_D = 1.46470$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$.

Der stark veränderte Brechungsexponent ließ auf eine vollständige Reduktion schließen, wie auch die Analyse ergab:

0.1021 g Sbst.: 0.3175 g CO_2 , 0.1278 g H_2O .
 $C_{20}H_{40}$. Ber. C 85.71, H 14.28.
 $\{C_{20}H_{38}$. » » 86.31, » 13.67.
 Gef. » 84.81, » 14.01.

Die geringe Menge gestattete nicht, das Volumgewicht scharf zu nehmen. Wahrscheinlich wurde es noch etwas zu hoch gefunden; das theoretisch berechnete Volumgewicht ergibt ungefähr 0.843; immerhin ist aber sowohl aus den physikalischen Daten als auch aus der Analyse zu erkennen, daß wir es mit einem vollkommen hydrierten Produkt, also mit einem Octahydro- α -camphoren, zu tun haben.

β -Camphoren.

Vergleichen wir die physikalischen Daten, namentlich das Volumgewicht des Rohditerpens mit dem α -Camphoren, so ergibt sich, daß das Rohditerpen ein höheres Volumgewicht hat; es muß also noch ein zweites Diterpen vorhanden sein, dem wir den Namen β -Camphoren geben. Dieses β -Camphoren läßt sich aus den öligen Rückständen, die sich bei der Bereitung des α -Camphoren-tetrahydrochlorids ergeben, regenerieren, indem man diese öligen Rückstände mit alkoholischem Kali kocht. Hierbei ergab sich ein Diterpen mit folgenden Eigenschaften: $Sdp_7 = 170-180^\circ$, $d_{20} = 0.930$, $n_D = 1.518$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$. Die Molekularrefraktion berechnet sich hiernach zu 88.61, während für ein bicyclisches Diterpen mit drei doppelten Bindungen 88.77 berechnet wird. Dieses aus dem flüssigen Hydrochlorid regenerierte Diterpen ergab keine festen Anlagerungsprodukte mit Chlorwasserstoff, so daß α -Camphoren nicht mehr anwesend war.

Alle hochsiedenden Anteile des Campheröls sind mehr oder weniger blau gefärbt, jedoch ist der blaugefärbte Körper in sehr geringer Menge vorhanden, so daß bisher sich über seine Zusammensetzung nichts Näheres ermitteln ließ.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Fassen wir die Resultate zusammen, die bei vorliegender Untersuchung sich ergeben haben, so muß man sagen, daß die Zahl der Körper für eine Fraktion des Campheröls recht erheblich ist.

Gelang es doch, allein 5 Kohlenwasserstoffe nachzuweisen, von denen 3 als hier unbekannt anzusprechen sind. Das

Lim en,

das wir durch sein Trihydrochlorid identifizieren konnten, wurde zum ersten Male vollkommen hydriert.

Neben dem

Cadinen,

das sich durch sein HCl-Anlagerungsprodukt festlegen ließ, ist noch ein anderes bisher unbekanntes bicyclisches Sesquiterpen, das

Sesquicamphen,

vorhanden, von dem wir die Daten scharf feststellen konnten.

In weitaus größter Menge unter den verschiedenen Bestandteilen des blauen Campheröls findet sich ein Sesquiterpen-alkohol, $C_{15}H_{26}O$, das

Sesquicamphenol,

von dem bisher soviel zu sagen ist, daß er bicyclischer Natur ist und durch H_2O -Abspaltung in ein gleichfalls bicyclisches Sesquiterpen übergeht.

Am meisten wissenschaftlich interessant unter den erzielten Resultaten möchten wir das Auffinden zweier natürlich vorkommender Diterpene bezeichnen; solche waren bisher nur künstlich dargestellt, aber noch nie charakterisiert worden. Das eine monocyclische Diterpen, für das der Name

α -Camphoren

gewählt wurde, konnte näher charakterisiert werden durch sein HCl-Anlagerungsprodukt und den zu ihm gehörenden vollkommen gesättigten Kohlenwasserstoff.

Während das α -Camphoren monocyclisch ist, gehört das zweite Diterpen, das

β -Camphoren,

einem bicyclischen Systeme an.

Breslau, Technische Hochschule, Ende Februar 1913.