

191. F. W. Semmler und K. G. Jonas:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Synthese des Diterpens α -Camphoren, $C_{20}H_{32}$ und des Sesquiterpens Cycloisopren-myrcen, $C_{15}H_{24}$).

(Eingegangen am 28. April 1913.)

In einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ konnte nachgewiesen werden, daß in den hochsiedenden Anteilen des Campheröls sich verschiedene Diterpene befinden, von denen das eine durch sein Tetrahydrochlorid, $C_{20}H_{32}, 4HCl$, charakterisiert werden konnte; aus diesem Tetrahydrochlorid konnte der Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$, der α -Camphoren genannt wurde, in vollständiger Reinheit zurückgewonnen und seine physikalischen Daten bestimmt werden; nach der Regenerierung liefert er wiederum dasselbe Tetrahydrochlorid. Unzweifelhaft liegt demnach ein wohlcharakterisierter einheitlicher Körper vor. Aus der Molekularrefraktion ergab sich, daß vier doppelte Bindungen vorhanden sind, daß demnach das Molekül bei einer Bruttoformel von $C_{20}H_{32}$ nur einen Ring haben kann. In der Literatur sind wenige Diterpene bekannt, in den ätherischen Ölen selbst war dies das erste natürliche, das aufgefunden wurde. Es lag nun nahe, das α -Camphoren zu synthetisieren. Trotzdem die Aussichten zu einer derartigen Synthese in der Terpenchemie, besonders in der Sesquiterpen- und Diterpenchemie, recht schlechte waren, gelang es doch, eine Synthese des α -Camphorens vollständig durchzuführen²⁾.

Synthese des α -Camphorens.

Mehrere Wege standen offen, um zu einem Molekül $C_{20}H_{32}$ zu gelangen; allerdings mußte hierbei im Auge behalten werden, daß dies Molekül nur einen Ring und vier doppelte Bindungen enthalten durfte.

Man konnte direkt vom Isopren ausgehen, indem Hoffnung bestand, daß auf irgend eine Weise sich ein monocyclisches Derivat bildet, das alsdann zwei Isopren-Reste anlagert. Es sei hier vorausgeschickt, daß alle diese Versuche, von hieraus zum α -Camphoren zu gelangen, scheiterten. Ferner konnte versucht werden, von einem monocyclischen Terpen, vielleicht vom Limonen aus, durch Anlagerung von zwei Isoprenresten zum α -Camphoren zu kommen, aber auch hier war kein Erfolg beschieden. Schließlich wurde der Versuch gemacht, vom bicyclischen Terpen aus zunächst durch Erhitzen eine Aufspaltung und dann eine Kondensation herbeizuführen.

¹⁾ F. W. Semmler und Irene Rosenberg, B. 46, 768 [1913].

²⁾ Über die Ausführungen und recht umfangreichen Untersuchungen, die zu diesem Zwecke gemacht wurden, wird Hr. Jonas in seiner Inaugural-Dissertation, die demnächst erscheinen wird, Bericht erstatten. An dieser Stelle soll nur kurz als vorläufige Mitteilung über die wichtigsten Punkte referiert werden.

Zwar wurden sowohl bei einigen monocyclischen Terpenen, z. B. α - und β -Phellandren, ebenso bei einigen bicyclischen, z. B. Pinen und Nopinen, neben höheren Polymerisationsprodukten auch Diterpen-Fractionen erhalten, doch gelang es bis jetzt nicht, eines dieser Diterpene zu charakterisieren.

Bei den Versuchen, die mit Nopinen angestellt wurden, konnten aus der Diterpen-Fraktion durch Einwirkung von HCl Krystalle in ganz geringer Ausbeute erhalten werden, die den Schmelzpunkt des α -Camphoren-tetrahydrochlorids hatten und mit diesem keine Schmelzpunkts-Depression ergaben. Die sehr schlechte Ausbeute an Krystallen ließ vermuten, daß das ein festes Hydrochlorid gebende Diterpen nur aus einem anderen, dem angewandten Nopinen in geringer Menge beigemengten Terpen entstanden sein konnte. Dieses Terpen ist, wie wir sehen werden, Myrcen.

Nämlich erst die Überlegung, daß vielleicht das Myrcen oder das Ocimen, zwei aliphatische Terpene, mit deren Konstitutionsaufklärung sich der eine von uns und Enklaar beschäftigten, entweder durch Kondensation mit sich selbst oder mit Isopren schließlich bei höherer Temperatur ein Molekül $C_{20}H_{32}$ liefern konnte, das sich als identisch mit dem α -Camphoren erwies, führte zum Ziele.

Es sei vorausgeschickt, daß schon früher wiederholt der Versuch gemacht wurde, von den Terpenen aus zu Diterpenen resp. anderen Kondensationsprodukten zu kommen; aber es ist bisher niemandem gelungen, wohlcharakterisierte Derivate zu erhalten, aus denen durch Regenerierung einheitliche Produkte gewonnen werden konnten. Harries¹⁾ hat bei seinen Untersuchungen über den Kautschuk auch das Myrcen mehrere Male in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen und festgestellt, daß es sich zu einem Dimyrcen, $C_{20}H_{32}$, kondensieren läßt, das mit salpetriger Säure ein festes Anlagerungsprodukt gibt, das er seinerseits für identisch oder doch als nahe verwandt mit den analogen Produkten aus dem Kautschuk ansieht; weitere Angaben werden nicht gemacht. Auch Enklaar²⁾ hat sich nach dieser Richtung hin mit der Kondensation von Myrcen und Ocimen beschäftigt; auch er erhielt Kondensationsprodukte, wo sichtlich zwei Moleküle Myrcen an einander getreten sind, aber nähere Angaben erfolgten ebenfalls nicht.

Die eigenen Untersuchungen ergaben nunmehr Folgendes: Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen erwies sich nachstehendes Verfahren als am meisten geeignet.

Myrcen³⁾ wurde im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 250–260° erhitzt und der Inhalt der Bombe der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen; es ergaben sich folgende Fractionen:

¹⁾ B. 35, 3264 [1902].

²⁾ Inaug.-Diss. 1905, Utrecht.

³⁾ Das Myrcen, sowie Nopinen, Sabinen, kurzum alle in den Kreis unserer Untersuchungen gezogenen Terpene, wurden uns in überaus liebenswürdiger Weise von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt, und wir unterlassen es nicht, auch an dieser Stelle genannter Firma unseren verbindlichsten Dank hierfür auszusprechen.

Fraktion I: $\text{Sdp}_{760} = 51-54^\circ$ (20 %);

» II: $\text{Sdp}_{760} = 175-195^\circ$ (50 %), $n_D = 1.50152$, -1° ,
 $d_{17} = 0.8831$;

» III: Rückstand (30 %, zähe gelbliche Masse).

Analyse von Fraktion II: 0.0851 g Subst.: 0.2751 g CO_2 , 0.0910 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 88.16, » 11.96.

Die II. Fraktion von $175-195^\circ$ hat zweifellos schon Harries bei seinen Versuchen in Händen gehabt; sie wurde von ihm als Dimyrcen bezeichnet. Da aber wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Diterpenen vorliegt, so versuchten wir durch Einwirkung der verschiedensten Reagenzien ein festes Reaktionsprodukt zu erhalten. Nach vieler Mühe gelang es, in der Anwendung von trockenem Halogenwasserstoff ein Mittel zu finden, um aus dem Gemenge der Fraktion II ein festes Halogenwasserstoff-Anlagerungsprodukt zu erhalten.

20 g von der Fraktion II wurden in absolutem Äther gelöst und unter starker Kühlung trocknes HCl -Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Als bald begann die Ausscheidung von Krystallen, die nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Nach dem Abpressen auf dem Tonteller wurden die Krystalle aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und ihr Schmelzpunkt zu $129-130^\circ$ ermittelt. (Ausbeute 9 g.)

0.1362 g Subst.: 0.2859 g CO_2 , 0.1090 g H_2O .

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

Gef. » 57.25, » 8.75.

Der kombinierte Schmelzpunkt mit dem aus dem blauen Campheröl erhaltenen α -Camphoren-tetrahydrochlorid ergab keine Depression, wodurch die Identität unseres Tetrahydrochlorids mit diesem erwiesen ist.

Regenerierung des α -Camphorens.

Durch einstündiges Kochen dieses Tetrahydrochlorids mit Natriumacetat und Eisessig und nachherigem Behandeln des Reaktionsproduktes mit alkoholischem Kali gelingt es, den Kohlenwasserstoff zu regenerieren; es destillierte ein Kohlenwasserstoff mit folgenden Daten: $\text{Sdp}_{760} = 178-180^\circ$, $n_D = 1.50199$, $\alpha_D \pm 0$, $d_{18} = 0.8844$; Mol.-Ref. Gef. 90.64. Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ 90.484. Diese Daten stimmen sehr gut mit denen des natürlich vorkommenden α -Camphorens überein.

Aus diesem regenerierten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$ läßt sich durch Einwirkung von trockner HCl wiederum das Tetrahydrochlorid vom Schmp. $129-130^\circ$ erhalten. Es unterliegt keinem

Zweifel, daß wir demnach in dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ erstens einmal einen reinen Körper vor uns haben und zweitens, daß er identisch ist mit dem α -Camphoren. Aus der Mutterlauge von dem festen Tetrahydrochlorid wurden durch Kochen mit Natriumacetat und Eisessig und Behandeln mit alkoholischer Kalilauge andere Diterpene gewonnen, die aber nicht mit dem α -Camphoren identisch sind, vielmehr ihren Daten nach eher als bicyclische Diterpene anzusprechen sind. ($Sdp_9 = 175-185^\circ$, $n_D = 1.50433$, ± 0 , $d_{20} = 0.8975$.)

Aus diesem Grunde muß der Name α -Camphoren aufrecht erhalten bleiben, da der Name Dimyrcen ein Kollektivausdruck für die sämtlichen bei der Kondensation des Myrcens entstehenden Polymerisierungsprodukte von der Formel $C_{20}H_{32}$ ist.

Da sich nun das Myrcen aus dem Linalool mit Leichtigkeit gewinnen läßt, da ferner das Linalool aus dem Geraniol durch Isomerisation dargestellt werden kann und da schließlich das Geraniol durch Totalsynthese zu gewinnen ist, so kann auch das α -Camphoren als erstes wohlcharakterisiertes Diterpen vollkommen durch Synthese aufgebaut werden.

Synthese des Cyclo-Isopren-myrcens, $C_{15}H_{24}$.

Da nach der Konstitutionsaufklärung des Myrcens durch den einen von uns zweifellos festgestellt ist, daß das Myrcen ein Butadien ist, da andererseits das Isopren ebenfalls ein Methylbutadien darstellt, so liegt es nahe zu versuchen, ob nicht auch ein Molekül Isopren mit einem Molekül Myrcen genau so reagiert, wie ein Molekül Myrcen mit einem Molekül Myrcen, mit anderen Worten, ob es nicht gelingt, im ersteren Falle ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ aus Isopren C_5H_8 + Myrcen $C_{10}H_{16}$ zu gewinnen, während, wie oben erwiesen wurde, durch Zusammenschluß von zwei Molekülen Myrcen, $C_{10}H_{16}$ + $C_{10}H_{16}$, das Diterpen $C_{20}H_{32}$ α -Camphoren entsteht; der Versuch hat diese Überlegung bestätigt. 20 g Myrcen wurden mit 10 g Isopren $3\frac{1}{2}$ Stunden im Einschmelzrohr auf 225° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde zunächst der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Am Wasserbade destillierte das nicht in Reaktion getretene Isopren über; dann wurde im Vakuum fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

- Fraktion I: $Sdp_8 = 52-65^\circ$ (20%);
 » II: $Sdp_8 = 120-150^\circ$ (20%);
 » III: $Sdp_8 = 175-195^\circ$ (30%), $n_D = 1.5034$, $\alpha_D \pm 0$,
 $d_{20} = 0.8890$;
 » IV: Rückstand (30%).

Sowohl in diesem Falle als auch oben wurde ein Rückstand von zäher Konsistenz, der aus höheren Polymerisierungsprodukten bestand, die nicht näher untersucht wurden, erhalten.

Fraktion I bestand z. T. aus Dipenten, das durch das Dihydrochlorid vom Schmp. 50° nachgewiesen wurde, das mit Dipentendihydrochlorid keine Schmelzpunktsdepression ergab. Dieses Dipenten entsteht teilweise durch Zusammentritt zweier Moleküle Isopren, wie Wallach¹⁾ und Harries²⁾ nachgewiesen haben, z. T. ist es aber durch Isomerisation des Myrcens entstanden, da das Myrcen für sich im Einschmelzrohr erhitzt ebenfalls in Dipenten übergeht.

Fraktion II wurde nochmals fraktioniert und die Anteile von $125\text{---}135^{\circ}$ für sich aufgefangen; es wurden folgende Daten ermittelt: Sdp._s. = $125\text{---}135^{\circ}$, $n = 1.49166$, $\alpha_D = 0$, $d_{18} = 0.8685$. Mol.-Ref. Gef. 68.10. Ber. für $C_{15}H_{24}$ 67.86.

0.1147 g Subst.: 0.3650 g CO_2 , 0.1203 g H_2O .

$C_{15}H_{24}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.94, » 11.89.

Wird in die ätherische Lösung dieser Fraktion trocknes Salzsäuregas unter guter Kühlung eingeleitet, so scheiden sich nach mehrtägigem Stehen Krystalle ab, die nach dem Absaugen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde der Schmp. 83° (unkorr.) gefunden.

0.1015 g Subst.: 0.0774 g H_2O , 0.2146 g CO_2 .

$C_{15}H_{24}$, 3HCl. Ber. C 57.4, H 8.6.

Gef. » 57.63, » 8.47.

In bekannter Weise ließ sich aus diesem Trihydrochlorid HCl abspalten. Der hierbei erhaltene Kohlenwasserstoff gab beim Behandeln mit HCl wieder das Trihydrochlorid. Den Daten nach steht es fest, daß wir es mit einem Sesquiterpen zu tun haben, das in nahen Beziehungen zum Limen steht, das also monocyclisch ist und drei doppelte Bindungen enthält. Der Schmelzpunkt des Limen-trihydrochlorids liegt bei $79\text{---}80^{\circ}$; hier könnte event. eine Identität vorliegen; der kombinierte Schmelzpunkt ergab aber eine Depression von 12° , so daß wir nicht anstehen, das Cyclo-Isopren-myrcen als ein neues Sesquiterpen anzusprechen. Die endgültige Entscheidung darüber werden erst weitere Untersuchungen ergeben. Jedenfalls steht soviel fest, daß in obiger Synthese des Cyclo-Isopren-myrcens die erste Totalsynthese eines monocyclischen Sesquiterpens, das sich regenerieren läßt, vorliegt, da sowohl Isopren als auch Myrcen sich synthetisieren lassen.

¹⁾ A. 227, 295 [1885]

²⁾ B. 35, 3265 [1902].

Der Übergang des Myrcens in α -Camphoren durch Erhitzen im Einschmelzrohr ist ein vorzügliches Reagens zum Nachweis von Myrcen, besonders in kleineren Mengen. An anderer Stelle wird nachgewiesen werden, daß es uns durch diese Methode gelungen ist, diesen Kohlenwasserstoff in den Fraktionen verschiedener ätherischer Öle vom Sdp.₇₆₀ 160—175° nachzuweisen.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Diterpen α -Camphoren $C_{20}H_{32}$ läßt sich durch Totalsynthese aufbauen, indem zunächst das Myrcen durch Synthese gewonnen werden kann, alsdann durch Aneinanderlagerung von zwei Molekülen Myrcen das α -Camphoren entsteht.

2. Das Sesquiterpen Cyclo-Isopren-myrcen $C_{15}H_{24}$ läßt sich ebenfalls durch Totalsynthese aus dem Isopren und Myrcen erhalten.

3. Das Sesquiterpen Cyclo-Isoprenmyrcen liefert das feste Salzsäure-Anlagerungsprodukt $C_{15}H_{24} \cdot 3HCl$ vom Schmp. 83° (unkorr.).

Weitere Synthesen auf dem Gebiete der Sesquiterpene und Diterpene sind im Gange. Wir behalten uns weitere Untersuchungen vor.

Breslau, Technische Hochschule, Ende April 1913.

192. E. Ebler und W. Bender: Über die Reinigung und Anreicherung von rohen Radium-Barium-chloriden durch »fraktionierte Fällung« mit Chlorwasserstoff.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 24. April 1913.)

Für das Gelingen der bis jetzt bekannten Trennungsmethoden des Radiums vom Barium, die der Natur der Sache nach alle Fraktionierungsmethoden sind, ist ein reines Radium-Barium-Salzgemisch als Ausgangsmaterial notwendige Vorbedingung. Aus diesem Grunde spielt die Reinigung roher aktiver Bariumsalze auch in der Technologie der radioaktiven Erze eine Rolle. Die Reinigung der Rohsalze, die neben anderen Verunreinigungen in erster Linie Eisen, Kalk und Blei enthalten, geschieht meistens in der Weise, daß man die wäßrigen Lösungen der Rohsalze mit Schwefelsäure fällt, die Sulfate abfiltriert, auswäscht, mit Soda in Carbonate überführt, diese nach dem Auswaschen in Salzsäure auflöst, die Chloridlösung abermals mit Schwefelsäure behandelt und diese Operationen so oft wiederholt, bis reines Radium-Barium-Salz vorliegt. Abgesehen davon, daß bei jeder einzelnen Fällung etwa 1 % der Radiummenge in den Filtraten verloren geht, ist dieses Verfahren umständlich, weil es bezüglich der