

Sulfat bilden, das Sulfat der positiveren Erde im Gemisch aber wird unverändert bleiben.

Beim Scandium wird die Trennung am wenigsten Schwierigkeiten machen, da zwischen ihm und dem benachbarten Samarium etwa 40° Temperaturabstand sind.

Darmstadt und Ludwigshafen.

215. M. Kerschbaum:

Über den aliphatischen Sesquiterpen-Alkohol Farnesol.

[Aus dem Chem. Laborat. der Firma Haarmann & Reimer zu Holzminden.]

(Eingegangen am 13. Mai 1913.)

Das Farnesol wurde bekannt durch ein Patent¹⁾ der Firma Haarmann & Reimer-Holzminden vom Jahre 1902, in welchem festgestellt wurde, daß es hauptsächlich im Moschuskörneröl und in geringerer Menge auch im Lindenblütenöl und in den Blütenölen verschiedener Akazienarten (*Acacia Farnesiana*, *Robinia pseudacacia*) vorkommt. Bald darauf fanden v. Soden und Treff²⁾ im Rosenöl einen Sesquiterpenalkohol, welchen die beiden Autoren mit großer Wahrscheinlichkeit für identisch mit Farnesol halten.

Inzwischen hat es sich im Verlaufe unserer weiteren Untersuchungen von natürlichen Blütenriechstoffen herausgestellt, daß das Farnesol in der Natur ungemein verbreitet ist, ja, man kann behaupten, daß es nicht viele zusammengesetzte Blütenöle gibt, in welchen Farnesol nicht enthalten ist; besonders in Blütenölen, in welchen die aliphatischen Terpenalkohole (Linalool, Geraniol usw.) vorkommen, wird es als Homologes dieser Terpenalkohole selten fehlen. Sein überaus häufiges Vorkommen in den Blütenölen berechtigt zu einem etwas näheren Eingehen auf seine Funktionen als Geruchsträger.

Die geruchlichen Eigenschaften des Farnesols sind sehr eigenartig; reines Farnesol scheint fast geruchlos zu sein, läßt man jedoch einen Glasstab mit einer sehr verdünnten Lösung des Alkohols an der Luft liegen, so ist nach einiger Zeit ein intensiv süßer an Maiglöckchen erinnernder Geruch wahrzunehmen, der viele Tage anhält; der Gedanke lag nahe, diese auffallende Entwicklung des Geruchs auf eine oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffes zurückzuführen, doch unterstützten die in dieser Richtung angestellten Versuche diese Annahme nicht; es ist wohl anzunehmen, daß es sich auch in diesem Falle nur um die vielen Riechstoffen gemeinsame Eigenschaft handelt, erst in großer Verdünnung mit Luft ihre Geruchseigenschaften zu entwickeln bzw. angenehm auf die Geruchsnerven zu wirken.

¹⁾ D. R.-P. 149 603; C. 1904, I, 975.

²⁾ B. 37, 1094 [1904].

Danach ist das Farnesol in den natürlichen Blütenölen nicht nur ein Fixierungsmittel für die leichter flüchtigen Bestandteile infolge seiner Schwerflüchtigkeit, sondern der Duft vieler Blüten verdankt ihm seine köstliche Süße; das beste Beispiel für die Riechstoff-Eigenschaften des Farnesols bietet uns der zarte süße Geruch der Lindenblüten, welcher in der Hauptsache der Anwesenheit dieses Sesquiterpenalkohols zuzuschreiben ist. In den Händen des Parfümeurs ist das Farnesol allerdings ein widerspenstiges Objekt: es gelingt mit seiner Hilfe nicht, bei der Herstellung von Extraits die Effekte zu erzielen, welche die Natur in den Blüten hervorbringt. Der Grund mag wohl darin liegen, daß die Blüte ihre Düfte in unendlicher Verdünnung hinaussendet, während der Parfümeur, dem Verlangen des Publikums folgend, die Riechstoffe in bedeutend konzentrierteren Mischungen wirken läßt.

Zur Darstellung des Farnesols sind die kostspieligen und schwer beschaffbaren Blütenöle, in welchen es enthalten ist, wie z. B. die Blütenöle aus Maiblumen, Syringen, Akazien, Lindenblüten, Reseda usw., nicht geeignet; man wird vorerst immer auf die Moschuskörner (*Hibiscus Abelmoschus L.*) zurückgreifen müssen. Diese enthalten ungefähr 0.12% Farnesol. Das aus den gemahlenen Körnern erhaltene Ätherextrakt besteht in der Hauptsache neben Farnesol aus Fettsäuren und Fettsäureestern, welche mittels Alkali verseift werden. Aus der Verseifungslauge wird durch öfteres Ausäthern ein Rohöl erhalten, aus welchem mit der bekannten Phthalester-Methode das Farnesol isoliert werden kann. Dieses enthält noch einige Prozente Decylalkohol und wird durch fraktionierte Destillation davon befreit.

Das so erhaltene Farnesol ist ein farbloses ziemlich dünnflüssiges Öl, welches einigermaßen beständig gegen Alkalien und Säuren ist und sich in verschlossener Flasche jahrelang unverändert hält. Der Alkohol entfärbt Permanganatlösung sofort und addiert Brom, ist also ungesättigt.

$Sdp_{10mm} = 160^\circ$, $d_{18^\circ} = 0.885$, $n_D = 1.48809$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

$C_{15}H_{26}O$. Ber. Mol.-Ref. 71.48. Gef. 72.27.

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.08, H 11.71.

Gef. • 80.50, • 11.85.

Bisher ist es nicht gelungen, ein festes Derivat (Urethan usw.) des Farnesols zu erhalten, jedoch ist der Nachweis desselben mit Hilfe des unten beschriebenen Farnesal-semicarbazons, Schmp. 133—135°, leicht zu führen.

Das Farnesol-acetat kann in üblicher Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten werden, es ist ein fast geruchloses Öl vom Sdp_{10mm} 169—170°.

Farnesen. Beim Erhitzen des Farnesols mit Monokaliumsulfat auf 160—170° spaltet es Wasser ab, und man erhält ein Sesquiterpen in einer Ausbeute von 50—60%. Nach mehrmaligem Sieden über

Natrium stellt sich das Farnesen als farbloses dünnflüssiges Öl dar vom Sdp._{12mm} = 129–132°, $d_{18}^{\circ} = 0.877$, $n_D^{\circ} = 1.49951$, $\alpha_D^{\circ} = \pm 0^{\circ}$.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.23, H 11.76.

Gef. » 88.21, » 11.53.

Versuche, den ungesättigten Kohlenwasserstoff nach dem Bertram-schen Verfahren mit Eisessig und Schwefelsäure zu hydratisieren, ver-liefen resultatlos.

Farnesal. Dieser Aldehyd wird in einer Ausbeute von 40—50 % durch Oxydation des Farnesols mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Nach dem Reinigen über die feste Bisulfitverbindung und durch Sieden erhält man ihn als farbloses Öl von schwachem Geruch.

$$Sdp_{14mm} = 172 - 174^\circ, d_{180} = 0.893, n_D = 1.49951, \alpha_p = \pm 0^\circ.$$

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.82, H 10.90.

Gef. » 81.92, » 10.85.

Der Aldehyd reduziert alkalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels.

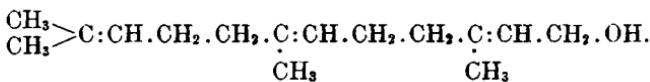
Das Semicarbazon krystallisiert aus Essigäther in schönen Blättchen, welche sich wegen ihrer eigentümlichen weichen Konsistenz kaum pulverisieren lassen, sondern sich zusammenballen. Schmp. 133—135° bei vorhergehender geringer Erweichung.

$C_{16}H_{37}N_3O$. Ber. C 69.31, H 10.07.

Gef. » 69.17, » 9.7.

Das Semicarbazon läßt sich mit Säuren schlecht spalten analog dem Citral- und anderen Aldehyd-semicarbazonen.

Konstitution. Wie unten dargetan wird, haben wir es in dem Farnesol mit einem primären olefinischen Sesquiterpenalkohol mit 3 Doppelbindungen zu tun, welcher sich vom Geraniol ableiten läßt:



Die vielen Versuche, welche angestellt wurden, um durch vorsichtige Aboxydation des Farnesols mit Permanganatlösung Abbauprodukte zu erhalten, verliefen wenig befriedigend; außer Aceton, welches durch sein *p*-Brom-phenylhydrazon, Schmp. 96—97°, charakterisiert wurde, konnten keine Spaltungsprodukte, welche einen Rückschluß auf die Konstitution zuließen, gefaßt werden. Die schöne Harriessche Ozonmethode zur Ortsbestimmung von Doppelbindungen war zur Zeit der Bearbeitung des Farnesols (1901) noch nicht bekannt, doch gelang es auf anderem Wege, Aufklärung zu schaffen.

Um die primäre Natur des Alkohols einwandsfrei festzustellen, wurde über das Farnesal-oxim und das entsprechende Nitril die

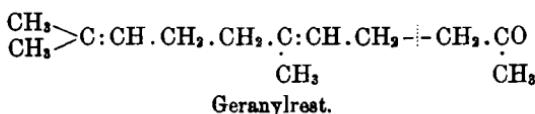
Farnesensäure dargestellt, wobei auf die Reindarstellung der beiden Zwischenprodukte verzichtet wurde. Bei der Verseifung des Farnesennitrils mit alkoholischer Natronlösung entstand neben Farnesensäure (Sdp.16mm 202–206°) und Essigsäure zu ungefähr 50% ein Keton, welches als ein Dihydro-pseudojonon, $C_{12}H_{20}O$, erkannt wurde. Das Keton lieferte leicht ein Semicarbazone, welches aus Benzin-Essigäther in Blättchen vom Schmp. 95–96° krystallisierte.



Gef. » 66.96, • 10.07.

Wir können somit hier einen Analogiefall zu dem Verhalten des Geraniumnitrils¹⁾ bei der Verseifung konstatieren; wie in letzterem Falle durch Anlagerung von Wasser an die der Nitrilgruppe benachbarte Doppelbindung und durch Spaltung Methyl-heptenon und Essigsäure entstehen, so in diesem Falle Dihydro-pseudojonon und Essigsäure. Die Konstitution des Farnesols war gegeben, nachdem es gelang, das bei der Verseifung erhaltenen Keton mit dem unten beschriebenen synthetischen Dihydro-pseudojonon zu identifizieren.

Dibydro-pseudojonon²). Von meinem Kollegen H. Tigges war kurz zuvor durch Zusammenbringen von Geranylchlorid³ (dargestellt aus Geraniol und Phosphortrichlorid in Benzol-Lösung unter Eiskühlung) mit Natrium-acetessigester und durch Keton-spaltung des erhaltenen Geranyl-acetessigesters mit Natronlauge ein Dibydro-pseudojonon synthetisiert worden, welchem nach seinem Aufbau nur folgende Formel zukommen kann:



Tigges hat für dieses Dihydro-pseudojonon folgende Daten gefunden:

$$Sdp_{18\text{ mm}} = 141 - 143^\circ, d_{200} = 0.871, n_D = 1.46306.$$

$C_{13}H_{22}O\overline{2}$. Ber. Mol.-Ref. 61.34. Gef. 61.38.

$C_{13}H_{22}O$. Ber. C 80.32, H 11.44.

Gef. » 80.29, » 11.55.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Essigäther-Ligroin in Blättchen vom Schmp. 95—96°.

$C_{14}H_{25}N_3O$. Ber. C 66.83, H 10.04, N 16.76.

Gef. ▷ 66.95, ▷ 10.14, ▷ 16.58.

¹⁾ Tiemann, B. 31, 824 [1898].

²⁾ Justin Dupont und L. Labaune, C. 1911, II, 138. Diese Autoren haben anscheinend dasselbe Dihydro-pseudoionon erhalten.

³⁾ B. 29, 921 [1896].

Die völlige Identität dieses synthetischen Dihydro-pseudojonons mit dem durch Spaltung der Farnesensäure erhaltenen Keton wurde durch den korrekten Schmelzpunkt eines Gemisches der beiden Semi-carbzone erwiesen.

Die physikalischen Eigenschaften des Farnesols besonders das niedere spezifische Gewicht und die Molekularrefraktion bestätigen die Ergebnisse des Abbaus, daß es sich um einen olefinischen Sesquiterpen-alkohol mit 3 Doppelbindungen der oben dargestellten Konstitution handelt.

Hr. R. Haarmann hat sich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrat Harries der Mühe unterzogen, durch Abbau des Farnesols mittels Ozon obige Konstitutionsformel zu kontrollieren, und er konnte sie, wie aus der folgenden Abhandlung ersichtlich ist, bestätigen.

Die Synthese der Farnesensäure und auch des Farnesols schien keine Schwierigkeiten zu bereiten, da in dem synthetischen Dihydro-pseudojonon ein ideales Ausgangsmaterial vorlag. In der Tat wurde auch leicht nach der bekannten Methode von Grignard durch Einwirkung von Magnesium-Brom-essigester auf Dihydro-pseudojonon ein Oxy-dihydrofarnesensäureester erhalten, welcher bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160—165° Wasser abspaltete und zu dem Farnesensäure-methylester vom Sdp.10mm 177—185° führte.

Die durch Verseifen dieses Esters erhaltene synthetische Farnesensäure siedete unter 14 mm bei 200—203°, dem Siedepunkte der aus Farnesol erhaltenen Säure; eine weitere Identifizierung gelang nicht, da keine festen Derivate (Amid) erhalten werden konnten.

Die Reduktion des Farnesensäureesters mittels Natrium und absolutem Alkohol nach dem Verfahren von Bouveault-Blanc¹⁾ sollte zu dem Farnesol führen. In der Tat wurde auch aus dem Reduktionsprodukte mit der Phthalester-Methode in guter Ausbeute ein Alkohol erhalten, welcher sich jedoch bei näherer Untersuchung als ein Gemisch herausstellte von Dihydro-pseudojonol (entstanden durch Abspaltung des Acetylrestes unter dem Einfluß des Alkalis und Reduktion des gebildeten Dihydro-pseudojonons), Dihydro-farnesol und sehr wahrscheinlich auch von Farnesol.

Die nach wiederholter Fraktionierung herausgearbeitete Fraktion Sdp.11mm 163—167° mit den Daten $d_{17} = 0.876$, $n_D = 1.47888$ zeigte alle, besonders auch die geruchlichen Eigenschaften des Farnesols, die Analyse ließ aber erkennen, daß immer noch ein Gemisch mit hydriertem Farnesol vorlag.

¹⁾ D. R.-P. 164294.

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.08, H 11.71.
 $C_{15}H_{28}O$. " " 80.35, " 12.5.
 Gef. " 79.6, " 12.3.

Auch durch Oxydation dieses synthetischen Farnesols zum Farnesal und durch Trennung der Semicarbazone konnte der exakte Farnesol-Nachweis nicht erbracht werden, da das erhaltene Semicarbazongemisch nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

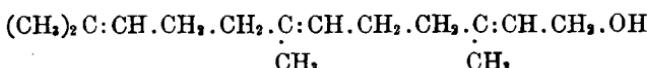
Holzminden, April 1913.

**216. C. Harries und Reinhold Haarmann:
Zur Kenntnis des Farnesols.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Mai 1913.)

In der vorhergehenden Abhandlung hat Hr. Dr. Kerschbaum, Holzminden, als Konstitutionsformel für das Farnesol diejenige eines aliphatischen Terpenalkohols,



aufgestellt.

Da indessen die von ihm vorgenommenen Umwandlungen des Farnesols eine Veränderung der Lage der Doppelbindungen nicht völlig ausschlossen, erschien es wünschenswert, die Konstitution mit Hilfe der Abbaumethode mittels Ozon nachzuprüfen. Wir möchten aber gleich vorwegnehmen, daß auch die letztere einwandsfrei zu denselben Resultaten führte, wie sie Kerschbaum gewonnen hat.

Das Farnesol, welches wir der Freundlichkeit der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden, verdanken, liefert je nach dem Lösungsmittel, in welchem es ozonisiert wird, zweierlei Ozonide. Aus Hexanlösung scheidet sich ein dickes Öl ab, welches sich als fast reines Diozonid erwies. Nimmt man dieses in Chloroform auf und ozonisiert weiter, so gelingt es, auch die dritte Doppelbindung abzusättigen und man erhält das Triozonid.

Ersteres wurde nicht weiter untersucht, dagegen letzteres der Spaltung und einer eingehenden analytischen Prüfung unterworfen.

Entsprechend früheren Erfahrungen und unter Zugrundelegung der Formel von Kerschbaum sollte das Farnesol-triozonid bei der Zer-