

$C_{15}H_{26}O$. 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.

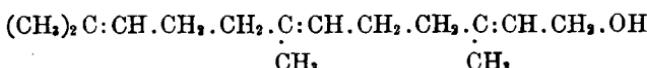
Holzminden, April 1913.

**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.

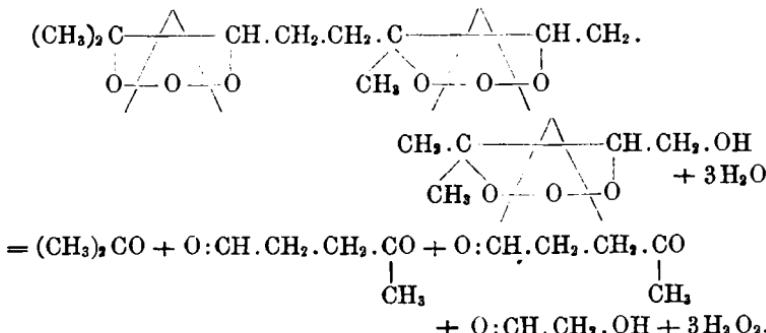
Da indessen die von ihm vorgenommenen Umwandlungen des Farnesols eine Veränderung der Lage der Doppelbindungen nicht völlig ausschlossen, erschien es wünschenswert, die Konstitution mit Hilfe der Abbaumethode mittels Ozon nachzuprüfen. Wir möchten aber gleich vorwegnehmen, daß auch die letztere einwandsfrei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

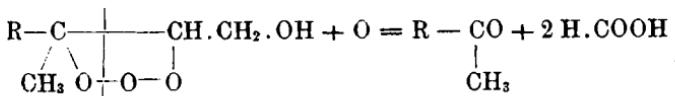
Ersteres wurde nicht weiter untersucht, dagegen letzteres der Spaltung und einer eingehenden analytischen Prüfung unterworfen.

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

legung mit Wasser Aceton, Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure und Glykolaldehyd bzw. dessen Umwandlungsprodukte liefern:



Neben Aceton wurde in der Tat Lävulinaldehyd und Lävulinsäure aufgefunden. Die Menge der beiden Produkte zusammen lieferte zwar nicht die von der Theorie für zwei Moleküle Lävulinsäure berechneten Werte, jedenfalls aber bedeutend mehr Lävulinsäure, als einem Molekül davon entspricht. Der Glykolaldehyd ließ sich dagegen nicht nachweisen, statt dessen entstanden Ameisensäure und etwas Essigsäure. Die Bildung der Ameisensäure erklären wir nach der Peroxydumlagerung aus dem Glykolaldehyd nach folgendem Schema:



Zu erwähnen ist noch, daß wir auch das Farnesen, den vierfach ungesättigten, dem Farnesol zugehörigen Kohlenwasserstoff ozonisiert haben, wobei wir ganz glatt ein Tetraozonid, $C_{15}H_{24}O_{12}$, erhielten, welches in Anbetracht der vielen Ozonidgruppen merkwürdig beständig war.

Experimentelles.

Das Farnesol wurde über die Phthalestersäure¹⁾ nochmals gereinigt und hatte dann den Sdp. 157—162° bei 10 mm.

Die Ozonisierung wurde mit gewaschenem 5-6-prozentigem Ozon ausgeführt und zwar in Hexanlösung. Das Ozonid fiel als gallertartige Masse aus und gab eine Ausbeute von ca. 83 %.

0.1348 g Sbst.: 0.2748 g CO_2 , 0.0979 g H_2O .

C₁₅H₂₆O₁₀. Ber. C 49.15, H 7.16.

$C_{15}H_{26}O_6$. Ber. 3 15.15, II 11.61.

Gef. » 55.60 » 8.12

¹⁾ B. 29, 901 [1896].

Danach war also ein Diozonid entstanden.

Zur vollständigen Absättigung wurde das Ozonid nun wieder in trocknem Chloroform gelöst und unter denselben Bedingungen wie oben weiter ozonisiert. Diesmal trat keine Abscheidung ein. Nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuum bei 20° blieb ein zäher Gallert zurück — die Ausbeute betrug ca. 85 %.

Nach zweimaligem Umfällen aus Essigsäure mit Petroläther und Trocknen im Vakuum lieferte es folgende Analysenwerte:

0.1936 g Sbst.: 0.3496 g CO₂, 0.1244 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₁₀. Ber. C 49.15, H 7.16.

Gef. » 49.25, » 7.19.

Die dritte Doppelbindung war also jetzt ebenfalls mit Ozon abgesättigt.

Das Ozonid gab mit Wasser gekocht folgende Reaktionen:

1. auf Wasserstoffsuperoxyd (mit Chromsäure und Äther, Blaufärbung des Äthers),

2. auf die Gruppe C.CO.C.C.CHO (Pyrrol-Probe),

3. auf Aldehyde (Reduktion von Fehlingscher Lösung).

Das gereinigte Ozonid wurde zur Spaltung mit Wasser versetzt und zwar je 100 g Wasser auf 1/20 Grammolekül Ozonid. Nach 3/4—1-stündigem Kochen war es gespalten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Um auch die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte zu erhalten, wurde der auf dem hierzu verwendeten Kolben befestigte Wasserkühler mit einem mit Äther und fester Kohlensäure gekühlten Gefäß durch ein Rohr verbunden. Ebenso wurden später bei der Destillation der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit zwei Gefäße vorgelegt, deren erstes mit Salz und Eis und deren zweites mit Äther und Kohlensäure gekühlt wurde.

Es wurden zwei Spaltungen durchgeführt. Bei der ersten wurden 15.95 g, bei der zweiten 10.30 g Ozonid angewandt.

In der mit Äther und Kohlensäure gekühlten Vorlage waren einige Tropfen einer leichtbeweglichen, farblosen Flüssigkeit vorhanden, die mit essigsaurer *p*-Nitro-phenylhydrazin versetzt, einen roten Körper ausschieden, der nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmp. 120° zeigte. Nach Bamberger¹⁾ liegt der Schmelzpunkt des Aceton-*p*-nitrophenylhydrazons bei 148—148.5°. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes ist durch Beimengung von Lävulinaldehyd-nitrophenylhydrazon zu erklären.

Aus der ersten Spaltung resultierte ein wäßriges Destillat, das sauer reagierte. Um die darin enthaltenen Säuren zu gewinnen, wurde es mit Calciumcarbonat neutralisiert und eingedampft, wobei als Rück-

¹⁾ B. 26, 1306 [1893].

stand eine feste, weiße, krystallinische Masse gewonnen wurde. Das Gemenge der Calciumsalze (ca. 4 g) zeigte starke Reaktion auf Ameisensäure (Reduktion von Silberlösung und schwache Reaktion auf Essigsäure, Kakodylprobe) an.

Die Calciumsalze wurden zur weiteren Verarbeitung wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und die Säuren mit Wasserdampf übergetrieben.

Die Gesamtmenge der Säuren entsprach 518.70 ccm H_2O -Natronlauge = 2.075 g Natronlauge.

Die Ameisensäure wurde dann durch Kochen mit Quecksilberoxyd zerstört und die Lösung wieder titriert. Die Essigsäure brauchte 28.2 ccm H_2O -Natronlauge = 0.113 g Natronlauge, diese entsprechen 0.1695 g Essigsäure. Der Ameisensäure entsprechen dann $2.075 - 0.113 = 1.962$ g Natronlauge = 2.257 g Ameisensäure. Theoretisch müßten 4.01 g Ameisensäure entstehen. Die gefundenen Werte für die beiden Säuren entsprechen 3.413 g Calciumsalzen oder ca. 86 %.

Das von den Calciumsalzen im Vakuum abgedampfte wäßrige Destillat wurde beide Male mit essigsaurem Phenylhydrazin und etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es fiel das Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin aus, das, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 197° nach Harries¹⁾ zeigte und quantitativ bestimmt wurde.

Die Destillation des ölichen Rückstandes ergab folgende Fraktionen:

I. Spaltung.

1.	30—50° 10 mm	1.15 g	Lävulin-
2.	30—80° 10 mm	0.37 g	' aldehyd
3.	80—146° 10 mm	3.10 g	
4.	146—190° 10 mm	3.13 g	
3. und 4.	wurden nochmals fraktioniert.		
a)	60—80° 10 mm	0.78 g	Lävulinaldehyd
b)	125—190° 10 mm	4.88 g	Lävulinsäure
		1.69 g.	Rückstände

II. Spaltung.

1.	25—75° 12 mm	3.73 g	Lävulinaldehyd
2.	75—170° 13 mm	3.13 g	
2.	wurde nochmals fraktioniert.		
a)	30—80° 11 mm	0.35 g	Lävulinaldehyd
b)	100—140° 12 mm	2.14 g	Lävulinsäure
		1.74 g.	Rückstände

Aus den Fraktionen I 1., 2. und a), sowie II 1. und a) wurde das Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin wie aus den wäßrigen Destillaten gefällt und mit diesen vereint.

¹⁾ B. 31, 43 [1898].

Fraktion Ib und IIb wurde als Lävulinsäure durch das Phenylhydrazon vom Schmp. 108° nachgewiesen.

Die Ausbeute an Phenyl-methyl-dihydro-pyridazin insgesamt betrug bei I 4.03 g, bei II 4.14 g, die Ausbeute an Lävulinsäure-phenylhydrazon bei I 8.67 g, bei II 2.89 g. Zur näheren Bestimmung wurde beides auf Lävulinsäure umgerechnet.

	Theoretisch für 2 Mol.	Praktisch	Prozente
Lävulinsäure. I. Spaltung	10.11	7.60	75.17 %
II. »	6.51	4.42	67.91 »

Bei der zweiten Spaltung wurde aus dem Destillat, welches sich in der mit Äther und Kohlensäure gekühlten zweiten Vorlage ange- sammelt hatte, eine bei 763 mm zwischen 30° und 70° siedende Flüssigkeit isoliert, welche nach Eigenschaften, Geruch und vermittels essigsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin diesmal leicht als Aceton identifiziert werden konnte. Die Ausbeute betrug aber nur 25 % der Theorie.

Farnesen-tetraozonid.

Das Rohfarnesol, welches wir zu unseren Versuchen von der Firma Haarmann & Reimer erhielten, hatte mehrere Jahre ge- standen. Bei der Destillation im Vakuum zeigte es sich, daß ein großer Teil verändert und durch Abgabe von Wasser in Farnesen, $C_{15}H_{24}$, umgewandelt war. Wir erhielten leicht eine Fraktion vom Sdp. 129—133°, 12 mm, welche der Ozonisierung in Tetrachlor- kohlenstoff mit gewaschenem, ca. 8-prozentigem Ozon unterworfen wurde.

Hierbei schied sich das Ozonid als zähe, gallertartige, recht be- ständige Masse aus, welche durch Dekantieren vom Lösungsmittel be- freit, nach dem Umfällen aus Essigester-Petroläther glasig erstarrte und sehr lebhaft verbrannte. Die Ausbeute betrug ca. 85 %.

0.2003 g Sbst.: 0.3429 g CO_2 , 0.1206 g H_2O .

Ber. C 45.43, H 6.11.

Gef. » 46.69, » 6.74.

Das Ozonid ließ sich durch Kochen mit Wasser spalten. Als Spaltungsprodukt konnte Lävulin-aldehyd durch das Phenyl-methyl- dihydro-pyridazin vom Schmp. 197° nachgewiesen werden.