

Die wieder angesäuerte Lösung gab an Äther 1.2 g Hämatisäure ab, welche nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 113° schmolz.

0.1917 g Sbst.: 12.7 ccm N (22°, 716 mm).

$C_8H_9NO_4$ . Ber. N 7.65. Gef. N 7.22.

Die Bearbeitung des Phonoporphyrins behalten wir uns vor.

## 259. F. W. Semmler und Ernst Tobias:

### Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (über Eudesmol und seine Derivate; Notiz über Globulol).

(Eingegangen am 9. Juni 1913.)

Zu den wenigen festen Sesquiterpenalkoholen von der Bruttoformel  $C_{15}H_{26}O$  gehören auch zwei Alkohole, die in Eucalyptusölen vorkommen. Der eine Alkohol, der den Namen Eudesmol führt, findet sich in den verschiedensten Eucalyptus-Ölen vor, so in *E. goniocalyx*, *E. Smithii*, *E. camphora*, *E. stricta*, *E. elaiophora*, *E. macrorrhyncha*, *E. piperita*, *E. oreades*, *E. fraxinoides*, *E. Globulus*, *E. Macarthuri*, *E. fastigata*<sup>1)</sup>.

Außerdem findet sich in dem ätherischen Öl von Eucalyptus Globulus ein zweiter Sesquiterpenalkohol, dem wir den Namen Globulol zuerteilen; dieser Alkohol ist von Schimmel & Co. zuerst isoliert worden. Beide Alkohole sind uns von genannter Firma in liebenswürdigster Weise zur Untersuchung überlassen worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Über das Eudesmol ist nur sehr wenig gearbeitet worden; Baker und Smith geben das Vorkommen in den oben erwähnten Eucalyptusarten an und beobachten den Siedepunkt bei 270—272° sowie den Schmelzpunkt bei 79—80°. Sie berichten über ein Dinitroprodukt,  $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$ , erhalten durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf das Eudesmol in der Kälte; ferner stellen sie ein Dibromid  $C_{10}H_{16}Br_2O$  dar vom Schmp. 55—56°. Über die Konstitution sind sie sich vollständig im unklaren und sagen, daß es weder ein Alkohol noch ein Aldehyd oder Keton sei; sie nehmen es als ein Oxyd mit der Bruttoformel  $C_{10}H_{16}O$  an. Semmler gibt in seinem Werk (a. a. O.) der Meinung Ausdruck, daß die Bruttoformel  $C_{10}H_{16}O$  für ein Oxyd zu niedrig erscheint, wenn der Siedepunkt richtig angegeben ist, und daß der Körper daher mehr als 10 Kohlenstoffatome enthalten müsse.

<sup>1)</sup> F. W. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. 3, S. 806.

## Eigene Untersuchungen.

Das Eudesmol  $C_{15}H_{26}O$  konnte, seiner Bruttoformel nach, tricyclisch ohne doppelte Bindung, bicyclisch mit einer doppelten Bindung, monocyclisch mit 2 doppelten Bindungen und aliphatisch mit 3 doppelten Bindungen sein. Um diese Fragen zu klären, wurden zunächst die physikalischen Konstanten festgestellt; es wurde gefunden:  $Sdp_{10.} = 156^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.9884$ ,  $n_D^{20} = 1.516$ ,  $Schmp. = 78^{\circ}$ .

Spezifische Drehung in 12-proz. Chloroformlösung.  $n_D^{20} = 1.400$ ,  $[\alpha]_D^{20} = + 31^{\circ} 21'$ .

Mol.-Ref. Ber. f.  $C_{15}H_{26}O$  |<sup>-</sup> 68.069. Gef. 67.85.

Aus der Molekularrefraktion geht schon hervor, daß im Eudesmol eine doppelte Bindung und 2 Ringe vorhanden sind; um die weitere Natur dieses Moleküls aufzuklären, wurden folgende Derivate dargestellt:

Eudesmol-Acetat,  $C_{15}H_{25}OOC.CH_3$ .

10 g Eudesmol werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und ca. 1 g Natriumacetat am Rückflußkühler ca. eine Stunde gekocht; das Reaktionsprodukt wird alsdann in Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet.

Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt ein Rückstand, der im Vakuum destilliert wurde und folgende Eigenschaften zeigt:  $Sdp_{11.} = 165-170^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.9933$ ,  $n_D^{20} = 1.49204$ ,  $[\alpha]_D^{20} = + 31^{\circ}$ .

Mol.-Ref. Ber. f.  $C_{17}H_{28}O_2$  |<sup>-</sup> 77.62. Gef. 77.13.

0.1008 g Sbst.: 0.3250 g  $CO_2$ , 0.1096 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}$ . Gef. C (87.39) + 0.75, H (12.05) - 0.19.

Auch diese physikalischen Konstanten des Acetats bestätigen die bicyclische Natur des Eudesmols und das Vorhandensein einer doppelten Bindung. Ebenso wird die Alkohol-Natur des Eudesmols von neuem festgelegt.

Um aber die doppelte Bindung einwandfrei nachzuweisen, wurde das Eudesmol mit Platin und Wasserstoff in ätherischer Lösung reduziert.

Dihydro-Eudesmol,  $C_{15}H_{28}O$ .

5 g Eudesmol werden in Äther gelöst und mit Wasserstoff und Platinoehr, das nach Willstätter und Mayer<sup>1)</sup> hergestellt war, reduziert; es resultiert ein Alkohol mit folgenden Eigenschaften:  $Sdp_{12.5.} = 155-160^{\circ}$ ,  $Schmp. 82^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> Dissertation Zürich 1908, S. 48.

0.1080 g Sbst.: 0.3154 g CO<sub>2</sub>, 0.1201 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O. Gef. C (79.65) + 0.71, H (12.36) + 0.14.

Hieraus geht hervor, daß das Eudesmol eine doppelte Bindung enthalten muß. Als Derivat von diesem Dihydro-Eudesmol wurde dargestellt das

Dihydro-Eudesmol-Acetat, C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>OOC.CH<sub>3</sub>. Wie oben das Eudesmol-Acetat, so wird auch hier das Dihydro-Eudesmol-Acetat dargestellt und als ein Körper von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp<sub>10</sub>. = 158–164°, d<sub>20</sub> = 0.9776, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4788, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 13°.

0.1098 g Sbst.: 0.3105 g CO<sub>2</sub>, 0.1106 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Gef. C (77.13) – 0.44, H (11.27) + 0.01.

Aus diesem Acetat läßt sich das Dihydro-Eudesmol zurückgewinnen, indem man es mit alkoholischer Kalilauge verseift; hierbei wird ein Dihydro-Eudesmol erhalten, das folgende physikalische Eigenschaften zeigte: Sdp<sub>9</sub>. = 149–154°, Schmp. 82°.

0.1216 g Sbst.: 0.3580 g CO<sub>2</sub>, 0.1330 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O. Gef. C (80.29) + 0.07, H (12.24) + 0.26.

Ferner wurde als Derivat des Dihydro-Eudesmols dargestellt das

Dihydro-Eudesmen, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>. 5 g Dihydro-Eudesmol werden mit 15 g 100-prozentiger absoluter Ameisensäure 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und in der üblichen Weise weiter verarbeitet.

Es resultiert ein Körper von folgenden Eigenschaften: Sdp<sub>10</sub>. = 126–130°, d<sub>20</sub> = 0.9067, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.48762, [α]<sub>D</sub> = – 7°.

0.1504 g Sbst.: 0.4810 g CO<sub>2</sub>, 0.1724 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>. Gef. C (87.22) + 0.16, H (12.74) – 0.12.

Um nun einen tieferen Einblick in das Molekül des Eudesmols zu gewinnen, wurde versucht, mit stärkeren Wasserabspaltungsmitteln Wasser abzupalten. Es wurde schließlich erreicht das

#### Eudesmen, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>.

10 g Eudesmol werden mit 15 g 90-prozentiger Ameisensäure bis zum Aufsieden erhitzt; alsdann wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen ausgeäthert und der Äther mit Soda gewaschen und schließlich abgesiedet.

Der Rückstand wird im Vakuum destilliert und zeigt folgende Eigenschaften: Sdp<sub>10</sub>. = 129–132°, d<sub>20</sub> = 0.9204, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.50738, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = + 49°.

Mol.-Ref. Ber. f. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> | 2 66.15. Gef. 66.39.

Aus der Molekularrefraktion geht hervor, daß das Eudesmen zwei Ringe enthält und zwei doppelte Bindungen aufweist, daß es also bicyclisch zweifach ungesättigt ist. Wir können nach dem einen von uns zwei große Gruppen von bicyclischen zweifach ungesättigten

Sesquiterpenen unterscheiden, von denen die eine sich direkt ableitet von den bicyclischen Terpenen, die andere Gruppe aber hydrierte Naphthaline darstellt. Das Volumgewicht der ersteren Gruppe liegt um 0.90, das der letzteren um 0.9175. Danach gehört das Eudesmen zur letzteren Gruppe, indem es sich in seinen Daten an das Cadinen, Selinen, Isozingiberen usw. anschließt.

Um nun das Eudesmen von diesen Sesquiterpenen zu unterscheiden, wurden die Dihalogenwasserstoff-Anlagerungsprodukte dargestellt. Es zeigte sich, daß in der Tat diese Verbindungen außerordentlich wichtig für die Charakterisierung sind und zum Nachweis des Eudesmens dienen können, da sie von allen bisher bekannten Halogenwasserstoff-Anlagerungsprodukten der Sesquiterpenreihe verschieden sind.

Um zu den Eudesmen-Dihydrohalogeniden zu kommen, lassen sich zwei Wege mit Erfolg einschlagen, indem man entweder vom Eudesmol ausgeht oder aber vom Eudesmen; beide Wege sollen beschrieben werden.

#### Eudesmen-Dihydrochlorid, $C_{15}H_{24}, 2HCl$ .

Behandelt man Eudesmol mit gesättigtem Chlorwasserstoff-Eisessig, so erhält man nach kräftigem Schütteln nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde einen festen Körper, der sich als ein Produkt erwies, das aus Eudesmol durch Ersetzung von Hydroxyl durch Chlor entstanden gedacht werden kann, indem sich außerdem ein Molekül Salzsäure angelagert hat. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und alsdann aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schmolz konstant bei  $79-80^{\circ}$ . Die quantitative Halogenbestimmung bestätigte die Formel  $C_{15}H_{24}, 2HCl$ .

0.1507 g Subst. ergaben 0.1567 g  $AgCl$ , d. h. 25.83 %  $Cl$ . Dem  $C_{15}H_{24}, 2HCl$  entsprechen theoretisch 25.63 %  $Cl$ .

Dieser Körper  $C_{15}H_{26}Cl_2$  konnte nun identisch sein mit einem eventuellen Anlagerungsprodukt von  $2HCl$  an Eudesmen,  $C_{15}H_{24}$ . Der Versuch bestätigte in der Tat diese Ansicht. Behandelt man nämlich Eudesmen in Eisessig mit Salzsäure, so erhält man dieselben Krystalle vom Schmp.  $79-80^{\circ}$ ; deshalb ist der aus dem Eudesmol erhaltene Körper  $C_{15}H_{26}Cl_2$  als ein Eudesmen-Dihydrochlorid aufzufassen. Aus diesem Dihydrochlorid läßt sich das Eudesmen regenerieren, indem man es mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler ca. 1 Stunde kocht; man gewinnt dabei ein Eudesmen von folgenden Eigenschaften:  $Sdp_6 = 121-123^{\circ}$ ,  $d_{20} = 0.9232$ ,  $n_D^{20} = 1.50987$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +51^{\circ}$ .

Mol.-Refr. Ber. f.  $C_{15}H_{24}$  66.15. Gef. 66.08.

Zur weiteren Charakterisierung des Eudesmens wurde dargestellt das

### Eudesmen-Dihydrobromid, $C_{15}H_{24}, 2HBr$ .

Für die Darstellung dieses Körpers gilt genau dasselbe wie für die Darstellung des Dihydrochlorids, d. h. es kann auf zwei Wegen gewonnen werden, indem man entweder vom Eudesmol oder aber vom Eudesmen ausgeht; man kann in beiden Fällen einen mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig verwenden. Beim Schütteln der zusammengebrachten Substanzen erhält man schließlich leicht einen festen Körper, der das Dihydrobromid von folgenden Eigenschaften darstellt:

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Krystalle vom Schmp. 104—105.

0.0705 g Sbst.: 0.1275 g  $CO_2$ , 0.0458 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}, 2HBr$ . Gef. C (49.32) —0.14, H (7.22) —0.12.

Aus diesem Dihydrobromid läßt sich das Eudesmen mit allen seinen Eigenschaften wiederum regenerieren, indem es alsdann nach nach wie vor die charakteristischen Anlagerungsprodukte mit den Halogenwasserstoffsäuren liefert.

Mit dem Eudesmol und dem Eudesmen sind noch verschiedene Versuche ausgeführt worden<sup>1)</sup>. Es wurde versucht, dem Eudesmol mit Zinkstaub Sauerstoff zu entziehen; wenn auch hierbei teilweise aus dem Eudesmol nur in ganz untergeordneter Weise  $C_{15}H_{26}$  entstand, so wurde doch der allergrößte Teil in Eudesmen  $C_{15}H_{24}$  übergeführt, das mit allen seinen Eigenschaften nachgewiesen werden konnte. Den letzteren Kohlenwasserstoff ergab die Behandlung des Eudesmols mit Phosphorpentachlorid.

Die Oxydation mit Ozon und mit Kaliumpermanganat wurde zwar ausgeführt, ergab aber keine durchsichtigen Resultate.

### Globulol.

In dem ätherischen Öl von Eucalyptus Globulus haben Schimmel & Co.<sup>2)</sup> einen Alkohol  $C_{15}H_{26}O$  festgestellt, der folgende Eigenschaften besitzt:

$Sdp_{755} = 283^\circ$ .  $[\alpha]_{20}^D = -35^\circ 29'$  in 12-proz. Chloroform-Lösung.

0.0946 g Sbst.: 0.2808 g  $CO_2$ , 0.1032 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{26}O$ . Gef. C (80.95) + 0.04, H (12.12) —0.31.

Vergleicht man diese Daten mit jenen des Eudesmols, so haben sie eine auffallende Ähnlichkeit; allerdings zeigen sie entgegengesetzte

<sup>1)</sup> Hr. Tobias wird anderweitig ausführlich über den ganzen Umfang dieser Untersuchungen berichten.

Semmler.

<sup>2)</sup> Schimmel & Co., Bericht 1904, I, 46.

Drehung, so daß man sie für Antipoden halten könnte, aber für chemisch identisch. Dies scheint jedoch nach unseren vorliegenden Untersuchungen nicht der Fall zu sein, da der kombinierte Schmelzpunkt eine starke Depression ergab. Es darf aber an dieser Stelle nicht verschwiegen werden, daß wir im Borneol und Isoborneol zwei Alkohole  $C_{10}H_{18}O$  haben, die zwar keine optischen Antipoden sind, deren Schmelzpunkte aber auch sehr nahe an einander liegen. Borneol und Isoborneol sind chemisch gleich und geben doch bei der Wasserabspaltung zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe; so entsteht aus dem Borneol hauptsächlich das Bornylen und aus dem Isoborneol das Camphen.

Wir haben nun beim Eudesmol und Globulol folgende Verhältnisse: Das Eudesmol gibt bei der Wasserabspaltung Eudesmen, während aus dem Globulol zwei Kohlenwasserstoffe entstehen, deren Eigenschaften folgende sind:

#### I. *l*-Sesquiterpen.

Sdp<sub>6</sub>. 102—103°; Sdp<sub>148</sub>. 247—248°.  $[\alpha]_D -55^{\circ}48'$ ,  $n_D^{20} = 1.49287$ ,  $d_{15} = 0.8956$ .

Mol.-Refr. 65.96. (Ber. f.  $C_{15}H_{24}$  2 66.15.)

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0.0934 g Sbst.: 0.3014 g  $CO_2$ , 0.1000 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}$ . Gef. C (88.00) + 0.24, H (11.89) + 0.13.

#### II. *d*-Sesquiterpen.

Sdp. 265.5—266° (750 mm).  $\alpha_D = +58^{\circ}40'$ ,  $n_D^{20} = 1.50602$ ,  $d_{15} = 0.9236$ .

0.0712 g Sbst.: 0.2300 g  $CO_2$ , 0.0758 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}$ . Gef. C (88.10) + 0.14, H (11.8) — 0.04.

Es wäre nicht ausgeschlossen, daß das Sesquiterpen mit dem hohen Volumgewicht, aus dem Globulol erhalten, ebenfalls identisch ist mit dem Eudesmen; weitere Versuche müssen dies erst aufklären.

#### Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Eudesmol ist ein bicyclischer, einfach ungesättigter Sesquiterpenalkohol,  $C_{15}H_{26}O$ .

2. Das durch Wasserabspaltung aus dem Eudesmol erhaltene Sesquiterpen Eudesmen ist ein neues Sesquiterpen, das charakteristische Derivate mit den Halogenwasserstoffsäuren gibt und zwar a) ein Dihydrobromid vom Schmp. 104—105° und b) ein Dihydrochlorid vom Schmp. 79—80°.

3. Das einfach ungesättigte Eudesmol,  $C_{15}H_{26}O$ , läßt sich sowohl verestern, als auch durch Reduktion mit Platin und Wasserstoff in das gesättigte Dihydro-Eudesmol,  $C_{15}H_{28}O$ , überführen, das ebenfalls durch Wasserabspaltung in Dihydro-Eudesmen,  $C_{15}H_{26}$ , übergeht.

4. Das Globulol,  $C_{15}H_{26}O$ , gewonnen aus dem ätherischen Öl von Eucalyptus Globulus, ist sicherlich physikalisch verschieden vom Eudesmol; es könnten zwischen dem Eudesmol und dem Globulol ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie zwischen dem Borneol und Isoborneol; ist dies nicht der Fall, alsdann sind die Sesquiterpenalkohole Eudesmol und Globulol auch chemisch verschieden.

Breslau, Technische Hochschule, Anfang Juni 1913.

## 260. Carl Bülow und Peter Neber:

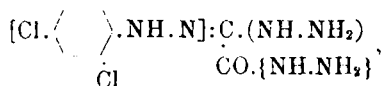
**Über die Einwirkung von Hydrazin auf [ $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-ester und über die Aufspaltung des [Anilin-azo]-acetessigsäure-amids mittels Chlor. Bildung des [ $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäure-amids und seiner basischen Derivate.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Mai 1913.)

Bülow und Neber<sup>1)</sup> haben vor kurzem, durch Einwirkung von Chlor auf [Anilin-azo]-acetessigester, den [ $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -(2.4-dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureester dargestellt, der die angenehme Eigenschaft hat, sich ohne wesentliche Zersetzung in Alkohol oder Essigsäure zu lösen, während er gegen Alkalien und Basen ungemein empfindlich ist.

Läßt man in der Wärme Hydrazinhydrat auf das Hydrazonchlorid einwirken, so erhält man ein Gemenge schwer zu reinigender Zersetzungsprodukte. Dagegen bildet sich in guter Ausbeute das [ $\alpha$ -Hydrazido- $\alpha$ -(dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäurehydrazid von der Formel



wenn man 2g [ $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -(2.4- $\alpha$ -dichlor-phenylhydrazon)]-glyoxylsäureester,  $[2.4\text{-Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot (\text{Cl})^* \cdot \text{CO} \{ \text{OC}_2\text{H}_5 \}]$  in der 25-fachen Menge siedenden Alkohols löst und die heiße Flüssigkeit langsam auf 50° abkühlen läßt.

Bei dieser Temperatur bleibt noch eben aller Ester in Lösung. Fügt man nun schnell und unter tüchtigem Umschütteln 3 g 60-prozentiges Hy-

<sup>1)</sup> Bülow und Neber, B. 45, 3732 [1912].