

braunen Masse. Da die Reinigung des Präparates unerwartete Schwierigkeiten bot, wurde es direkt methyliert.

2.4 g des verseiften Nitrils werden in wenig heißem Methylalkohol aufgelöst und unter kräftigem Schütteln in kleinen Portionen mit 12 g Dimethylsulfat und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 6 g Ätzkali versetzt; die Operation wird mit denselben Mengen Dimethylsulfat und Ätzkali wiederholt. Um den entstandenen Methylester zu verseifen, fügt man hierauf 3 g festes Ätzkali zu und erhitzt eine Stunde unter Rückflußkühlung zum Sieden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure extrahiert man mit Äther, bei dessen Verdunsten die methylierte Säure in farblosen, glänzenden Schuppen zurückbleibt. Sie krystallisiert aus Ligroin in weißen Nadelchen, die unter vorhergehendem Erweichen bei 82—83° schmelzen.

0.1506 g Subst.: 0.3367 g CO₂, 0.0836 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 60.97, » 6.17.

Die Untersuchung des 2.3-Dioxy-acetophenons und der 2.3-Dioxy-phenyl-essigsäure wird fortgesetzt.

Hrn. Prof. Dr. J. Tambor danken wir für seine wertvollen Ratsschläge bei Ausführung dieser Arbeit verbindlichst.

Bern, Chemisches Institut der Universität.



511. F. W. Semmler und K. E. Spornitz: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Mittellung über die Sesquiterpen-Fraktion von Java-Citronellöl).

(Eingegangen am 8. Dezember 1913.)

Im Jahre 1899 war das Java-Citronellöl von der Firma Schimmel & Co.¹⁾ einer eingehenden, qualitativen und quantitativen Analyse unterzogen und qualitativ neu nachgewiesen worden: *l*-Limonen, Spuren von Linalool, Methyl-eugenol, ein leichtes Sesquiterpen und ein rechtsdrehendes schweres Sesquiterpen.

Das leichte Sesquiterpen war von Methyl-eugenol durch häufiges Waschen mit 60- und 70-prozentigem Alkohol getrennt worden. Als wir ein gleiches Verfahren anwandten auf eine Sesquiterpen-Fraktion, die uns die Firma Schimmel & Co. in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, kamen wir zu einem Produkt mit folgenden Daten: Sdp₁₅ = 153—156°, d₂₀ = 0.8659, n_D = 1.50386 und der Analyse:

¹⁾ Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1899.

0.0971 g Sbst.: 0.2956 g CO₂, 0.1023 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.

C₁₅H₂₆O. » » 81.08, » 11.71.

Gef. » 83.03, » 11.68.

Es liegt also event. ein Gemisch von Sesquiterpen und Sesquiterpen-alkohol in dieser Fraktion vor. Wir möchten darauf hinweisen, daß Schimmel & Co. auch einen bedeutend höheren Brechungsexponenten $n_D = 1.51894$ bei ihrem Produkt erhielten. Nach dem Kochen über Natrium erhielten wir nun ein Destillat Sdp_{12.5} = 145—149°, $d_{20} = 0.8441$, $n_D = 1.51959$, $\alpha_D = +0^\circ 6'$ und die dazugehörige Analyse:

0.1051 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.1157 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.

C₁₅H₂₆. » » 87.38, » 12.62.

Gef. » 87.84, » 12.22.

Dem Sesquiterpen C₁₅H₂₄ ist also ein Körper mit höherem Wasserstoffgehalt beigemischt. Durch Kochen über Natrium hat nämlich eine Reduktion zu C₁₅H₂₆ durch den naszierenden Wasserstoff, der bei der Bildung des Alkoholats aus dem beigemischten Sesquiterpen-alkohol entsteht, stattgefunden (vergl. unten über die Möglichkeit der Darstellung des C₁₅H₂₆ mit Natrium und Äthylalkohol aus C₁₅H₂₄).

Es kann ferner dem Destillat das unten erwähnte Paraffin beigemischt sein.

Durch häufiges Fraktionieren gelang es uns, das reine Sesquiterpen C₁₅H₂₄, das wir Sesquicitronellen nennen, abzutrennen; es zeigte die Daten: Sdp₉ = 138—140°, $d_{20} = 0.8489$, $n_D = 1.53252$, $\alpha_D = +0^\circ 36'$.

Auffällig war, daß die Molekular-Refraktion gefunden wurde zu 74.53, während sich für C₁₅H₂₄ $|\frac{25}{4}$ 69.6 berechnet. Die enorm hohe Exaltation des aliphatischen Citronell-Sesquiterpens findet ein Analogon in dem aliphatischen Terpen, das Enklaar¹⁾ untersuchte, in dem Ocimen.

0.1018 g Sbst.: 0.3294 g CO₂, 0.1089 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 88.25, » 11.89.

Darstellung des Dihydro-sesquiterpens C₁₅H₂₆ (Dihydro-sesquicitronellen).

Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol erhielten wir aus diesem Citronell-Sesquiterpen den dazugehörigen Dihydro-Körper C₁₅H₂₆

¹⁾ Dissertation, Utrecht 1905.

und stellten so fest, daß in diesem Sesquiterpen ebenso wie im Myrcen und Ocimen zwei Doppelbindungen konjugiert liegen.

Das Dihydro-sesquiterpen zeigte die Daten: $\text{Sdp}_{12} = 131-133^\circ$, $d_{20} = 0.8316$, $n_D = 1.4800$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

0.0939 g Sbst.: 0.3000 g CO_2 , 0.1071 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$. Ber. C 87.38, H 12.62.

Gef. » 87.13, » 12.67.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}|\bar{3}$ Mol.-Ref. Ber. 69.96. Gef. 70.3.

Darstellung des Octohydro-sesquiterpens. (Octohydro-sesquictronellen).

Das reine Sesquiterpen wurde mit Platin und Wasserstoff in ätherischer Lösung bei geringem Überdruck zu seinem völlig gesättigten Octohydro-sesquiterpen reduziert. Die Wasserstoff-Absorption, die anfänglich ungewöhnlich schnell vor sich ging, war bei 4 g Substanz in ca. 5 Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt zeigte die Daten: $\text{Sdp}_9 = 115-117^\circ$, $d_{20} = 0.7789$, $n_D = 1.43518$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

0.1014 g Sbst.: 0.3197 g CO_2 , 0.1377 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$. Ber. C 84.91, H 15.09.

Gef. » 85.15, » 14.94.

Es liegt also im leichten Sesquiterpen des Citronellöls tatsächlich ein aliphatisches Sesquiterpen vor, das zwei konjugierte Doppelbindungen hat, und sichtlich das zum aliphatischen Terpen Ocimen homologe Sesquiterpen darstellt.

Invertierung zum cyclischen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. (cyclo-Sesquictronellen).

Das aliphatische Sesquiterpen läßt sich mit konzentrierter Ameisensäure zu einem cyclischen Sesquiterpen invertieren. Wir erhielten so ein Produkt $\text{Sdp}_{15} = 129-132^\circ$, $d_{20} = 0.8892$, $n_D = 1.5069$, $\alpha_D = +56^\circ$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}|\bar{3}$. Mol.-Ref. Ber. 67.97. Gef. 68.28.

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

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.93, » 12.05.

Mit Natrium und Alkohol läßt sich dieses invertierte Sesquiterpen nicht mehr reduzieren, woraus wir schließen, daß der Ringschluß mit Hilfe einer der konjugierten Doppelbindungen unter Aufhebung der Konjugation stattgefunden hat. Während die Molekular-Refraktion deutlich auf ein monocyclisches Sesquiterpen hinweist, war es uns bisher mit Hilfe der Platin-Wasserstoff-Methode nur möglich, zu einem

Reduktionsprodukt zu gelangen, das ein Gemisch ist von $C_{15}H_{26}$ und $C_{15}H_{30}$, so daß wir obige Daten des invertierten Sesquiterpens nicht als Daten des monocyclischen oder bicyclischen Sesquiterpens aufstellen wollen.

Isolierung eines Paraffins.

Bei der Ozonisierung der mit Alkohol ausgewaschenen Sesquiterpen-Fraktion konnten wir aus den Ozonid-Spaltungsprodukten, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, einen Körper isolieren, der von Ozon nicht angegriffen wurde, keine Doppelbindung hatte und nach der Destillation über Natrium zur Reinigung von sauerstoffhaltigen Produkten folgende Daten zeigte: $Sdp_{15} = 165-167^{\circ}$, $d_{20} = 0.8387$, $n_D = 1.46370$.

0.0962 g Sbst.: 0.3033 g CO_2 , 0.1189 g H_2O .

$C_{20}H_{38}$. Ber. C 86.33, H 13.67.

Gef. » 85.98, » 13.79.

$C_{20}H_{38}$. Mol.-Ref. Ber. 90.96. Gef. 91.42.

Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab:

$C_{20}H_{38}$. Ber. 278. Gef. 250.

Wir lassen es noch unentschieden, ob es sich hierbei um ein Paraffin handelt, das, zu den gesättigten Diterpenen gehörend, einen natürlichen Bestandteil des Citronellöles darstellt, oder ob es nicht vielmehr ein Paraffin ist, das durch ein Verfälschungsmittel, z. B. Petroleum¹⁾, in das Citronellöl gelangt ist.

Sesquiterpen-alkohol, $C_{15}H_{26}O$.

Beim Einwirken von Natrium auf die mit Alkohol ausgewaschene Sesquiterpen-Fraktion des Citronellöls erhielten wir durch Abdestillieren der Kohlenwasserstoffe einen Alkohol, der die summarische Zusammensetzung $C_{15}H_{26}O$ hat auf Grund folgender Analyse:

0.0971 g Sbst.: 0.2886 g CO_2 , 0.1018 g H_2O .

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

Gef. » 81.06, » 11.60.

Bisher läßt sich soviel über den Alkohol sagen, daß er tertiär ist, konjugierte Doppelbindungen hat und sich leicht invertieren läßt.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Die Reindarstellung des aliphatischen Sesquiterpens im Java-Citronellöl und die Aufstellung seiner physikalischen Konstanten.

¹⁾ Vergl. über die Verfälschungen von Java-Citronellöl durch Petroleum Ber. von Schimmel & Co., Oktober 1913, S. 41.

2. Nachweis zweier konjugierter Doppelbindungen in diesem durch Hydrierung mit Natrium und Alkohol zum Dihydro-sesquiterpen.

3. Nachweis von vier Doppelbindungen durch völlige Hydrierung zum Octohydro-sesquiterpen.

4. Nachweis eines Paraffins.

5. Nachweis eines Sesquiterpen-alkohols, $C_{15}H_{26}O$, der tertiärer Natur ist, zwei konjugierte Doppelbindungen hat und zur Ringschließung neigt.

Breslau, Techn. Hochschule, Anfang Dezember 1913.

512. Emil Fischer und Rudolf Oetker:

Über einige Acylderivate der Glucose und Mannose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1913.)

Durch die Erkenntnis, daß die Gerbstoffe der Tanninklasse acylartige Verbindungen der Glucose mit Gallussäure und ähnlichen Phenol-carbonsäuren sind, haben die Verbindungen der Zucker mit aromatischen Säuren an Interesse gewonnen.

E. Fischer und K. Freudenberg haben bereits nach der allgemeinen Methode, welche den Aufbau der Galloyl-glucose ermöglichte, auch die Benzoylverbindung der Glucose durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Chinolin in Chloroformlösung dargestellt und hierbei aus α -Glucose ein neues Pentabenzooat von $[\alpha]_D^{25} = +107.6$ (in Chloroform) erhalten¹⁾.

Noch leichter als die Benzoylierung geht die Cinnamoylierung nach demselben Verfahren vonstatten, und wir haben sie deshalb nicht allein auf die α - und β -Glucose, sondern auch auf die Mannose und den Mannit angewandt.

Der Vollständigkeit halber wurden ferner noch das Pentabenzooat und das Pentaacetat der Mannose, letzteres nach dem Verfahren von Behrend²⁾ mit Essigsäureanhydrid und Pyridin, dargestellt.

Es verdient bemerkt zu werden, daß die Derivate der Mannose von uns bisher nur in einer Form erhalten wurden. Da sie alle drei aus der krystallisierten Mannose hergestellt wurden und wie diese nach links drehen, so ist es wahrscheinlich, daß sie alle drei dieselbe Konfiguration wie der krystallisierte Zucker haben. Die Entdeckung der stereoisomeren Formen sowohl beim Zucker wie bei den Acylderivaten wird wohl nur eine Frage der Zeit sein.

¹⁾ B. 45, 2725 [1912].

²⁾ A. 331, 362 [1904].