

## 82. Harry Schmidt: Untersuchung der hochsiedenden Anteile des spanischen Eucalyptusöls von *E. globulus*.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A.G., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Februar 1947.)

Das ätherische Öl der spanischen Eucalyptusart *E. globulus* enthält neben dem Hauptbestandteil Cineol Carbonylverbindungen, die sich über die Hydrosulfonsäuren abscheiden und durch sodaalkalische und laugealkalische Dampfdestillation der Sulfidverbindungen trennen lassen. Neben Carvon, Pinocarvon, Verbenon und Myrtenal wurde ein neues, in Naturölen noch nicht beobachtetes Fünfring-Keton  $C_{10}H_{14}O$  aufgefunden und als 3-Isopropyliden-1-acetylcyclopenten-(5) erkannt.

Der durch den Krieg bedingte Ausfall an australischen Eucalyptusölen hat eine vermehrte Zufuhr von spanischen Eucalyptusölen (*E. globulus*) nach Deutschland gebracht, und die betriebliche Verarbeitung großer Mengen dieses Öls gab Gelegenheit zu einer genaueren Untersuchung seiner Bestandteile. Von den etwa 400 Eucalyptusarten nimmt *Eucalyptus globulus* insofern eine Sonderstellung ein, als in ihm der für pharmazeutische Zwecke wichtige Bestandteil Cineol in besonders reichem Maße vorkommt. Das Heimatland der Eucalypte ist Australien. Wenn auch die Gewinnung von Eucalyptusölen in den anderen Ländern gegenüber Australien sehr zurücktritt, so wird doch das meiste Öl der *Globulus*-Art im Süden Europas, insbesondere in Spanien, destilliert. Nach Baker und Smith<sup>1)</sup> sollen die Mengen des in Australien gewonnenen Öles von *Eucalyptus globulus* ganz unbedeutend sein und das in den Handel kommende australische *Globulus*öl meist von einer anderen Art abstammen. Diese Angaben dürften zu Recht bestehen, da das handelsübliche, australische *Globulus*öl abgesehen vom Cineol eine wesentlich andere Zusammensetzung als das spanische Öl hat.

Die rohe, spanische Handelsware ist ein rotbraunes Öl mit einem Cineolgehalt von etwa 60%, enthält 5–10% veresterte und freie Alkohole und etwa 5% Carbonylverbindungen<sup>2)</sup>. Der Rest sind Kohlenwasserstoffe der Terpen- und Sesquiterpenreihe, hauptsächlich Pinen und Aromadendren. Niedere Fettaldehyde geben dem Öl einen etwas stechenden Geruch.

Durch fraktionierte Destillation wird unter Abtrennung eines Vor- und Nachlaufs das Cineol weitgehend angereichert. Bei unseren Untersuchungen haben wir uns vorwiegend mit den Nachläufen, die etwa 10% des Rohöls betragen, befaßt und zu diesem Zweck etwa 1000 kg Nachlauf über eine gut wirkende Kolonne fraktioniert destilliert, wobei sich das aus der Tafel I ersichtliche Destillationsbild ergab. Alle Fraktionen waren flüssig und nur die Fraktion 13 setzte nach längerer Zeit wenig Terpinhydrat-Krystalle ab, wodurch die Anwesenheit von Terpeneol erneut nachgewiesen ist<sup>3)</sup>.

Im folgenden soll zunächst über die Untersuchung der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Carbonylverbindungen berichtet werden.

<sup>1)</sup> A research on the Eucalypts especially in regard to their essential oils. 2. Aufl. Sydney 1920. Vergl. auch Gildemeister und Hoffmann, Die Ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1931, Bd. III, S. 298 usw.

<sup>2)</sup> Ber. auf  $C_{10}H_{14}O$ .

<sup>3)</sup> Vergl. H. Schmidt, B. 62, 2946 [1929].

Tafel 1. Fraktionen des Nachlaufs von spanischem Eucalyptusöl.

Fraktion kg <sup>4)</sup>		d <sub>15</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	% Ester <sup>5)</sup>	% Alko- hol <sup>6)</sup>	% Carbo- nyl <sup>7)</sup>
Wasser	30.0	—	—	—	—	—	—
Vorlauf	50.0	0.951	—	—	—	—	—
1	54.2	0.973	-42.4°	1.49611	9	88	16.1
2	54.3	0.974	-43.0°	1.49563	10	85	14.2
3	55.4	0.974	-39.8°	1.49563	10	86	11.2
4	58.2	0.973	-36.0°	1.49563	9	86	11.2
5	54.7	0.971	-31.5°	1.49335	9	88	12.0
6	53.5	0.968	-24.6°	1.49326	10	87	11.2
7	54.0	0.966	-17.5°	1.49330	15	83	11.5
8	47.5	0.963	- 9.5°	1.49163	17	78	11.2
9	54.0	0.962	- 5.7°	1.49097	17	75	11.0
10	53.2	0.955	+ 9.6°	1.48712	34	72	9.7
11	53.1	0.951	+11.0°	1.48422	47	48	6.7
12	52.6	0.945	+10.0°	1.47564	39	49	4.1
13	43.9	0.939	+ 8.5°	1.45452	40	37	3.7
14	160.0	0.933	+ 3.5°	1.49448	16	17	2.6
Rückst.	60.0	—	—	—	—	—	—
	978.6	—	—	—	—	—	—

Schon früher haben wir aus den Eucalyptusöl-Nachläufen Myrtenal und Pinocarvon durch Spaltung der labilen Hydrosulfonsäure abgeschieden, indem die Sulfitwässer erst soda- dann laugealkalisch mit Dampf destilliert wurden<sup>8)</sup>. Dieses Verfahren wandten wir auf sämtliche Nachlaufaktionen an und erzielten damit eine bereits weitgehende Trennung der Carbonylverbindungen, deren Konstanten in der Tafel 2 zusammengestellt sind.

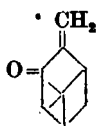
Tafel 2. Carbonylverbindungen aus den Sulfitverbindungen der Nachlaufaktionen von spanischem Eucalyptusöl.

Frak- tion	Sodaalkal. Zerlegung				g	Laugealkal. Zerlegung		
	g <sup>9)</sup>	d <sub>15</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>		d <sub>15</sub>	α <sub>D</sub>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	8	0.987	+ 6.2°	1.50007	55	0.985	-60.0°	1.49450
2	10	0.985	+12.3°	1.49837	45	0.985	-59.0°	1.49460
3	13	0.983	+11.7°	1.49837	25	0.985	-51.0°	1.49370
4	12	0.983	+13.2°	1.49753	16	0.979	-42.0°	1.49211
5	14	0.982	+13.3°	1.49745	13	0.977	-35.2°	1.49373
6	13	0.982	+15.0°	1.49715	13	0.968	-28.0°	1.49383
7	23	0.967	+12.0°	1.49615	9	0.959	- 5.3°	1.49411
8	48	0.966	+13.0°	1.49564	25	0.949	- 1.2°	1.49478
9	47	0.963	+12.8°	1.49535	50	0.950	- 1.4°	1.49470
10	40	0.963	+16.4°	1.49459	25	0.955	- 2.0°	1.49488
11	10	0.962	+18.0°	1.49415	15	0.959	- 3.0°	1.49550
12	Spuren Öl							
13	kein Öl							

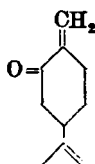
Die Ausbeuten betrugen 10–50 g 100-proz. Carbonylverbindungen<sup>10)</sup> aus je 2 kg Öl. Während die linke Seite der Tafel (sodaalkalische Zerlegung der Sulfit-

<sup>4)</sup> Einlage 981 kg.<sup>5)</sup> Ber. auf C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.<sup>6)</sup> Freie und veresterte Alkohole C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O.<sup>7)</sup> Ber. auf C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O.<sup>8)</sup> Ber. Schimmel & Co. 1941, 56; B. 77, 167 [1944].<sup>9)</sup> Es wurden von jeder Fraktion 2 kg Öl mit Natriumsulfit ausgeschüttelt.<sup>10)</sup> Ber. auf C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O.

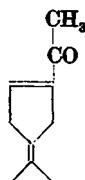
verbindung) keine besonderen Auffälligkeiten zeigt, indem Dichte und Brechung mit zunehmendem Siedepunkt abnehmen, fallen auf der rechten Seite der Tafel (laugealkalische Zerlegung der Sulfitverbindung) die Drehungswerte besonders ins Auge. Sie gehen von starker Linksdrehung plötzlich auf fast Null zurück. Die Fraktionen 1–6 enthalten das von uns eingehend beschriebene Pinocarvon<sup>8)</sup> ( $\alpha_D: -68^\circ$ ), während sich von Fraktion 7 ab eine neue Carbonylverbindung angereichert hat, die inaktiv zu sein scheint und sich durch ihren anis- und kümmelartigen Geruch deutlich vom Pinocarvon unterscheidet. Der neue Stoff kann durch Ausfrieren und über das Semicarbazon weitgehend gereinigt werden und hat die Bruttoformel  $C_{10}H_{14}O$ . Im Gegensatz zum Pinocarvon läßt er sich bei gewöhnlichem Druck destillieren, ist dann farblos, nimmt aber sehr bald gelbliche Farbe an. Für seine Ketonnatur spricht die Beständigkeit gegen Alkali und das Ergebnis der Behandlung mit Silberoxyd, die zu keiner Säure führt. Die Mol.-Refraktion deutet auf ein monocyclisches, doppelt ungesättigtes System mit einfacher Konjugation. Die naheliegende Annahme, daß es sich um ein isomeres Carvon (II) mit semicyclischer Doppelbindung handelt, das aus dem Pinocarvon (I) hätte entstanden sein können, bestätigte sich nicht. Die eingehende chemische Untersuchung ergab vielmehr, daß ein doppelt ungesättigtes Fünfringketon mit extracyclischer Lage des Carbonyls vorliegt, und zwar das 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopenten-(5) (III). Über die Konstitutions-Aufklärung wird in der folgenden Arbeit berichtet.



I.



II.



III.

Die aus der Sulfitverbindung durch sodaalkalische Dampfdestillation gewonnenen Anteile (linke Seite der Tafel 2) sind ein Gemisch von Aldehyden und Ketonen. Die ersten Fraktionen enthielten hauptsächlich rechtsdrehendes und inaktives Myrtenal, während von Fraktion 7 ab bis zu 50 % Carvon über das Semicarbazon abgeschieden werden konnten, die zu  $\frac{1}{4}$  aus *l*-Carvon und zu  $\frac{3}{4}$  aus Racemat bestanden. Betrachtet man die konfigurativen Beziehungen der gemeinsam im Eucalyptusöl vorkommenden Bestandteile: (+)-Pinen, (–)-Pinocarvon und (–)-Carvon, so fällt die Minusdrehung des Carvons auf. (–)-Pinocarvon ist nämlich mit (+)-Carvon, in das es durch Säuren leicht übergeführt werden kann, verknüpft, da bei diesem Übergang die Ketogruppe auf der gleichen Seite des Sechsrings stehen bleibt<sup>11)</sup>. Bekanntlich kann man aber auch aus der (+)-Pinenreihe über das Nitrosylchlorid des (+)-Limonens zum (–)-Carvon gelangen, so daß zur Linksreihe ebenfalls ein genetischer Zu-

<sup>11)</sup> Ber. Schimmel & Co. 1940, 52.

sammenhang besteht. Das *l*-Carvon im Öl von *Eucalyptus globulus* ist demnach nicht als einfaches Umsetzungsprodukt des Pinocarvons anzusehen.

Behandelt man die bei der Sulfitausschüttelung zurückgewonnenen indifferenten Anteile erneut mit Sulfit-Hydrogencarbonat, so erhält man bei der sodaalkalischen Zerlegung ein Öl, das stark nach rechts dreht und in den Fraktionen 9–11 einen Wert von über 100° erreicht, während die laugealkalische Spaltung kaum noch Öl liefert. Diese hochdrehende Verbindung ist das bekannte *d*-Verbenon, dessen maximaler Drehungswert bei 273° liegt<sup>12)</sup>, und das im genetischen Zusammenhang mit (+)- $\alpha$ -Pinen, aus dem es sich durch Autoxydation bildet, steht.

Schließlich enthält das Eucalyptusöl noch in geringer Menge cuminartig riechende Aldehyde, die sich aber schwer herausarbeiten lassen und die wahrscheinlich identisch mit den in vielen Eucalyptusarten vorkommenden isomeren Tetrahydrocuminaldehyden sind<sup>13)</sup>. Auch in den Ölen anderer Eucalyptusarten dürften gleiche oder ähnliche Carbonylverbindungen, wie wir sie in der Art *globulus* nachgewiesen haben, vorkommen. Dies gilt besonders für das Pinocarvon. Viele Eucalyptusöle, vor allem die cineolreichen und phellandrenhaltigen setzen beim Aufbewahren einen weißen, unlöslichen Niederschlag ab, über dessen Natur bisher nichts bekannt war. Der Niederschlag dürfte nichts anderes sein als polymerisiertes Pinocarvon, wodurch dieses Keton sich als gemeinsamer Bestandteil dieser Öle erweist<sup>14)</sup>. Zweifellos sind im *Eucalyptus globulus* auch die den Carbonylverbindungen entsprechenden Alkohole vorhanden, von denen wir das Pinocarvol und Myrtenol bereits eingehend untersucht haben<sup>15)</sup>.

#### Beschreibung der Versuche.

981 kg *Eucalyptus-globulus*-Öl-Nachlauf ( $d_{15}$  0.960,  $\alpha_D$ : -25.8°,  $n_D^{20}$  1.48731, VZ. 16.8, Acetyl-VZ. 224, SZ. 4.2, Geh. an Carbonyl  $C_{10}H_{14}O$  12.3%) wurden bei etwa 10 Torr über eine 6 m hohe Kolonne mit Dephlegmator langsam destilliert (Tafel 1). Je 2 kg von Fraktion 1–13 wurden mit 850 g Natriumsulfit, 350 g Natriumhydrogencarbonat und 2.5 l Wasser 15 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Vom indifferenten Öl wurde abgetrennt, die Sulfitwässer wurden ausgeäthert und sodaalkalisch mit Dampf destilliert. Als kein Öl mehr überging, wurde mit starker Lauge versetzt und weiter destilliert. Ausb. und Konstanten der Carbonylverbindungen s. in der Tafel 2.

#### Sodaalkalische Zerlegung der Sulfitverbindungen (Tafel 2).

Nachweis von *d*- und *d,l*-Myrtenal in den Fraktionen 1–6: Diese Fraktionen bestehen hauptsächlich aus aktivem und inaktivem Myrtenal und zwar wechselt die Zusammensetzung je nach dem Ausgangsmaterial. *d*-Myrtenal haben wir bereits früher über das Semicarbazon rein abgeschieden und *d,l*-Myrtenal konnte jetzt über das Oxim abgetrennt werden. 13 g Carbonylverbindung von Fraktion 6 gaben 5 g festes Semicarbazon (Schmp. 212° nach dem Umkrystallisieren aus Methanol), die beim Regenerieren ein Öl mit folgenden Konstanten lieferten:  $d_{15}$  0.955,  $\alpha_D$ : +5°,  $n_D^{20}$  1.50346. Das Oxim wurde größtenteils fest und schmolz nach dem Umkrystallisieren wie *d,l*-Myrtenaloxim bei 98° (Misch-Schmp.).

<sup>12)</sup> L. Schulz u. W. Doll, Ber. Schimmel & Co. 1942/43, 50.

<sup>13)</sup> L. Simonsen u. R. Penfold, Journ. Soc. chem. Ind. 48, 1112 [1929].

<sup>14)</sup> Bei einer Botriebs-Destillation von 6 Tonnen alter span. Handelsware blieben mehrere 100 kg festes Polymerisat in der Blase zurück.

<sup>15)</sup> Ber. Schimmel & Co. 1941, 65.

Nachweis von *l*-Carvon in den Fraktionen 8—10: 500 g über die Sulfiterbindung abgeschiedenes Öl aus 12 Ansätzen der Fraktionen 8—10 wurden mit Semicarbazid-Mischung angesetzt. Das sofort ausgefallene, rohe Semicarbazon gab, dreimal aus verd. Methanol umkrystallisiert, kleine weiße Nadeln vom Schmp. 154°; Ausb. 450 g. Das Semicarbazon wurde mit 20-proz. Schwefelsäure im Dampfstrom zersetzt und das Destillat i. Vak. destilliert. Farbloses wasserhelles Öl mit typischem Carvongeruch (Sdp. 229—230°,  $d_{15}^0$  0.9608,  $\alpha_D$ : -16.2°,  $n_D^{20}$  1.49762).

Oxim: Aus Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 86—87°. Aktives Carvonoxim schmilzt bei 72° und inaktiv bei 93°. Eine Mischung der aktiven und inaktiven Komponenten im Verhältnis, wie es durch die Drehung von 16° angezeigt ist, gab ein Oxim vom Schmp. 86 bis 87°.

Beim Erhitzen mit konz. Phosphorsäure entstand aus dem Eucalyptusöl-Carvon Carvacrol.

Aldchydische Bestandteile in den Fraktionen 8—10: Die Mutterlaugen des Semicarbazons wurden in phthalsaurer Lösung mit Dampf destilliert und die zuletzt übergegangenen Anteile gesondert aufgefangen. Die Hauptölmenge (Sdp. 226—228°,  $d_{15}^0$  0.960,  $\alpha_D$ : +52.4°,  $n_D^{20}$  1.49529) bestand größtenteils aus Aldehyden, was sich daran zu erkennen gab, daß bei der Oxydation mit Silberoxyd etwa  $\frac{3}{4}$  der Bestandteile in Säuren übergingen. Der Geruch war cuminartig und besonders ausgeprägt bei den höher siedenden Anteilen. Diese gaben im Gegensatz zur Hauptölmenge ein festes Semicarbazon, das aus verd. Methanol in hellen Nadeln krystallisierte und bei 193° schmolz. Die Analyse gab Werte, die auf Dihydrocumininaldehyd-semicarbazon stimmten.

$C_{11}H_{17}ON_3$  (207.3) Ber. C 63.72 H 8.28 Gef. C 63.45 H 8.27.

Nachweis von *d*-Verbenon in den Fraktionen 5—12: Das indifferente Öl von den Sulfite-Ausschüttelungen der einzelnen Fraktionen wurde erneut mit Sulfite-Hydrogencarbonat behandelt, die Sulfitlösung sorgfältig ausgeäthert und dann sodaalkalisch mit Dampf destilliert. Die Fraktionen 1—4 schieden kein Öl ab, aber von Fraktion 5 ab gingen 3—4 g kümmel- und verbenonartig riechendes Destillat über, dessen optische Drehung von +34° (Fraktion 5) bis +106° (Fraktion 11) anstieg. Das Oxim des hochdrehenden Öles wurde teilweise fest und die festen Anteile zeigten nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methanol den Schmp. 119° des reinen Verbenonoxims und gaben in Mischung mit einem *d*-Verbenonoxim, das aus +274° drehendem Verbenon hergestellt war, keine Erniedrigung des Schmelzpunkts.  $\alpha_D$  des Oxims in 5-proz. Ätherlösung: +76.6°;  $\alpha_D$  von reinem *d*-Verbenonoxim unter den gleichen Bedingungen: +80°.

Laugealkalische Zerlegung der Sulfiterverbindungen (Tafel 2).

Nachweis von *l*-Pinocarvon in den Fraktionen 1—6: Diese Fraktionen enthielten vorwiegend *l*-Pinocarvon, das durch Ausfrieren rein erhalten wurde und die bereits früher beschriebenen Konstanten und Eigenschaften aufwies<sup>16)</sup>.

Nachweis von 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopenten-(5) in den Fraktionen 8—10: Eine größere Menge dieser Fraktionen aus mehreren Ansätzen wurde nochmals destilliert. Wie aus der Tafel 3 zu erschen ist, war das Öl ziemlich einheitlich.

Tafel 3. Fraktionen von 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopenten-(5) im spanischen Eucalyptusöl.

Nr.	Einwaage 330 g	Sdp. <sub>9-11</sub>	$d_{15}^0$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$
	15 g	98—99°	—	—	—
2	62 g	99°	0.965	-2.0°	1.49400
3	57 g	99°	0.957	-1.2°	1.49515
4	61 g	100°	0.957	±0°	1.49595
5	55 g	100°	0.956	±0°	1.49520
6	64 g	102°	0.955	+0.8°	1.49550
7	11 g	105°	—	—	—
	325 g				

<sup>16)</sup> H. Schmidt, Ber. Schimmel & Co. 1941, 56; B. 77, 167 [1944].

Die vereinigten Fraktionen 3—6 erstarrten in Äther-Kohlensäure. In der Kälte abgenußt wurden  $\frac{1}{3}$  feste und  $\frac{2}{3}$  flüssige Anteile erhalten. Die festen Anteile schmolzen bei Zimmertemperatur zu einem farblosen Öl mit sehr angenehmen anisartigem Geruch und folgenden Konstanten: Sdp.<sub>738</sub> 225—225.5°,  $d_{15}$  0.955,  $\alpha_D$ :  $\pm 0^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.49412, Erstp.  $-0.2^\circ$ .

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 80.00 H 9.30 Mol.-Refr. 45.26

Gef. C 79.73 H 9.55 Mol.-Refr. 45.98 ME 0.72.

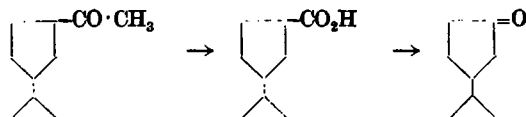
### 83. Harry Schmidt: 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopenten-(5), ein neuer Bestandteil des spanischen Eucalyptusöls von *E. globulus*.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A. G., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Februar 1947.)

Die Konstitution eines neuen hydroaromatischen Ketons im spanischen Eucalyptusöl wird ermittelt. Es liegt ein doppelt ungesättigtes, optisch inaktives Fünfringketon  $C_{10}H_{14}O$  vor, das sich zu den bekannten Verbindungen Pinolon und 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan reduzieren läßt.

Wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wurde, enthalten die Nachläufe des spanischen Eucalyptusöls (*E. globulus*) ein neues Fünfringketon, über dessen Konstitution im folgenden berichtet wird. Die anis- und kümmelartig riechende neue Verbindung hat die Bruttoformel  $C_{10}H_{14}O$ , ist doppelt ungesättigt und bildet gut krystallisierende Derivate. Ein Terpenketon  $C_{10}H_{14}O$  mit zwei Doppelbindungen müßte sich leicht zum entsprechenden Phenol isomerisieren lassen, falls es einen Sechsring enthielte. Aber weder durch Erhitzen im Autoklaven oder mit Säure, noch mit Jod oder Eisenchlorid entstand ein Phenol. Auch der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat gewährte keinen Einblick in die Konstitution, sondern Aufklärung brachte erst die Hydrierung. Mit Nickel oder Palladium wurde leicht die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, wobei ein farbloses Öl mit einzigem, an Amylacetat erinnerndem Geruch entstand. Dieses Keton erwies sich als identisch dem von O. Wallach<sup>1)</sup> beschriebenen 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan. Durch Oxydation mit Natriumhypobromit wurde es zu der gleichfalls bekannten 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)<sup>2)</sup> abgebaut, die von Wallach in 3-Isopropyl-cyclopentanon-(1) übergeführt worden ist.



Um genaue Vergleiche zu ermöglichen, wurde 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan nach den Literatur-Angaben hergestellt. Man erhält es durch Hydrie-

<sup>1)</sup> A. 884, 201 [1911].

<sup>2)</sup> F. Semmler, B. 89, 285 [1906]; O. Wallach, A. 884, 202 [1911].