

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.

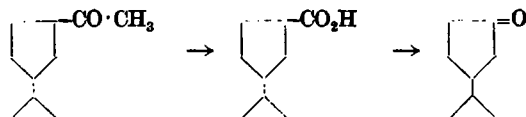
### 83. Harry Schmidt: 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopenten-(5), ein neuer Bestandteil des spanischen Eucalyptusöls von *E. globulus*.

[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.

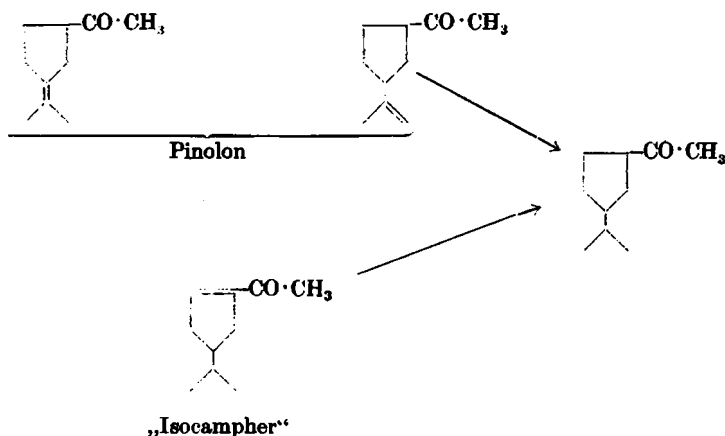


Um genaue Vergleiche zu ermöglichen, wurde 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan nach den Literatur-Angaben hergestellt. Man erhält es durch Hydrie-

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

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

nung von 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(5) („Isocampher“<sup>3)</sup>), von dem zwei Doppelbindungsisomere nachstehender Formeln unter dem Namen Pinolon<sup>4)</sup> bekannt sind.



Je nachdem die Hydrierung mit Palladium oder Nickel durchgeführt wird, weichen die Konstanten ein wenig voneinander ab, was durch die sterischen Ver-

Tafel 1. Eigenschaften von 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan-Präparaten.

3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan, hergestellt aus	Sdp.	$d_{20}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	Schmp. des Semicarb.	nach
Pinolon dch. Hydrierung m. Palladium-Tierkohle	211°	0.889	$\pm 0^\circ$	1.4476 (b. 21°)	164 bis 165°	Wallach, A. 384, 201 [1911].
„Isocampher“ dch. Hydrierung m. Palladium-Tierkohle	211°	0.889	aktiv	1.44660	164°	Wallach, A. 392, 71 [1912].
Pinolon dch. Hydrierung mit Nickel	212°	0.891	$\pm 0^\circ$	1.44912	157°	eigenen Versuchen
„Isocampher“ dch. Hydrierung mit Nickel	—	—	—	—	157°	
Fünfringketon aus Öl v. Eucalyptus glob. dch. Hydrierung m. Nickel	212°	0.892	$\pm 0^\circ$	1.44902	157°	
Fünfringketon aus Öl v. Eucalyptus glob. dch. Hydrierung m. Palladium-Tierkohle	211°	0.899	$\pm 0^\circ$	1.44802	163°	

hältnisse bedingt sein dürfte. Auch die Semicarbazon-Schmelzpunkte sind et-

<sup>3)</sup> 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopenten-(5) („Isocampher“) entsteht nach A. Angeli und E. Rimini (Gazz. chim. Ital. 26, 40, 318 [1890]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher oder Fenchonnitrimin. Zur Aufklärung der Konstitution vergl. O. Wallach, A. 392, 69 [1912].

<sup>4)</sup> O. Wallach (A. 384, 193 [1911]) fand, daß Pinoltribromid bei der Zinkstaub-reduktion in ein extracyclisches, ungesättigtes Fünfringketon übergeht, das von ihm Pinolon genannt wurde.

was verschieden<sup>5)</sup>. In der Tafel 1 sind die Konstanten der aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien erhaltenen 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentane nach Literatur-Angaben und nach eigenen Versuchen zusammengestellt, aus denen die Identität des hydrierten neuen Ketons mit 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan hervorgeht.

Das gleiche gilt für die durch die Hypobromit-oxydation erhaltenen 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäuren-(1) und die Schmelzpunkte der Amide, wie aus Tafel 2 ersichtlich ist.

Tafel 2. Eigenschaften von 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-Präparaten.

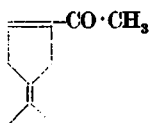
3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), hergestellt aus	$d_{15}$	$\alpha_D$	$n_D^{20}$	Schmp. des Amids	nach
Camphenilon .....	0.987	—	1.45662	168°	Semmler, B. 39, 2581 [1906].
Dihydropinolon .....	—	inaktiv	—	164°	Wallach, A. 384, [1913].
Dihydroisocampher .....	—	aktiv	—	164°	Wallach, A. 392, [1912].
hydriertem Fünfringketon aus Öl von Eucalyptus globulus .....	0.988	$\pm 0^\circ$	1.45632	164°	eigenen Versuchen

War somit das Kohlenwasserstoffgerüst in dem neuen Keton aus Öl von Eucalyptus globulus sicher erkannt, so konnte auch die Lage der beiden Doppelbindungen weitgehend aufgeklärt werden. Für die Konjugation zur Keto-Gruppe sprach neben der Molekular-Refraktion die Bildung eines Oxyds und die Reaktion mit Natriumsulfit. Die erwartete Oxaminoxim-Bildung trat aber nicht ein, sondern es wurde auch mit überschüss. Hydroxylamin nur ein normales Oxim erhalten. Die zweite Doppelbindung kann nicht in doppelter Konjugation und damit innerhalb des Fünfringes liegen. Diese stellt sich vielmehr erst beim Regenerieren des Semicarbazons mit Schwefelsäure ein, wobei ein dunkelfarbiges, isomeres Keton mit sehr hoher Exaltation entsteht. Der Beweis der extracyclischen Lage der Doppelbindung wurde durch die Überführung in Pinolon gebracht. Mit Natrium und feuchtem Äther trat analog wie beim Carvon Reduktion der Ketogruppe und der benachbarten Doppelbindung zu einem Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  ein, der bei der Oxydation Pinolon lieferte. Das Keton war in den Konstanten, im Semicarbazon-Schmelzpunkt und geruchlich identisch mit einem aus Pinoltribromid hergestellten Pinolon<sup>6)</sup>. Da nach Wallach Pinolon als ein Gemisch von Isopropyliden- und Isopropenyl-acetyl-cyclopentan anzusprechen ist, käme somit dem neuen Keton aus dem Öl von Eucalyptus

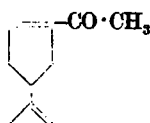
<sup>5)</sup> Der genaue Schmelzpunkt des Semicarbazons ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. Wallach gibt „mäßig schnelles“ Erhitzen an, während wir bei unseren Versuchen langsam erhitzt haben.

<sup>6)</sup> Das Semicarbazon ließ sich in Anteile zerlegen, die bei 157° und über 170° schmolzen. Das gleiche gibt Wallach für sein Pinolonsemicarbazon an (A. 306, 269 [1899]). Je nachdem das höher oder das niedriger schmelzende Semicarbazon regeneriert wurde, erhielten wir Pinolone mit etwas verschiedenen Dichten.

globulus die Konstitution eines 3-Isopropyliden- oder 3-Isopropenyl-1-acetyl-cyclopentens-(5) zu.



I.



II.

Seine optische Inaktivität würde in Übereinstimmung mit der Formel I stehen, da diese im Gegensatz zur Formel II kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Doppelt ungesättigte Fünfringketone mit der CO-Gruppe in der Seitenkette sind bisher nicht bekannt gewesen. Ihr Vorkommen in Naturölen ist von besonderem Interesse, da sie in Verwandschaft zu dem geruchlich sehr wertvollen Jasmon stehen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Reindarstellung von 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopenten-(5).

500 g rohes Fünfringketon aus dem Nachlauf des Öls von *Eucalyptus globulus*<sup>7)</sup> wurden mit Äther-Kohlensäure zum Erstarren gebracht und dann im Freien bei  $-5^{\circ}$  so lange abgenutscht, bis kein Öl mehr abfloß. Die festen Anteile wurden in 10% leichtsiedendem Petroläther gelöst, erneut ausgefroren und abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther wurden 150 g wasserhelles, kümmel-anisartig riechendes Öl erhalten, das nach der Vakuumdestillation folgende Konstanten zeigte:  $d_{16}^0$  0.9534,  $n_D^{20}$   $\pm 0^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.49469, Erstp.  $+5.2^{\circ}$ .

$C_{10}H_{14}O \cdot \frac{1}{2}(150.2)$  Ber. Mol.-Refr. 45.26 Gef. Mol.-Refr. 46.24.

Semicarbazon: Aus Methanol kleine Nadeln vom Schmp.  $202^{\circ}$ .

$C_{11}H_{17}ON_3$  (207.2) Ber. C 63.72 H 8.28 N 20.28 Gef. C 64.01 H 8.43 N 20.10.

Oxim: Harte Prismen aus Methanol vom Schmp.  $66-67^{\circ}$ .

$C_{10}H_{15}ON$  (165.2) Ber. C 72.65 H 9.15 N 8.50 Gef. C 72.60 H 9.15 N 8.60.

Spaltung des Semicarbazons mit Säuren: Gleiche Mengen Semicarbazon und Phthalsäure ergaben mit Dampf destilliert ein farbloses Öl mit folgenden Konstanten:  $d_{15}^0$  0.9557,  $n_D^{20}$  1.49497, ME. 0.89.

Bei der Spaltung des Semicarbazons mit 20-proz. Schwefelsäure wurde hingegen ein dunkelbraunes Öl mit veränderten Konstanten erhalten:  $d_{15}^0$  0.969,  $n_D^{20}$  1.51148, ME. 1.51. Das Öl ist sehr sauerstoffempfindlich und hat einen anisartigen Geruch.

Semicarbazon: Krystallpulver aus Methanol (sehr schwer löslich) vom Schmp.  $215^{\circ}$ .

$C_{11}H_{17}ON_3$  (207.2) Ber. C 63.73 H 8.28 Gef. C 63.79 H 8.24.

#### Hydrierung des 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopentens-(5) zum 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentan.

Mit Nickel: 150 g reines neues Keton wurden in 50 g Äthylalkohol mit 10 g neutralem Nickelkatalysator im Hochdruckautoklaven bei etwa  $100^{\circ}$  hydriert. Die Hydrierung stoppte nach Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt war ein farbloses Öl mit minzigem, an Amylacetat erinnerndem Geruch. Es zeigte nach der Reinigung

<sup>7)</sup> Abtrennung s. vorangehende Arbeit (B. 80, 528 [1947]).

über das Semicarbazon (Spaltung des Semicarbazons mit Phthalsäure durch Wasserdampfdestillation) die in der Tafel 1 angegebenen Konstanten.

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.85 H 11.77 Gef. C 78.03 H 11.87.

Semicarbazon: Aus verd. Methanol seidig glänzende Blättchen vom Schmp. 156 bis 157°.

$C_{11}H_{21}ON_3$  (212.3) Ber. C 62.41 H 9.99 Gef. C 62.47 H 9.75.

Oxim: Flüssig.

Mit Palladium: 10 g reines Keton wurden in der Ente mit 1 g Palladium-Tierkohle (10-proz.) solange mit Wasserstoff geschüttelt, bis die für zwei Doppelbindungen ber. Menge Wasserstoff aufgenommen war. Das Hydrierungsprodukt wurde mit wenig Kaliumpermanganatlösung versetzt und erst mit Dampf, dann i. Vak. destilliert. Man erhielt ein farbloses Öl, das im Geruch von dem Nickelhydrierungsprodukt nicht zu unterscheiden war, jedoch einen geringen Unterschied in den Konstanten und im Semicarbazonschmelzpunkt zeigte. Palladium und Nickel sind in ihrer Eigenschaft als Hydrierungskatalysator nicht gleichartig und führen zu sterisch verschiedenen Hydrierungsprodukten.

Semicarbazon: Aus verd. Methanol glänzende Blättchen, die langsam erhitzt, bei 163° schmolzen.

Abbau des 3-Isopropyl-1-acetyl-cyclopentans zur 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1).

50 g durch Hydrierung mit Nickel gewonnenes Isopropyl-acetyl-cyclopentan wurden mit einer in der Kälte hergestellten Hypobromitlösung aus 51 ccm Brom, 120 g Natriumhydroxyd und 2 l Wasser 12 Stdn. geschüttelt. Bromoform und nicht angegriffenes Keton wurden mit Dampf abgeblasen, der Kolbenrückstand angesäuert und weiter mit Dampf destilliert. Abgeblasen wurden 25 g farbloses, wasserklares Öl mit folgenden Konstanten: Sdp.<sub>8</sub> 120–122°,  $d_{16}^{20}$  0.9879,  $\alpha_D^{20}$   $\pm 0^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.45632.

$C_9H_{16}O_2$  (156.2) Ber. C 69.18 H 10.33 Gef. C 69.02 H 10.57.

Silbersalz:  $C_9H_{15}O_2Ag$  (263.0) Ber. Ag 41.03 Gef. Ag. 41.08.

Säureamid: 10 g Säure wurden mit der gleichen Menge Thionylchlorid mehrere Stdn. stehengelassen, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte. Das rohe, dunkelbraune Säurechlorid wurde in eiskalte, konz. wäßr. Ammoniaklösung gegossen, wobei unter heftiger Reaktion das Amid als weißer Niederschlag ausfiel. Dieser wurde gewaschen und aus 50-proz. Methanol umkristallisiert. Atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 164 bis 165°. Mit dem gleichschmelzenden Amid aus Dihydropinolon gemischt, trat keine Veränderung des Schmelzpunktes ein.

$C_9H_{17}ON$  (155.2) Ber. C 69.61 H 11.08 Gef. C 69.80 H 10.80.

Reduktion des 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopentens mit Natrium und feuchtem Äther zum Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  (Pinolol).

20 g Keton (rein) wurden in 1 l feuchtem Äther mit 40 g Natrium 6 Stdn. reduziert. Nachdem durch allmähliche Zugabe von Wasser alles Natrium verbraucht war, wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Erhalten wurden 13 g dickflüssiges Öl mit terpincol- und linaloolartigem Geruch und folgenden Konstanten:  $d_{15}^{20}$  0.926,  $n_D^{20}$  1.47769,  $\alpha_D^{20}$   $\pm 0^\circ$ .

$C_{10}H_{18}O$  (154.2) Ber. C 77.85 H 11.77 Gef. C 77.57 H 12.17.

Oxydation zum Keton  $C_{10}H_{16}O$  (Pinolon): 10 g Natriumreduktionsprodukt wurden nach Beckmann oxydiert, mit Dampf destilliert und mit Semicarbazidlösung versetzt. In glänzenden Schuppen fiel sofort ein Semicarbazon aus, das nach einigen Stunden abgesaugt wurde. Schmp. aus Methanol 158°; Ausb. 3 g. Die Semicarbazon-Mutterlaugen wurden in Ggw. von Phthalsäure mit Dampf destilliert und das übergegangene Öl wurde erneut mit Semicarbazid umgesetzt. Das jetzt ausfallende Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 171° und gab mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden, nach Wallach aus Pinoltribromid hergestelltem Pinolonsemicarbazon gemischt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Beim Regenerieren des Ketons durch

Dampfdestillation des Semicarbazons in phthalsaurer Lösung wurde ein Öl, dessen Konstanten denen des Pinolons sehr nahekam, erhalten:  $d_{15}^0$  0.928,  $\alpha_D$ :  $\pm 0^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.46807. ( $C_{10}H_{16}O^8$ ) (152.2) Ber. Mol.-Refr. 45.72 Gef. Mol.-Refr. 45.91.

Der etwas minzige Geruch erinnert an Amylacetat und Methylheptenon.

Pinolon aus Pinoltribromid: 50 g Rohpinolon, die nach dem Schema<sup>8)</sup> Terpeneol  $\rightarrow$  Pinol  $\rightarrow$  Pinoldibromid  $\rightarrow$  Pinoltribromid  $\rightarrow$  Pinolon hergestellt waren, wurden mit Semicarbazidacetat umgesetzt. Das sofort ausfallende Semicarbazon krystallisierte aus Methanol in glänzenden Blättchen, die nach zweimaligem Umkrystallisieren bei  $171^\circ$  schmolzen. Beim Regenerieren wurde ein farbloses Öl mit minzigem, an Amylacetat erinnerndem Geruch und folgenden Konstanten erhalten:  $d_{15}^0$  0.913,  $n_D^{20}$  1.47622. Wallach<sup>9)</sup> gibt für das aus einem bei  $153^\circ$  schmelzenden Pinolon-semicarbazon regenerierten Öl etwas niedrigere Werte an:  $d_{20}^0$  0.916,  $n_D^{20}$  1.46603.

Dihydropinolon: 10 g Pinolon wurden mit einem neutralen Nickelkatalysator und 500 ccm Äthylalkohol im 500-ccm-Hochdruckschüttelautoklaven 2 Stdn. bei 100 Atm. Wasserstoffdruck auf  $180^\circ$  erhitzt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Dampf und dann i. Vak. destilliert. Es war ein dickflüssiges Öl ( $d_{15}^0$  0.899,  $n_D^{20}$  1.45672), das nicht mit Semicarbazid reagierte. Die Hydrierung war also bis zum Alkohol (Dihydropinolol) gegangen. Das Dihydropinolol wurde nach Beckmann oxydiert und das Oxydationsprodukt über das Semicarbazon gereinigt. Das Semicarbazon krystallisierte aus Methanol in glänzenden Blättchen, die bei  $156$ – $157^\circ$  schmolzen und keinen Unterschied gegenüber dem Semicarbazon des hydrierten Fünfringketons aus dem Öl von Eucalyptus glob. aufwiesen (Misch-Schmp.). Auch die aus den Semicarbazonen regenerierten Öle erwiesen sich als gleichartig (s. die Tafel 1).

Der Abbau des Dihydropinolons mit Natriumhypobromit ergab 3-Isopropyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) mit den in der Tafel 2 beschriebenen Eigenschaften.

#### Oxyd des 3-Isopropyliden-1-acetyl-cyclopentens-(5).

10 g Keton  $C_{10}H_{14}O$  in 30 ccm Methanol wurden mit 6.6 ccm *n* NaOH versetzt und bei  $0^\circ$  unter Umschütteln 16.6 ccm 10-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Tag stehengelassen, dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und i. Vak. destilliert. Farbloses Öl mit schwachem Geruch:  $d_{15}^0$  1.043,  $n_D^{20}$  1.47830.

$C_{10}H_{14}O_2$  (166.2) Ber. Mol.-Refr. 45.17 Gef. Mol.-Refr. 45.25.

Semicarbazon: Kleine Nadeln vom Schmp.  $181^\circ$  aus Methanol. Die Verbrennung zeigte, daß die Substanzen noch nicht analysenrein waren.

### 84. Harry Schmidt: Zur Kenntnis des Pfefferminzöls. Vorkommen von Jasmon im ätherischen Öl von *Mentha piperita* L.

[Aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. A. G., Miltitz b. Leipzig.]  
(Eingegangen am 17. Mai 1947.)

In den Nachläufen des amerikanischen, russischen, italienischen und bulgarischen Pfefferminzöls wurden folgende neue Bestandteile gefunden, die z. Tl. wesentlich den feinen Geruch und Geschmack dieser Öle bedingen: das Jasmon  $C_{11}H_{16}O$ , ein Sesquiterpenketon  $C_{15}H_{24}O$ , ein Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$ , *l*-Caryophyllen und ein weiteres bicyclisches Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , ferner eine ungesättigte Octylsäure in freier und veresterter Form. Menthofuran kommt reichlich im amerikanischen Pfefferminzöl vor, während im japanischen Pfefferminzöl die für den Geruchswert besonders wichtigen Bestandteile Jasmon und Menthofuran fehlen.

Zur Gewinnung des in allen Weltteilen sehr begehrten Pfefferminzöls werden hauptsächlich zwei Arten von Pflanzen, *Mentha piperita* L. und *Mentha arvensis* Holmes, in

<sup>8)</sup> Wallach, A. 384, 200 [1911]; 306, 275 [1899].

<sup>9)</sup> A. 306, 276 [1899].