santalene, $C_{15}H_{24}$ über (terpentinartig riechende Flüssigkeiten). Das α -Isosantalol siedet bei $255-56^{\circ}C$. und zeigt $[\alpha]_D + 0,2^{\circ}$, das β -Isosantalol bei $259-60^{\circ}C$., $[\alpha]_D + 6,1^{\circ}$. Die beiden Santalole sind primäre Alkohole der Formel $C_{15}H_{26}O$. Die Konstanten ihrer Esterifizierungsgeschwindigkeiten und -grenzen sind für die α -Verbindung 41,7 und 68,5, für die β -Verbindung 43,6 und 69.

Verf. bemerkt zum Schluss, dass infolge eines Irrtums das spez. Gewicht des Sandelholzöles in seiner ersten Arbeit (l. c.) fälschlich mit 0,9684 anstatt 0,9871 bei $0^{\circ}C$. angegeben worden sei.

Wie man sieht, kommt Guerbet bei ungefähr gleicher Arbeitsweise bezüglich des α -Santalols in zwei Punkten zu wesentlich anderen Resultaten wie ich. Nach ihm ist das α -Santalol ein schwach links drehender Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$; nach meiner Untersuchung dreht derselbe schwach rechts und hat die Formel $C_{15}H_{24}O$. Ich glaube, dass Herr Guerbet doch noch nicht lange genug fraktioniert hat, um den Gehalt des stark links drehenden β -Santalols im α -Santalol auf ein solches Minimum zu reduzieren, dass die Rechtsdrehung des letzteren zum Vorschein kam. Da ferner weder die Richtigkeit der Formel $C_{15}H_{26}O$ für den α -Alkohol, noch die der Formel $C_{15}H_{24}$ für das aus ersterem abgespaltene α -Isosantalol durch Analysen bestätigt wird, so halte ich meine oben begründete Ansicht über die Zusammensetzung des α -Santalols aufrecht.

II. Zur Kenntnis des ostindischen Sandelholzöles.¹⁾

Von Friedrich Müller.

(Eingegangen den 11. VI. 1900.)

Als Material für die nachstehend beschriebenen, im Laboratorium der Firma Heine & Co., Leipzig, ausgeführten Untersuchungen diente ein von der genannten Firma durch Dampfdestillation aus dem zerkleinerten Holze von *Santalum album* L. gewonnenes Oel (ostind. Sandelholzöl). Indessen ging ich nicht direkt von dem so erhaltenen rohen Oele aus, sondern von zwei besonders interessierenden Bestandteilen desselben, einmal den sich bei der Destillation ergebenden Vor-

¹⁾ Die Publikation meiner bereits im Herbst 1899 durch äussere Umstände unterbrochenen Versuche erfolgt in diesem noch nicht völlig abgerundeten Zustande infolge verschiedener Veröffentlichungen von anderer Seite über denselben Gegenstand.

läufen des zu ca. 90% aus schweren flüchtiger Sesquiterpenalkoholen bestehenden Oeles und sodann von den im rohen Sandelholzöl teils in freiem Zustande, teils in Form von Estern vorkommenden sauren Komponenten desselben. Letztere wurden z. T. aus den Verseifungslaugen des Oeles gewonnen, die sich bei dem der genannten Firma patentierten Verfahren¹⁾ ergeben.

I. Untersuchung der Vorläufe.

Ich ging bei dieser Untersuchung von einem 3550 g wiegenden ersten Vorlauf aus, der bei der Wasserdampf-Destillation von etwa 300 Kilo Sandelholzöl erhalten war. Da dieser Vorlauf nicht ganz unerhebliche Mengen einer festen Säure in freiem Zustande, der Teresantal-säure enthielt, von der im 2. Teil dieser Abhandlung die Rede sein soll, so wurde er vor weiterer Verarbeitung zunächst mit ca. 3 % iger²⁾ Natronlauge durchgeschüttelt. Das so erhaltene, gut gewaschene, säurefreie Produkt wurde einer oft wiederholten, sorgfältigen Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Nach successiver Fortlassung der etwa bis 135° herab (15 mm Druck) siedenden Anteile, die nach einer privaten Mitteilung des Herrn H. v. Soden Körper von sesquiterpenartigem Charakter enthalten sollten³⁾, die mich hier weniger interessierten, erhielt ich folgende Fraktionen:

Fraktion	Sdp. 15 mm	Gewicht, g	Spez. Gew. (15°)	Opt. Drehung (100 mm- Rohr)
1	35— 37°	100	0,872	— 0° 30'
2	37— 40°	4	0,873	—
3	40— 45°	3	0,876	—
4	45— 50°	4	0,879	—
5	50— 60°	3	0,881	—
6	60— 70°	9	0,893	— 14° 20'
7	70— 80°	16	0,945	— 20°
8	80— 90°	77	0,980	— 28° 15'

¹⁾ Behandlung des rohen Oeles mit heissem alkoholischen Alkali. D. R.-P. No. 110485.

²⁾ Kohlensäure Alkalien sind weniger zu empfehlen, da sie die schwache Säure nicht quantitativ entfernen; in konzentrierten Laugen sind die Salze der Säure schwer löslich.

³⁾ Die Elementar-Analyse einer derartigen Fraktion vom Siedepunkt ca. 262° (gew. Druck) ergab auf C₁₅H₂₄ stimmende Zahlen.

Fraktion	Sdp. 15 mm	Gewicht, g	Spez. Gew. (15°)	Opt. Drehung (100 mm- Rohr)
9	90—100°	71	0,978	— 35° 45'
10	100—110°	40	0,963	— 29° 30'
11	110—120°	72	0,927	— 13° 35'
12	120—122°	68	0,909	— 11° 50'
13	122—124°	214	0,902	— 13° 15'
14	124—126°	334	0,898	— 19° 37'
15	126°	608	0,898	— 17° 20'
16	126—128°	140	0,896	— 24° 25'
17	128—130°	27	0,896	— 30°
18	130—132°	81	0,899	— 29° 22'
19	132—134°	62	0,899	— 26° 10'
20	134—136°	46	0,899	— 26°
21	136—138°	13	0,902	— 29° 25'

Die niedrigeren Fraktionen zeigten einen äusserst intensiven pinen- und kampherartigen Geruch. Die Intensität desselben nimmt mit steigendem Siedepunkt stark ab und die über 120° etwa siedenden Fraktionen besitzen nur noch einen sehr schwachen Geruch.

Wie aus den in der Tabelle zusammengestellten Eigenschaften der Fraktionen hervorgeht, sind darin anscheinend mindestens 3 verschiedene Körper enthalten, einer von sehr niedrigem Siedepunkt und niedrigem spez. Gewicht (Fraktion 1), einer von hohem spez. Gewicht und hoher opt. Drehung (Fraktionen 8 und 9) und ein bei ca. 126° und 15 mm Druck siedender, mit dem spez. Gewicht von ca. 0,899, der die Hauptmenge der Fraktionen 13—21 ausmacht. Auch die letzteren Fraktionen bestehen nach ihren Eigenschaften zweifellos fast ausschliesslich aus den Sesquiterpenen, deren Anwesenheit im Sandelholzöl schon früher von H. v. Soden und mir konstatiert ist¹⁾, und die Guerbet²⁾ jüngst in 2 Isomere, α - und β - Santalen, zerlegt hat. Bei den Sesquiterpenen habe ich mich darauf beschränkt, zu konstatieren, dass die Hauptfraktion vom Siedepunkt 126° (15 mm Druck) weder mit Nitrosylchlorid³⁾ noch mit den Halogenen nach den gebräuchlichen Methoden feste Derivate lieferte.

¹⁾ H. v. Soden und F. Müller, Pharm. Ztg. 44, 258. — Vgl. auch die vorstehende Arbeit von H. v. Soden.

²⁾ Guerbet, Comptes rendus, 1900, I, 417.

³⁾ Guerbet (Comptes rendus 1900, I, 1324) hat inzwischen nach anderer Methode kristallisierte Santalennitrosochloride erhalten.

Santen: C_9H_{14} .

Die beim Fraktionieren der Sandelholzölvorläufe erhaltene, am niedrigsten siedende Fraktion (Sdp. $35-37^\circ$ bei 15 mm Druck) wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert und lieferte folgende Fraktionen:

Sdp. 760 mm:	1)	139—140°	73 g	$D_{15} = 0,8715$
" 760 "	2)	140—142°	8 "	" = 0,876
" 760 "	3)	142—145°	4 "	" = 0,877
" 760 "	4)	145—150°	2 "	" = 0,880.

Ein Teil der so erhaltenen Hauptfraktion wurde nochmals, über metallischem Natrium, destilliert. Die Gesamtmenge siedete konstant bei $139-140^\circ$ und zeigte ein spez. Gewicht von 0,8710 bei 15° . Analysen (des über Natrium destillierten Produktes):

1)	Subst. 0,1108:	H ₂ O = 0,1166,	CO ₂ = 0,3574 g
2)	" 0,0980:	H ₂ O = 0,1024,	CO ₂ = 0,3172 "
	Gefunden:	1) C = 87,97 %,	H = 11,69 %
	"	2) C = 88,27 "	H = 11,61 "
Berechnet	für C ₉ H ₁₄ :	C = 88,52 "	H = 11,48 "
"	" C ₁₀ H ₁₆ :	C = 88,23 "	H = 11,76 "

Nicht nur der Siedepunkt, sondern auch die Analysen sprechen für die Formel C_9H_{14} , welche durch die Analysen der folgenden Derivate sichergestellt wird. Es liegt somit ein neuer Kohlenwasserstoff vor, der ein nächst niedrigeres Homologes der Terpene $C_{10}H_{16}$ darstellt. In der That weist dieser Kohlenwasserstoff, den ich als Santen bezeichnen will, in mehreren Punkten eine bemerkenswerte Aehnlichkeit namentlich mit dem Pinen auf. Sein Geruch nicht nur erinnert an Pinen mit einem Anklang an Kampher, sondern er liefert auch ein festes Salzsäureadditionsprodukt, das in Geruch und Verhalten frappante Aehnlichkeit mit Pinenchlorhydrat besitzt. Mit Nitrosylchlorid und salpetriger Säure giebt er feste Additionsprodukte.

Santen-Nitrosochloride.

Es gelingt leicht, aus dem Santen nach folgender Vorschrift ein prachtvoll kornblumenblaues Nitrosochlorid zu erhalten. In ein durch Kältemischung gut abgekühltes Gemenge von 5 g Santen, der gleichen Menge Eisessig und 6 g Aethylnitrit tropft man langsam 7,5 ccm konzentrierte Salzsäure (33%) worauf sich die Hauptmenge des Nitrosochlorids in schönen Krystallen abscheidet. Den in den Laugen gelösten Rest bekommt man, wenn man den Alkohol noch aus der Kältemischung schnell abdunstet. Man erhält so leicht aus dem Santen das gleiche Gewicht Nitrosochlorid, das man am besten schnell absaugt und mit wenig auf -20° abgekühltem Alkohol nachwäscht. Das blaue Nitrosochlorid zeichnet sich durch eine grosse Löslichkeit

in fast allen organischen Lösungsmitteln aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 108° . Zum Unterschied von der gleich zu erwähnenden farblosen Modifikation will ich die blaue α -Nitrosochlorid nennen. Nach kurzer Zeit nämlich, oft schon nach wenigen Stunden, geht die α -Modifikation des Santennitrosochlorids in eine weisse Modifikation über, die ich als β -Santennitrosochlorid bezeichnen will. Diese Polymerisation — denn mit einer solchen hat man es zweifellos zu thun — kündigt sich zunächst dadurch an, dass die schöne Farbe des α -Nitrosochlorids anfängt unscheinbarer zu werden, worauf dann die Umwandlung im Laufe weniger Tage vollendet ist. Die β -Modifikation zeichnet sich durch eine auffallende Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie durch eine erheblich grössere Beständigkeit aus. Beim Erhitzen auf ca. 90° färbt es sich intensiv blau unter Zurückverwandlung in die blaue α -Modifikation, um sodann wie diese unter Zersetzung bei 108° zu schmelzen.

Ueber sehr ähnliche Verhältnisse hat kürzlich Wallach¹⁾ beim Pinol berichtet. Hier bildet sich zunächst ein farbloses, bimolekulares Nitrosochlorid, das bei steigender Temperatur in die monomolekulare, intensiv blaugefärbte Form übergeht. Beim Santen erhält man primär das blaue Nitrosochlorid, das sich schnell zu der farblosen Modifikation polymerisiert. Jedoch tritt auch hier beim Erwärmen wieder Spaltung in die blaue Form ein.

Analyse des α -Nitrosochlorids:

0,2546 g gaben im Bombenrohr 0,1922 g AgCl.

Gefunden: Cl = 18,64%. Ber. für $C_9H_{14}NOCl$: Cl = 18,89%.

Santennitrolamine.

Charakteristische, krystallisierte Nitrolamine konnten bei der Umsetzung des α -Nitrosochlorids mit verschiedenen Basen nicht erhalten werden. Mit Piperidin resultierte lediglich ein grünlich gefärbtes Oel, Toluidin zersetzte das Nitrosochlorid völlig; mit Anilin und β -Naphthylamin wurden zwar dunkelgefärbte bezw. ziegelrote feste Reaktionsprodukte erhalten, dieselben sind aber kaum zu reinigen und nicht geeignet, das Santen zu charakterisieren.

Santennitrosit.

Auch mit salpetriger Säure liefert das Santen ein intensiv blau gefärbtes, festes Additionsprodukt. Uberschichtet man eine Lösung von 5,5 g Natriumnitrit in 15 g Wasser mit einer solchen von 2,5 g Santen in ca. 20 g Aether und tropft dann langsam eine Lösung von

¹⁾ Wallach, Ann. 306, 278.

3,9 g konzentrierter Salzsäure (ca. 33%) ein, so bläut sich die ätherische Schicht nach kurzer Zeit und nach beendiger Reaktion hinterbleibt beim Verdunsten des mit Wasser gewaschenen Aethers eine erhebliche Menge (ca. 4 g) eines blauen krystallinischen Körpers. Sein Verhalten gegenüber manchen Lösungsmitteln, wie Petroläther, deutet darauf hin, das kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge eines blauen mit einer geringeren Menge eines grünen Körpers entstanden ist, zu deren Trennung noch keine Versuche unternommen wurden. Auch dieser nitrositartige Körper schien sich — vielleicht nur in noch nicht reinem Zustande — nach einigen Wochen zu zersetzen.

Santenchlorhydrat.

Sättigt man eine Lösung des Santens in etwa dem gleichen Gewicht trockenen Aethers vorsichtig mit trockner, gasförmiger Salzsäure, so hinterbleibt bei schnellem Verdunsten des Aethers ein festes, farbloses Hydrochlorid. Man lässt am besten den Aether schnell völlig verdunsten, da das Chlorhydrat schon in Aetherdämpfen sofort zerfließt, und presst es kurze Zeit auf Thon ab. Der Körper ist in Geruch und Flüchtigkeit kaum von Pinenchlorhydrat zu unterscheiden, auch gegen etwas erhöhte Temperatur sowie Spuren von Feuchtigkeit ist er sehr empfindlich. Um ihn in guter Ausbeute zu erhalten, muss man frisch destilliertes Santen verwenden. Das Hydrochlorid scheint sich leicht zu isomerisieren, da es nach wenigen Tagen sowohl an der Luft wie auch im Exsiccator sich verflüssigte. Den Schmelzpunkt konnte ich zu etwa 80° ermitteln, indessen dürfte derselbe vielleicht noch etwas höher liegen.

Ein schon einige Tage altes und daher nicht mehr ganz einwandfreies Präparat des Santenhydrochlorids gab folgende Analyse:

Subst. 0,1876: $\text{AgCl} = 0,1630 \text{ g.}$

Gefunden: $\text{Cl} = 21,45\%$. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14} \cdot \text{HCl}$: $\text{Cl} = 22,35\%$.

Immerhin ist ersichtlich, dass Santen ein Monochlorhydrat bildet.

Santentribromid.

Zur Charakterisierung des Santens gut geeignet ist das Tribromid. Man erhält es, wenn man in eine trockene Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs, die durch eine gute Kältemischung gekühlt wird, die 2 Mol. entsprechende Menge Brom vorsichtig eintropft. Nach einiger Zeit beginnt eine allmählich stärker werdende Abspaltung von Bromwasserstoff. Ist alles Brom eingetragen, so lässt man den geringen Ueberschuss desselben zweckmässig zusammen mit dem Chloroform abdunsten. Es hinterbleibt ein schweres Oel, dass an einem kühlen

Ort nach wenigen Tagen fast völlig erstarrt. Die nach Abpressen auf kaltem Thon erhaltenen etwas klebrigen Krystalle schmelzen nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 62—63° und haben die Zusammensetzung $C_9H_{18}Br_3$.

Analysen:

- 1) Subst. 0,1935: $H_2O = 0,0671$, $CO_2 = 0,2088$ g
 2) „ 0,2064: $AgBr = 0,3174$ g
 3) „ 0,1906: $AgBr = 0,2952$ „
 Gefunden: C = 29,43%, H = 3,85%, Br = 65,44%
 „ — — — 2) Br = 65,91%
 Ber. für $C_9H_{18}Br_3$: C = 29,92%, H = 3,60%, Br = 66,48%

Oxydation des Santens.

Um eventl. einen Fingerzeig bezüglich der Konstitution des Santens zu bekommen, wurde eine geringe Menge desselben oxydiert. Verbraucht wurde die etwa 5 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Permanganat. Aus der Oxydationslauge konnte indessen nur eine sehr geringe Menge einer flüssigen, ziemlich wasserlöslichen Säure gewonnen werden, von deren Untersuchung wegen zu geringer Menge Abstand genommen werden musste.

Ketone aus Sandelholzvorläufen.

Die oben (Seite 367) erhaltenen bei ca. 80—100° (15 mm) siedenden Fraktionen 8 und 9, die sich durch ein auffallend hohes spez. Gewicht auszeichneten, enthalten als Hauptbestandteil ein neues Keton $C_{11}H_{18}O$. Zur Isolierung desselben empfiehlt sich sein Semikarbazon. Das Oxim war nicht nur beim Behandeln der Fraktionen mit überschüssigem Hydroxylamin schwer fest zu erhalten, sondern bildete auch bei der Abspaltung des Stickstoffs kein Keton zurück. Mit alkoholischem Semikarbazid hingegen gab das rohe Keton schon nach kurzer Zeit ein krystallinisches Semikarbazon, das mit Petroläther gewaschen bei ca. 215° schmolz. Die Menge des auskrystallisierenden Semikarbazons ist nur gering. Fällt man indessen die von dem Semikarbazon abfiltrierten Laugen nach mehreren Tagen mit Wasser aus, so erhält man eine erheblich grössere Menge Semikarbazon, das aber erheblich tiefer schmilzt. Aus 64 g der zwischen 80 und 110° (15 mm Druck) siedenden Fraktionen wurden 7,1 g des hochschmelzenden und 41,5 g des niedriger schmelzenden Semikarbazons gewonnen. Diesen in reinem Zustande bei 224° bzw. 175° schmelzenden Semikarbazonen liegen verschiedene Ketone zu Grunde.

Das bei der wiederholten Behandlung der Ketonfraktionen mit Semikarbazid hinterbleibende Produkt besitzt einen äusserst unangenehmen und intensiven Geruch, der fast an den gewisser Stickstoffbasen erinnert. Eine Untersuchung dieses Körpers steht noch aus.

Santalol $C_{11}H_{16}O$.

Von dem eben erwähnten niedrigschmelzenden und leichter in Alkohol löslichen Semikarbazol wurden 38 g bis zur völligen Geruchlosigkeit mit einem Gemenge von Petroläther und wenig Aether gewaschen. Aus den restierenden 19 g wurden durch Zersetzen mit heisser verd. Schwefelsäure 10 g eines farblosen Ketons gewonnen, das im Geruch an Kampher und Thujon erinnerte. Aus dem beim Waschen in Lösung gehenden Semikarbazol kann bei entsprechender Aufarbeitung gleichfalls noch ein sehr reines Santalol gewonnen werden. Der Siedepunkt des reinen Santalols liegt bei $214-215^{\circ}$, bezw. $88-89^{\circ}$ unter 15 mm Druck, das spez. Gewicht bei 15° ist 0,9906 und die optische Drehung im 100 mm Rohr -62° .

Analysen:

- 1) Subst. 0,1215: $H_2O = 0,1136$, $CO_2 = 0,3570$ g
 2) „ 0,1198: $H_2O = 0,1093$, $CO_2 = 0,3536$ „

Gefunden: 1) C = 80,13%, H = 10,39%
 „ 2) C = 80,50 „ H = 10,14 „

Berechnet für $C_{11}H_{16}O$: C = 80,49 „ H = 9,76 „

Da somit ein neues Keton $C_{11}H_{16}O$ vorliegt, will ich es vorläufig als Santalol bezeichnen. Dasselbe ist isomer, aber nicht identisch mit dem von A. Hesse aus Jasminblütenöl isolierten Jasmon¹⁾.

Santaloloxim.

Während die Darstellung eines festen Oxims aus dem nur durch Fraktionieren gereinigten Keton Schwierigkeiten bietet, gelingt dieselbe sehr leicht, wenn man von reinem Keton ausgeht. Löst man das wie oben beschrieben durch Semikarbazid gereinigte Santalol mit einem nicht zu kleinen Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat in wenig heissem Methylalkohol, setzt die theoretische Menge Aetzkali in wenig Methylalkohol gelöst hinzu, und kocht ca. 2—3 Stunden, so krystallisiert das entstandene Oxim zu einem erheblichen Teile schon beim Erkalten aus, oder kann in quantitativer Ausbeute durch Eingiessen in Eiswasser sofort fest erhalten werden. Es schmilzt, wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei $74,5-75,5^{\circ}$.

¹⁾ Hesse, Ber. 32, 2617.

Analyse:Subst. 0,1280: $H_2O = 0,1130$, $CO_2 = 0,3457$ g.

Gefunden: C = 73,66%, H = 9,81%

Ber. für $C_{11}H_{16}NOH$: C = 73,74%, H = 9,50%

Santalnoxim giebt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, kein Santalon zurück, sondern einen noch nicht näher untersuchten Körper von angenehm nitrilartigem Geruch. Zur Reinigung des Santalons ist also das Oxim nicht geeignet.

Hydrobromsantalon.

Das Santalon bildet, mit einer kalten, konzentrierten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig behandelt, ein Hydrobromid. Kocht man das von überschüssigem Bromwasserstoff befreite Hydrobromid mit einem Molekül Natriummethylat, so bekommt man ein nur noch geringe Spuren Brom enthaltendes Oel von starkem Kamphergeruch, welches mit überschüssigem Hydroxylamin nach der beim Santalonoxim angewandten Methode ein bei ca. 100° schmelzendes Oxim liefert, dem anscheinend ein dem Santalon isomeres Keton zu Grunde liegen dürfte.

Hochschmelzendes Semikarbazon.

Das oben erwähnte bei 224° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Semikarbazon aus den Ketonfraktionen lieferte mit Schwefelsäure zerlegt, aus 6,5 g—2,2 g eines nach Kampher riechenden Ketons, das indessen im Gegensatz zum Santalon Neigung zum Festwerden zeigte. Eine nähere Untersuchung steht auch hier noch aus.

Was die Menge des im Sandelholzöl enthaltenen Santalons betrifft, so konnte ich bei Untersuchung der Vorläufe zweier Portionen von je 300 Kilo Sandelholzöl einen Gehalt von ca. 0,045 bzw. 0,07% Santalon feststellen. Die Menge des Ketons mit hochschmelzendem Semikarbazon dürfte etwa den 6. Teil derjenigen des Santalons ausmachen.

II. Saure Bestandteile des Sandelholzöles.**Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$.**

Wie schon oben erwähnt, wurden die Sandelholzölvorläufe vor weiterer Verarbeitung mit verdünnter Natronlauge behandelt, um denselben beigemengte Säuren zu entfernen.

Zur Reinigung dieser Säuren wurde ihre alkalische Lösung mit Aether durchgeschüttelt, das überschüssige Natron durch Einleiten von Kohlensäure abgestumpft und nochmals verschiedentlich ausgeäthert, wodurch auch eine sehr geringe Menge phenolartig riechender Körper entfernt werden konnte. Aus der Lauge wurden

dann durch Ausfällen 98 g einer festen Säure gewonnen, die durch wiederholtes Umkrystallisieren auf den konstanten und glatten Smp. 157° gebracht werden konnte. Die Säure krystallisiert aus Alkohol bei langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten Prismen, die an der Basis in der Regel verwachsen sind. Sie destilliert unter 11 mm Druck bei ca. 150° ohne Zersetzung. Charakteristisch sind ihre schwerlöslichen, weissen Ag- und Pb-Salze, ein leicht dissozierendes Ammoniaksalz und ein in Natronlauge schwerlösliches Natronsalz. Die Säure besitzt die Formel $C_{10}H_{14}O_2$.

Analysen:

Freie Säure:	1) Subst. 0,1864:	$H_2O = 0,1410$,	$CO_2 = 0,4904$	g
"	2) " 0,1378:	$H_2O = 0,1070$,	$CO_2 = 0,3655$	"
Ag-Salz:	Subst. 0,2180:	$H_2O = 0,0962$,	$CO_2 = 0,3525$,	Ag = 0,0858 g
Freie Säure, gefunden:				
		1) C = 71,75%,	H = 8,41%	
		2) C = 72,34,,	H = 8,63,,	
		Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$:	C = 72,29,,	H = 8,43,,
Ag-Salz, gefunden:				
		C = 44,10%,	H = 4,90%,	Ag = 39,36%
		Ber. für $C_{10}H_{14}O_2Ag$:	C = 43,96,,	H = 4,76,, Ag = 39,56,,

Die soeben mitgeteilten Eigenschaften der Säure lassen keinen Zweifel, dass dieselbe mit der inzwischen von Guerbet¹⁾ im Sandelholzöl aufgefundenen Teresantalsäure identisch ist, weswegen ich im folgenden diesen Namen beibehalten will.²⁾

Hydrochlorteresantalsäure.

Obleich man die Teresantalsäure ihrer grossen Beständigkeit gegenüber Permanganat für eine gesättigte halten sollte, gelingt es doch, z. B. Halogenwasserstoff an ihr Molekül zu addieren. Leitet man in eine Lösung von Teresantalsäure in wenig Methylalkohol³⁾ — zuletzt unter Eiskühlung — trockne Salzsäure ein, so fällt bald ein krystallinisches Produkt aus, das zunächst noch aus unveränderter Teresantalsäure besteht. Nach ca. 24 stündigem Stehen indessen besitzen die ausgefallenen Krystalle einen bedeutend erhöhten Schmelzpunkt und erweisen sich als chlorhaltig. Saugt man sie nach der genannten Zeit ab, und lässt an der Luft trocknen, so erhält man bei

1) Guerbet, Comptes rendus 1900, I, 417.

2) Die Ausführung vorliegender Untersuchung erfolgte unabhängig von Guerbet, dessen Abhandlung im Februar 1900 erschien. Der die Teresantalsäure betr. Teil dieser Untersuchung war bereits im September 1899 vollendet.

3) In äthylalkoholischer oder ätherischer Lösung verläuft die Reaktion ebenso.

185—186° unter Gasentwicklung schmelzende Krystalle, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol auf 193° gebracht werden kann. Das Filtrat lässt man am besten bis zur Trockne eindunsten, da das Salzsäureadditionsprodukt durch Wasser langsam zersetzt wird. Als Nebenprodukt entstehen anscheinend geringe Mengen eines gechlorten Esters. Hydrochlorteresantalsäure ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Petroläther.

Sie hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2 \cdot HCl$, wie sich aus folgenden Analysen ergibt:

- 1) Subst. 0,2084: $AgCl = 0,1522$ g
 2) „ 0,1410: $H_2O = 0,0966$, $CO_2 = 0,3018$ g
 Gefunden: $Cl = 18,03\%$, $H = 7,61\%$, $C = 58,38\%$

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2 \cdot HCl$: $Cl = 17,49\%$, $H = 7,41\%$, $C = 59,29\%$

Beim Titrieren mit Alkali zeigt die Hydrochlorteresantalsäure, die 2 Moleküle desselben verbrauchen sollte, ein eigentümliches Verhalten, das dadurch kompliziert wird, dass sie nicht nur, statt Teresantalsäure zurückzubilden, ein isomeres Lacton liefert, sondern auch — analog der Entstehung des Styrols aus Hydrobromzimmtsäure — anscheinend unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung in einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} übergeht.

Hydrochlorteresantalsäure neutralisiert nämlich in der Kälte nur 1 Mol. Alkali und auch bei längerem Kochen nur einen Bruchteil des zweiten Moleküls.

Titration:

Subst. 1,1606 g: verbr. kalt 5,8 ccm n-KOH, nach längerem Erhitzen noch 1,7 ccm.

Berechnet für 1,1606 g $C_{10}H_{14}O_2 \cdot HCl$: 2 Mol. KOH = 11,47 ccm n-Lösung.

Teresantalsäurelacton.

Das eben erwähnte auffällige Verhalten der Hydrochlorteresantalsäure gegen Alkali veranlasste zu folgendem Versuch.

1 g der sehr fein verriebenen Hydrochlorteresantalsäure wurde in ca. 50 ccm einer verdünnten Natronlauge eingetragen und sofort durchgeschüttelt. Es fand momentan Lösung der Krystalle statt und nach wenigen Sekunden schied sich ein neuer, fester Körper von borneolartigem Geruch ab. Von diesem wurden 0,8 g durch Abfiltrieren, Waschen und Trocknen rein erhalten. In einigen Fällen — unter noch nicht aufgeklärten Bedingungen — entsteht bei obigem Verfahren ein Produkt, das schwerer fest wird und besser durch Ausäthern aufgearbeitet wird. Es wird nach dem Verdunsten des Aethers nicht sofort fest, sondern erst nach kurzer Zeit, nachdem ein flüssiges, sehr

leicht flüchtiges, kohlenwasserstoffartiges Nebenprodukt gleichfalls verdunstet ist. Auf diesen Körper soll weiter unten eingegangen werden.

Der neutrale, feste Körper von borneolartigem Geruch schmilzt bei 103° und ist zweifellos als ein Lacton anzusprechen, da er dem Ausgangsmaterial, der Teresantalsäure isomer ist. Geringe Spuren von Chlor, die dem Körper hartnäckig anhaften, konnten nicht entfernt werden, da er durch stärker chlorentziehende Mittel verändert wurde; dieselben waren aber so unbedeutend, dass ihr Einfluss auf die Analysenzahlen nicht in Betracht kam.

Analyse:

Subst. 0,1324: $H_2O = 0,1026$, $CO_2 = 0,3510$ g

Gefunden: C = 72,30%, H = 8,61%

Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$: C = 72,29%, H = 8,43%,

Oxyhydroditeresantalsäure.

Aus den zur Entchlörung der Hydrochlorteresantalsäure benutzten Natronlaugen konnten in allen Fällen durch ansäuern mit Schwefelsäure geringe Mengen einer neuen, festen Säure erhalten werden, die zunächst als die dem Teresantalsäurelacton zugehörige Oxysäure angesprochen wurde. Der Schmelzpunkt der rohen Säure lag bei 140 – 145° . Die Analysen der gereinigten Substanz ergaben indessen keine auf $C_{10}H_{16}O_3$ stimmenden Werte. Daher wurden einige Gramm des Lactons durch mehrstündiges Kochen mit verd. Natronlauge aufgespalten, die Lösung, um Verunreinigungen zu entfernen, ausgeäthert und dann die zu erwartende Oxysäure ausgefällt und entsprechend aufgearbeitet. Das so gewonnene Material von verschiedenen Darstellungen wurde theils nur durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol — wobei sich ein Schmelzpunkt von 143 – 144° ergab — theils durch Darstellung des Silbersalzes und Waschen desselben mit Alkohol und Aether, theils durch regenerieren der freien Säure aus dem reinen Silbersalze und nachfolgendes, nochmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Wiederholt ausgeführte Analysen gaben folgende Werte:

I. Säure, Nebenprodukt bei der Lacton-Darstellung.

1) Subst. 0,1212: $H_2O = 0,0928$, $CO_2 = 0,3033$ g

Ag-Salz desselben Produktes:

2) Subst. 0,2420: $H_2O = 0,1096$, $CO_2 = 0,3772$, Ag = 0,0924 g

2a) „ 0,2666: — — Ag = 0,1012 „

II. Säure, aus reinem Lacton dargestellt; Ag-Salz derselben:

3) Subst. 0,2392: $H_2O = 0,1084$, $CO_2 = 0,3718$, Ag = 0,0910 g

3a) „ 0,2531: $H_2O = 0,1164$, $CO_2 = 0,3960$, Ag = 0,0960 „

III. Säure aus Lacton, durch Silbersalz gereinigt.

4) Subst. 0,1914: $H_2O = 0,1516$, $CO_2 = 0,4782$ g.

5) (In Form des Ag-Salzes analysiert):

Subst. 0,1242: $H_2O = 0,0598$, $CO_2 = 0,1958$, Ag = 0,0476 g.

Gefunden:

I. Freie Säure:

- 1) C = 68,25 %, H = 8,51 %
 4) C = 68,14 „ H = 8,80 „

II. Ag-Salz.

- 2) C = 42,51 %, H = 5,03 %, Ag = 38,18 %
 2a) — — — Ag = 37,96 „
 3) C = 42,39 „ H = 5,04 „ Ag = 38,04 „
 3a) C = 42,67 „ H = 5,11 „ Ag = 37,93 „
 5) C = 43,00 „ H = 5,35 „ Ag = 38,33 „
 Ber. für $C_{10}H_{16}O_8$: C = 65,22 „ H = 8,70 „
 „ „ $C_{10}H_{16}O_8 Ag$: C = 41,24 „ H = 5,16 „ Ag = 37,11 %
 „ „ $C_{20}H_{30}O_5$: C = 68,57 „ H = 8,57 „
 „ „ $C_{20}H_{28}O_5 Ag_2$: C = 42,55 „ H = 4,97 „ Ag = 38,30 %.

Diese gut übereinstimmenden Analysendaten kann man nur so auslegen, dass bei der Aufspaltung des Teresantalsäurelactons $C_{10}H_{14}O_2$ mit Alkali nicht Oxyhydroteresantalsäure $C_{10}H_{16}O_8$, sondern die 2-basische Oxyhydroditeresantalsäure $(C_{10}H_{14}O_2)_2 \cdot H_2O = C_{18}H_{28}O(CO_2H)_2$ entsteht. Der Vorgang findet wohl so statt, dass 2 Moleküle der zunächst aus Hydrochlorteresantalsäure entstehenden Oxyhydroteresantalsäure unter Abspaltung eines Moleküls Wasser zu einem Molekül der 2-basischen Oxyhydroditeresantalsäure zusammentreten.

Einige mit geringen Mengen Teresantalsäure unternommene Versuche, durch Oxydation charakteristische Abbauprodukte zu erhalten, die einen Einblick in die Konstitution der Säure hätten gewähren können, hatten keinen Erfolg, da Permanganat die Teresantalsäure nur äusserst langsam angreift und Chromsäure nur flüssige Reaktionsprodukte lieferte. Daher wurde versucht, den der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff und das durch Destillation mit Calciumacetat zu erhaltende Keton darzustellen.

Kohlenwasserstoff C_7H_{10} .

10 g Teresantalsäure und die etwas mehr als einem Molekül entsprechende Menge Essigsäure wurden zur Ketondarstellung zusammen in die Calciumsalze übergeführt und diese trocken destilliert. Das Destillat wog 6 g, enthielt aber nur durch den Geruch wahrnehmbare Mengen Keton. Das mit Dampf übergetriebene, sehr flüchtige Reaktionsprodukt zeigte alle Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffs, der sich auch durch Destillation des teresantalsäuren Kalkes für sich allein bildete. Das Produkt siedete von 100—170°, die weitaus überwiegende Hauptfraktion lag zwischen 105 und 110°. Diese im Geruch an Lauch und Pinen zugleich erinnernde Fraktion wurde 2 mal über metallischem

Natrium destilliert. Ihr spez. Gewicht bei 15° war 0,818. Die Analyse gab nicht auf C_9H_{14} — welche Formel schon nach dem Siedepunkt ausgeschlossen scheinen musste — sondern auf C_7H_{10} stimmende Zahlen:

1. Subst. 0,1222: $H_2O = 0,1222$, $CO_2 = 0,3988$ g

2. „ 0,1238: $H_2O = 0,1250$, $CO_2 = 0,4035$ „

Gefunden: 1. C = 89,01 %, H = 11,11 %

2. C = 88,89 „ H = 11,22 „

Ber. für C_7H_{10} : C = 89,36 „ H = 10,64 „

Der Kohlenwasserstoff C_9H_{14} , der primär entstanden sein müsste, war also anscheinend bei der Destillation in einen solchen C_7H_{10} gespalten.

Abspaltung von Kohlensäure aus Teresantalsäure.

Die Darstellung des gesuchten Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} glückte auf einem anderen Wege. Schon bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Hydrochlorteresantalsäure war ein kohlenwasserstoffartiger Körper in geringer Menge beobachtet worden und auch bei einem Versuche, diese Säure durch Alkohol und konz. Schwefelsäure zu esterifizieren, war neben wenig Ester eine erhebliche Menge eines Nebenproduktes entstanden, in dem ein Kohlenwasserstoff vermutet wurde. Teresantalsäure wurde daher, in der Hoffnung, diesen Körper allein zu erhalten, der Einwirkung siedender Natronlauge und siedender verdünnter Mineral-säuren ausgesetzt. Während siedende Natronlauge die Teresantalsäure nicht veränderte, verflüssigte letztere sich schon nach kurzem Kochen mit verd. Schwefelsäure und zwar konnte dabei das Entweichen eines Gases beobachtet werden, das sich als Kohlensäure erwies.

Es wurde daher eine etwas grössere Menge Teresantalsäure 3 Stunden lang unter Rückfluss mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure — in der 8fachen Menge Wassers gelöst — gekocht und dann das Reaktionsprodukt mit Dampf abgeblasen. Aus 10 g Säure gingen dabei mit ca. 40 g Wasser 5,6 g eines leichten flüssigen Körpers über, der im Geruch von dem aus Sandelholzvorläufen isolierten Santen kaum zu unterscheiden war. Das Destillat wurde dann schwerer, und zuletzt ging ein krystallinischer nach Fenchylalkohol riechender Körper über. Letzterer bildete sich fast ausschliesslich, wenn die Teresantal-säure direkt aus verdünnter Schwefelsäure mit Dampf abgeblasen wurde; bei diesem Verfahren destillieren indessen geringe Mengen unveränderter Säure mit über. Aus 30 g Teresantalsäure wurden so 15 g des festen Körpers erhalten, der bei der Destillation folgende Fraktionen gab:

1.	Siedepunkt (17 mm)	. . .	35— 70° : 1 g
2.	" (17 ")	. . .	70— 90° : 2,5 "
3.	" (760 ")	. . .	195—210° : 6 "
4.	" (760 ")	. . .	210—220° : 4 "
	Rückstand		1,5 "

Fraktion 1 und 2 waren flüssig, die übrigen erstarrten sofort; der Schmelzpunkt der 4. Fraktion lag über 120°, wodurch eine Identität des Körpers mit Teresantalsäurelacton ausgeschlossen erscheint. Seine nähere Untersuchung steht noch aus.

α -Santen.

Um das eben erwähnte flüssige Reaktionsprodukt in etwas grösserer Menge darzustellen, wurden 20 g Teresantalsäure mit 160 g Wasser und 20 g Schwefelsäure 3 bis 4 Stunden unter Rückfluss gekocht und dann Dampf durchgeblasen. Das mit ca. 50 g Wasser übergehende Destillat, 11 g, wurde für sich aufgefangen und die dann folgenden kleinen Fraktionen, die ein bedeutend höheres spez. Gewicht hatten, zurückgestellt. Von der Hauptfraktion wurden die mit Dampf am leichtesten flüchtigen Anteile, 8 g, bei gew. Druck fraktioniert:

Siedepunkt (760 mm):	140—142° : 2 g
"	142—145° : 1,5 "
"	145—150° : 1,5 "
"	150—160° : 0,5 "
"	160—200° : 2 "

Bei nochmaligem Fraktionieren siedeten 5 g bei 140—142° (Hauptmenge bei 140°). Diese Fraktion, die den neuen Kohlenwasserstoff schon in sehr reiner Form darstellte, war im Geruch nicht von dem aus Vorläufen herausfraktionierten, oben beschriebenen Santen zu unterscheiden und auch seine sonstigen Eigenschaften und sein Verhalten sind dem des Santes so ähnlich, dass der Gedanke an eine Identität dieses Körpers — den ich vorläufig α -Santen nennen will — mit dem Santen nicht von der Hand zu weisen ist. Das α -Santen ist inaktiv und besitzt ein spez. Gewicht von 0,870 bei 15°. Von dem α -Santen wurden zum Vergleich mit dem Santen einige feste Derivate dargestellt.

Tribrom- α -Santen. 2,5 g α -Santen wurden in der beim Santen beschriebenen Weise mit 2 Mol. Brom behandelt. Der Versuch verlief völlig analog der Bromierung des Santens. Das nach einigen Tagen fest erhaltene Bromid schmolz, einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 59—61°, bei wiederholtem Umkrystallisieren fiel der Schmelzpunkt indessen auf 53—54°, während Tribromsanten bei 62—63° schmilzt.

Analyse:

Subst. 0,2168 : AgBr = 0,3314 g.

Gefunden:

Br = 65,05 %.

Berechnet für $C_9H_{18}Br_3$:

Br = 66,48 %.

Hydrochlor- α -Santen. 1,6 g α -Santen wurden durch Lösen in ca. 2 g trockenem Aether und vorsichtiges Sättigen mit trockenem Salzsäuregas in das Hydrochlorid übergeführt. Auch dieses weist in Geruch, Flüchtigkeit etc. mit dem Santenhydrochlorid die grösste Aehnlichkeit auf; der Schmelzpunkt wurde allerdings etwas tiefer als beim Hydrochlorsanten, bei ca. 65°, gefunden. Berücksichtigt man indessen, dass auch das Santenhydrochlorid sich ausserordentlich leicht verflüssigt bezw. seinen Schmelzpunkt erniedrigt und dass bei der geringen Quantität des α -Santens eine völlige Reinigung nicht zu erzielen war, so wird man die z. T. ungenügenden Analysenresultate und die noch vorhandenen Unterschiede bei den Derivaten des Santens und α -Santens nicht als erhebliche Gründe gegen die Identität dieser Körper geltend machen können. Analyse des Hydrochlorides:

Subst. 0,2944 : AgCl = 0,2439 g.

Gefunden:

Cl = 20,45 %.

Berechnet für $C_9H_{14}HCl$:

Cl = 22,35 %.

Ich stelle die Eigenschaften der beiden Kohlenwasserstoffe noch einmal vergleichend zusammen.

	Siedepunkt (760 mm)	Spez. Gew. (15°)	Tribromid, Schmp.	Hydrochlorid, Schmp.
Santen	139—140°	0,871	62—63°	(ca. 80°)
α -Santen	140°	0,870	53—54°	(65°)

Nimmt man die Identität des Santens mit dem α -Santen an — wofür allerdings das Beweismaterial noch etwas dürftig ist —, so liegt die Annahme sehr nahe, dass das Santen im Sandelholz nicht fertig gebildet vorliegt, sondern erst bei der Destillation aus Teresantalsäure entsteht, da die Bedingungen für diese Reaktion bei der grossen Neigung der Teresantalsäure zur Kohlensäure-Abspaltung in der Regel vorhanden sein dürften.

Untersuchung von Verseifungslaugen des Sandelholzöles.

Die vorstehende Untersuchung der Teresantalsäure $C_{10}H_{14}O_2$ wurde teils mit Material ausgeführt, das durch Ausschütteln der ersten

Sandelholzölvorläufe mit verdünnter Natronlauge direkt rein erhalten war, teils mit solchem, das durch Ausschütteln von Sandelholzöl mit Natriumbikarbonatlösung gewonnen war (vergl. unten).

Im Folgenden will ich kurz die Ergebnisse einer Untersuchung von Sandelholzöl-Verseifungslaugen beschreiben, die zu dem Zweck unternommen wurde, um die Anwesenheit anderer, die Teresantsäure begleitender Säuren festzustellen. Die Teresantsäure ist allergrösstenteils, wenn nicht ausschliesslich, in freiem Zustande im Sandelholzöl enthalten. Da sich in diesem indessen auch Ester, wenn auch in sehr geringer Menge, finden, so lag die Möglichkeit des Vorhandenseins einer oder mehrerer neuer Säuren vor.

80 Kilo rohes Sandelholzöl wurden zuerst sehr oft mit 10%iger Bikarbonatlösung, dann wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und sodann mit heissem, alkoholischem Kali verseift. Die so gewonnenen alkalischen Laugen verdanke ich Herrn H. v. Soden, der die ebengenannten Operationen ausführen liess.

Die Aufarbeitung der Sodalaugen ergab 264 g Teresantsäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein war.

Aus den nach dem kalten Verfahren gewonnenen Natronlaugen wurden 233 g eines anfangs flüssigen Säuregemenges erhalten, das indessen nach einiger Zeit grösstenteils erstarrte. Sehr geringe Mengen intensiv riechender Phenole liessen sich durch Sättigen der Lauge mit Kohlensäure nicht rein abscheiden, da hierbei gleichfalls eine flüssige Säure mit in Freiheit gesetzt wurde. Die feste Säure, die etwa $\frac{2}{3}$ der Gesamtmenge ausmachte, erwies sich als Teresantsäure, die sich also durch kohlen saure Alkalien nicht quantitativ ausschütteln lässt. Die flüssigen Anteile, die wohl zweifellos zum Teil aus der inzwischen von Guerbet¹⁾ durch Dampfdestillation aus dem Säuregemenge isolierten Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ bestehen, sind wohl kaum einheitlicher Natur, da in ihnen anscheinend noch eine feste, wenn auch niedrigschmelzende und leicht zu verflüssigende fremde Säure enthalten ist.

Guerbet gibt seiner Santalsäure die Formel $C_{15}H_{24}O_2$ und erwähnt ausdrücklich, dass sie aus ihren alkalischen Lösungen schon durch Kohlensäure ausgefällt werde. Wenn diese Formel zutrifft, so findet sich im Sandelholzöl zweifellos noch eine dritte Säure, die quantitativ erheblich sein muss. Ein schon längere Zeit vor Guerbets¹⁾ Publikation aus den flüssigen, durch Kohlensäure ausfällbaren Anteilen des Säuregemenges bereitetes Silbersalz, in dem also santalsaures Silber vorgelegen haben müsste, wies nur einen Silbergehalt von 25,3% auf,

¹⁾ Guerbet, loc. cit.

während $C_{15}H_{28}O_2$ Ag 31,49% Ag erfordert. Dieses liesse also auf eine noch höher molekulare oder eine sauerstoffreichere Säure schliessen. Anderseits zeigte ein aus diesem Silbersalz dargestellter Aethylester bei 12 mm Druck einen fast glatten Siedepunkt von ca. 140–150°, eine Thatsache, die gegen ein sehr hohes Molekulargewicht der zu Grunde liegenden Säure spricht, und auch mit dem von Guerbet für Santalsäure $C_{15}H_{24}O_2$ angegebenen Siedepunkt von 212° bei 20 mm Druck unvereinbar wäre.

Bei der heissen Verseifung der obengenannten 80 Kilo Sandelholzöl wurden 387 g auch nach längerer Zeit flüssigbleibende Säuren gewonnen, die auch hier noch geringe Mengen Phenole enthielten. Die nähere Untersuchung dieser Produkte steht noch aus.

Aus 80 Kilo Sandelholzöl wurden also im ganzen 884 g = 1,15% Säuren erhalten, von denen 497 g = ca. 58,5% der Gesamtmenge in freiem Zustande vorhanden gewesen sein dürften. Die Menge der Teresantalsäure schätze ich auf ca. 419 g = 47% der Gesamtmenge = ca. 0,5% des Sandelholzöles, der Rest kommt auf Santalsäure und andere noch unbekannte Säuren, deren Natur noch aufzuklären ist.

Göttingen, 29. Mai 1900.

Schlussbemerkungen über die quantitative Bestimmung des Santonins.¹⁾

Von Karl Thaeter.

(Eingegangen den 12. VI. 1900.)

In der ersten Erwiderung auf die meiner Bestimmungsmethode des Santonins in den *Flores Cinae* von Herrn Katz²⁾ zu teil gewordene Beurteilung habe ich gezeigt, wie die derselben zugeschriebenen Fehler nur mangelhaft begründet waren. Durch die neuerdings erfolgte Veröffentlichung von Herrn Katz³⁾ werde ich veranlasst, den Nachweis zu liefern, dass zur Erreichung der von mir früher wiederholt angegebenen Resultate nur eine exakte, technische Ausführung der Methode gehört, welche — wie ein Vergleich der ersten mit den letzten nach

¹⁾ Die Frage der Santoninbestimmung in den *Flores Cinae* ist hiermit für diese Zeitschrift erledigt. Redaktion.

²⁾ Dieses Archiv 237, Heft 4.

³⁾ Ibidem 238, Heft 2.