

nicht gelungen ist, Naphthalin selbst oder ein anderes Derivat desselben zu gewinnen, soviel Versuche auch nach dieser Richtung hin unternommen wurden. Jedoch sind nach den verschiedensten Richtungen hin neue Versuche angestellt, die darüber entscheiden sollen, ob ein Naphthalinsystem oder ein anderes System den Santalolen und ihren Abkömmlingen zugrunde liegt. Obige Formeln sind jedoch nötig gewesen, um sich einigermaßen ein Bild von den verschiedenen Umsetzungen in den verschiedenen Reihen der folgenden Mitteilung zu machen; der beschränkte Raum verbietet es, sämtliche Formeln der einzelnen Verbindungen auszuführen.

Nachdem es einmal gelungen ist, die Muttersubstanz der Santalole aufzufinden, wird es alsbald möglich sein, auch die Konstitution derselben aufzuklären und damit auch einen neuen Einblick in die Konstitution der Sesquiterpene bzw. Sesquiterpenalkohole zu erhalten.

159. F. W. Semmler und K. Bode: Untersuchungen über »Santalol.«

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1907; vorgetr. in der Sitzung vom 11. März 1907.)

- 1) Kurze Zusammenfassung der bisher bekannten Tatsachen über die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles.

Das ostindische Sandelholzöl wird durch Wasserdampfdestillation des Holzes von *Santalum album* nach vorhergehender Zerkleinerung zu ca. 3—5 % gewonnen. Das ostindische Sandelholz ist schon in vorchristlicher Zeit seit langem in Gebrauch, jedoch dürfte das Öl selbst erst später dargestellt und in Anwendung gekommen sein. Bestimmt finden wir das ostindische Sandelholzöl von Saladin im Compendium aromatariorum Saladini vom Jahre 1488, S. 349, erwähnt. Die erste wissenschaftliche Untersuchung dieses Öls dürfte von Chapoteaut¹⁾ aus dem Jahre 1882 herrühren. Chapoteaut kommt zu dem Resultat, daß das Öl aus zwei Bestandteilen bestehe, und zwar der Hauptmenge nach aus einem Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, während in geringerer Menge ein Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vorhanden ist.

Parry²⁾ beschäftigt sich mit der Bestimmung der alkoholischen Bestandteile durch Acetylierung, indem er Sandelholzöl durch halbstündiges Erhitzen mit gleichen Teilen Eisessig auf 150° veresterte.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [2] **37**, 303.

²⁾ Pharm. Journ. Transact. **55**, 118; Chem. Zentralbl. **1895**, II, 605.

Von Schimmel & Comp.¹⁾ wird dies Verfahren vereinfacht, indem sie Essigsäureanhydrid zur Acetylierung verwenden.

Chapman und Burgess²⁾ sehen in dem Hauptbestandteil des ostindischen Sandelholzöls ebenfalls einen Aldehyd $C_{15}H_{24}O$; Chapman und Burgess erhalten durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure $C_{13}H_{20}O_2$, die sie Santalensäure nennen.

Dulière³⁾ sieht in dem Hauptbestandteil des Sandelholzöls einen Alkohol $C_{15}H_{26}O$, der mindestens zu 94 % in einem unverfälschten Öl vorhanden sein sollte.

Guerbet⁴⁾ ist in bezug auf die veresterbaren Anteile des Sandelholzöls der Meinung, daß zwei Alkohole $C_{15}H_{26}O$ in ihnen vorkommen, von denen der als » α -Santalol« bezeichnete schwach links dreht, während das » β -Santalol« eine starke Linksablenkung des polarisierten Lichtstrahls zeigt.

v. Soden⁵⁾, sowie v. Soden und Müller⁶⁾ kommen zu dem Resultat, daß von den sesquiterpenalkoholischen Bestandteilen dem » α -Santalol« die Formel $C_{15}H_{24}O$ zukomme, daß es schwach rechts drehe, daß vielleicht dem β -Santalol ebenfalls die Formel $C_{15}H_{24}O$ zukomme, und daß das letztere stark links drehe. Schon vorher hatten Schimmel & Comp.⁷⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß den Alkoholen des Sandelholzöls eventuell eine niedrigere Hydrierungsstufe zukomme als $C_{15}H_{26}O$.

Ueber die weiteren ausführlichen Literaturangaben, namentlich auch über die in geringerer Menge vorkommenden Bestandteile des ostindischen Sandelholzöls, wie z. B. über die Santalene, Teresantalensäure, Santen, Santalone usw. vergl. Semmler, Handbuch der ätherischen Öle, Bd. III, S. 244, und v. Soden, Arch. d. Pharm. **238**, 354 [1900]; ebendasselbst sind auch die Angaben über die medizinische Verwendung usw. aufzufinden.

Seit dem Jahre 1900 sind Arbeiten, die die einzelnen Bestandteile des ostindischen Sandelholzöls betreffen, nicht mehr erschienen. Fassen wir die bisherigen Resultate kurz zusammen, so ergibt sich, daß man teilweise die Hauptbestandteile dieses Öls als Aldehyde oder als Alkohole, nach der Formel $C_{15}H_{26}O$ oder $C_{15}H_{24}O$ zusammengesetzt, angesehen hat, daß sich ferner diese Bestandteile $C_{15}H_{26}O$

¹⁾ Oktober-Ber. **1895**, 41.

²⁾ *Proced.* **163**, 140; *Chem. News* **74**, 95; *Chem. Soc.* **79**, 134 [1901].

³⁾ *Journ. d. Pharm. Chim.* [6] **7**, 553; *Chem. Zentralbl.* **1898**, II, 136.

⁴⁾ *Compt. rend.* **130**, 417 [1900]; *Bull. Soc. Chim.* [3] **23**, 217; *Journ. d. Pharm. Chim.* [6] **9**, 224 [1900]; *Compt. rend.* **130**, 1324.

⁵⁾ *Arch. d. Pharm.* **238**, 353. ⁶⁾ *Pharm. Ztg.* **44**, 258.

April-Ber. **1900**, 44.

bezw. $C_{15}H_{24}O$ zu ca. 90 % und darüber finden, daß schließlich außerdem der Rest des Öls ausgemacht wird teilweise von Säuren, Estern, Ketonen und vor allen Dingen von sesquiterpenartigen Körpern. Die Hauptbestandteile $C_{15}H_{26}O$ bezw. $C_{15}H_{24}O$ werden schlechthin als »Santalol« bezeichnet.

2. Eigene Untersuchungen.

Aus der Veresterung des »Santalols« hat man geschlossen, daß in diesem »fraktionierten und präparierten Sandelholzöl«, wie man das »Santalol« wohl bezeichnen kann, da es gleichzeitig einer Verseifung unterworfen wird, hauptsächlich, und zwar fast gegen 100 %, alkoholische Bestandteile vorhanden sind. Jedoch ist dieser Schluß nicht ganz einwandfrei; da sich auch andere Körper, wie z. B. Aldehyde, unter Umständen verestern lassen; es sei nur an das Citronellal, das hierbei in Isopulegol übergeht, erinnert. In der Tat haben wir auch gefunden, daß, je nachdem die Veresterung vorgenommen wird, bei der alsdann wiederum stattfindenden Verseifung nicht immer dasselbe Ausgangssantalol zurückgewonnen wird. Um daher die Frage nach der alkoholischen Natur der Hauptbestandteile des »Santalols« zu entscheiden, haben wir versucht, das »Santalol« überzuführen in ein »Santalal«.

»Santalal«, $C_{15}H_{22}O$.

Gleichzeitig mußte durch die eventuelle Darstellung eines Aldehyds, sowie krystallisierter Derivate des letzteren nunmehr endgiltig die Frage nach der Bruttoformel des »Santalols« entschieden werden, ob $C_{15}H_{26}O$ bezw. $C_{15}H_{24}O$ vorliegt.

10 g »Santalol« werden in ca. 30 g Eisessig gelöst, dazu ca. 4 g Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, allmählich hinzugesetzt. Bei eintretender Erwärmung wird gekühlt. Schließlich wird das Ganze ca. 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt bis zum Eintritt der dunkel smaragdgrünen Färbung in der Art, daß die ganze Oxydation ca. 25 Minuten dauert. Man gießt das Ganze nunmehr in Wasser, äthert aus, wäscht den Äther wiederholt mit Wasser, schließlich mit etwas Sodalösung. Der abgesiedete Äther hinterläßt ein Öl das im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Das indifferente Oxydationsprodukt siedet im Vakuum unter einem Druck von 10 mm bei ca. 150—155°. Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat mit Semicarbazid angesetzt, wobei sofort in großen Mengen ein sehr schön krystallisierendes Semicarbazon ausfiel. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wurde dieses Semicarbazon im Wasserdampfstrom mit Phtalsäureanhydrid zersetzt, da sich herausgestellt hatte, daß Schwefelsäure usw. das Spaltungsprodukt an-

greifen. Man achte darauf, daß die Zersetzung mit Phtalsäureanhydrid in diesem Falle sehr langsam vor sich geht, so daß zur Zersetzung von 5 g Semicarbazon ca. 3—4 Stunden mit Wasserdampf behandelt werden muß.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt, das wir vorläufig als »Santalal« bezeichnen, zeigte: $\text{Sdp}_{10.} = 152\text{--}155^\circ$, $d_{20} = 0,995$, $n_D = 1,51066$, Mol.-Refr. gef. = 65,6, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ $|^{\text{—}} = 64,63$; die optische Drehung schwankte etwas, je nachdem das Semicarbazon mehr oder weniger oft umkrystallisiert war und je nach der Länge der Dauer der Zersetzung des Semicarbazons durch Phtalsäureanhydrid mit Wasserdampf. Es wurde eine Rechtsdrehung von $+13^\circ$ bis $+14^\circ$ (im 100-mm-Rohr) beobachtet.

0.1025 g Sbst.: 0.3093 g CO_2 , 0.0928 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 82.56, H 10.09.

Gef. » 82.30, » 10.06.

Semicarbazon des »Santalals«, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}:\text{N}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$. Das Semicarbazon, in der üblichen Weise dargestellt, fällt sofort beim Vermischen der Komponenten als dicker Krystallbrei aus. Letzterer wird abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert; Schmp. ca. 230° ; das Rohsemicarbazon zeigt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, indem es schon von ca. 220° ab erweicht.

0.0963 g Sbst.: 0.2456 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ON}_3$. Ber. C 69.81, H 9.1.

Gef. » 69.60, » 9.3.

0.1516 g Sbst.: 20.3 ccm N ($21,5^\circ$, 754 mm).

Ber. N 15.3. Gef. N 15.11.

Es sei hier nachgetragen, daß außer dem »Santalal« $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$, das durch Zersetzung des Semicarbazons vom Schmp. 230° gewonnen wird, bei obiger Oxydation des »Santalols« mit Chromsäure in Eisessiglösung auch noch andere Produkte entstehen, denen ebenfalls die Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ zuzukommen scheint. Es zeigte nämlich das Reaktionsprodukt aus 60 g »Santalol« vor der Behandlung mit Semicarbazid bei der Fraktionierung:

Fraktion I: $\text{Sdp}_{10.} = 150\text{--}160^\circ$, $d_{20} = 0,995$, $\alpha_D = -14^\circ$ (100-mm-Rohr) (12.5 g).

0.1365 g Sbst.: 0.4039 g CO_2 , 0.1236 g H_2O .

Gef. C 80.6, H 10.06.

Fraktion II: $\text{Sdp}_{10.} = 160\text{--}164^\circ$, $d_{20} = 0,992$, $\alpha_D = -17^\circ$ (18 g).

0.1090 g Sbst.: 0.3246 g CO_2 , 0.1004 g H_2O

Gef. C 81.2, H 10.2.

Fraktion III: $\text{Sdp}_{10.} = 164\text{--}175^\circ$, $d_{20} = 0,999$, $\alpha_D = -21^\circ$ (12 g).

Fraktion IV: $\text{Sdp}_{10.} = 175\text{--}215^\circ$, $d_{20} = 1,022$ (5 g).

Hiernach wurden im ganzen aus 60 g »Santalol« 47.5 g Rohsantalal erhalten. Alle vier Fraktionen, mit Semicarbazid behandelt, ergaben dasselbe Semicarbazon vom Schmp. 230°; hieraus ist zu erkennen, daß bei einmaliger Fraktionierung unmöglich eine Trennung der Bestandteile bewirkt werden kann. Die Ausbeute an regeneriertem »Santalal« aus dem Semicarbazon vom Schmp. 230° betrug ca. 15 g, so daß 60 g »Santalol« nach mehrfachen Operationen 15 g rechtsdrehendes »Santalal« ergaben, während, wie aus obigen Daten hervorgeht, die Fraktionen des Rohsantalals sämtlich links drehten. Hieraus ergibt sich, daß diesem rechtsdrehenden »Santalal« linksdrehende Oxydationsprodukte bzw. unverändertes linksdrehendes »Santalol« beigemengt sein müssen.

Um die Frage nach den Beimengungen des »Santalals« zu entscheiden, haben wir die alkoholische Mutterlauge vom festen Semicarbazon nach dem Abfiltrieren der Wasserdampfdestillation unterworfen. Da die Mutterlauge unverändertes »Santalol« und in Alkohol lösliche Semicarbazone, sowie noch Anteile des festen Semicarbazons enthalten konnte, so gingen bei dieser Wasserdampfdestillation zunächst diejenigen Bestandteile über, die mit Semicarbazid nicht reagiert hatten: $S_{D_{10}} = 142-163^\circ$, $d_{20} = 0.9854$, $n_D = 1.50233$, $\alpha_D = -11^\circ 30'$ (100 mm-Rohr); Ausbeute ca. 4 g.

Nach Zusatz von Phthalsäureanhydrid zur nunmehr noch restierenden Mutterlauge wurde fraktioniert mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ergab sich:

Fraktion I: $S_{D_{10}} = 140-157^\circ$, $d_{20} = 0.9933$, $\alpha_D = +2^\circ 15'$ (100-mm-Rohr); Ausbeute ca. 6 g.

Fraktion II: $S_{D_{10}} = 152-164^\circ$, $d_{20} = 1.007$, $n_D = 1.51066$, $\alpha_D = -9^\circ 15'$ (100-mm-Rohr); Ausbeute ca. 4 g.

Im Kolben blieben verharzte Anteile zurück. — Aus diesen Mitteilungen ist zu ersehen, daß in der Tat das »Rohsantalal« linksdrehende Anteile enthält, daß andererseits in der Mutterlauge des festen Semicarbazons letzteres noch gelöst enthalten ist, da Fraktion I rechts drehte. Die linksdrehenden Beimengungen sind, wie sich aus diesem Versuch ergibt, teils alkoholischer Natur, teils sind sie Aldehyde bzw. Ketone. Das »Rohsantalal« mußte deswegen so genau untersucht werden, weil wir es, wie wir sehen werden, mit mehreren Reihen von Santalolen, also auch Santalalen, zu tun haben. Die leichter in Alkohol löslichen Semicarbazone des linksdrehenden »Santalals« konnten natürlich nicht in so reinem Zustande abgeschieden werden wie das »d-Santalal«; aber aus den Analysen des »Rohsantalals« geht hervor, daß auch diesem linksdrehenden »Santalal« die Formel $C_{15}H_{22}O$ zukommt.

Weitere Untersuchungen des »d-Santalals« $C_{15}H_{22}O$.

Um zu entscheiden, ob das durch das Semicarbazon gereinigte »d-Santalal« einheitlicher Natur ist, haben wir fraktioniert destilliert; es ergab sich hierbei, daß sämtliche Fraktionen gleich stark den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenken.

Bei der Reduktion des »d-Santalals« mit Natrium und Alkohol wurde, wie nach dieser Methode zu erwarten stand, kein einheitliches Produkt gewonnen, da im »Santalal«, wie wir später sehen werden, ein Aldehyd vorliegt. Zum größten Teil trat Verharzung ein, nur geringe Mengen siedeten unter 10 mm Druck bei 153—160°.

Bei der Oxydation des »Santalals« mit Kaliumpermanganat wurde eine Säure vom $Sdp_{10.} = 162\text{—}166^\circ$ erhalten, die den Schmp. ca. 68° zeigte und identisch ist mit der später zu erwähnenden Tricyclo-Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$. Daneben entstehen jedoch noch andere Säuren. — Bei der Oxydation des »d-Santalals« mit Ozon wurden das später zu erwähnende Tricyclo-Eksantalal $C_{11}H_{16}O$ und ebenfalls die Tricyclo-Eksantalsäure erhalten.

Oxim $C_{15}H_{22}:N.OH$ und Nitril $C_{15}H_{21}N$ aus dem »d-Santalal«.

Es mußte zunächst die Natur des »d-Santalals« $C_{15}H_{22}O$, ob Aldehyd oder Keton vorlag, festgestellt werden. Zu diesem Zweck wurden das Oxim, Nitril und die Säure darzustellen versucht.

4 g »d-Santalal« werden mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat in der üblichen Weise in alkoholischer Lösung behandelt. Nach 24-stündigem Stehen wird die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, wobei sich das Oxim fest ausscheidet: Schmp. $104\text{—}105^\circ$, $Sdp_{10.} = 182\text{—}185^\circ$.

0.1186 g Subst.: 0.3353 g CO_2 , 0.1051 g H_2O .

$C_{15}H_{23}ON$. Ber. C 77.3, H 9.90.

Gef. » 77.1, » 9.84.

Zur Darstellung des Nitrils wurden 4 g Oxim mit 25 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Das Nitril zeigte: $Sdp_9. = 162\text{—}166^\circ$, $d_{20} = 0.990$, $n_D = 1.5033$, Mól.-Refr. gef. 64.24, ber. $C_{15}H_{21}N$ = 64.35, $\alpha_D = +14^\circ$ (100-mm-Rohr).

0.1151 g Subst.: 6 ccm N (756 mm, 20°).

Ber. N 6.5. Gef. N 5.93.

Santalsäure, $C_{15}H_{22}O_2$.

Die Verseifung des Santalsäurenitrils mit alkoholischer Kalilauge ist in 12 Stunden beendet. Die erhaltene Säure zeigt: $Sdp_9. = 192\text{—}195^\circ$; sie stellt ein dickflüssiges Öl dar und gibt ein unlösliches Kupfer- und Silbersalz.

0.1360 g Sbst.: 0.3817 g CO₂, 0.1099 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₂. Ber. C 76.90, H 9.40.

Gef. » 76.54, » 8.98.

Der Santalsäure-methylester C₁₅H₂₁O₂(CH₃) wurde dargestellt aus dem Silbersalz mit Jodmethyl: Sdp₁₀. = 160—164°, d₂₀ = 1.002, n_D = 1.49097, Mol.-Refr. 71.71, ber. für Methylester C₁₆H₂₄O₂ = 70.79.

0.1211 g Sbst.: 0.3444 g CO₂, 0.1050 g H₂O.

C₁₆H₂₄O₂. Ber. C 77.40, H 9.70.

Gef. » 77.56, » 9.63.

Zur Konstitution des »d-Santalals« ergibt sich aus diesen Mitteilungen, daß wir es zweifellos mit einem Aldehyd zu tun haben, daß demnach im »Santalol« zweifellos ein primärer Alkohol vorhanden sein muß. Auf die weitere Anordnung der Kohlenstoffatome im »d-Santalal« wird weiter unten eingegangen werden. Hier sei nur auf die Molekularrefraktion aufmerksam gemacht; diese ergibt, daß im »d-Santalal« und seinen Derivaten mindestens eine doppelte Bindung vorhanden ist, daß aber die Inkremente für zwei doppelte Bindungen nicht ausreichen. Schon hieraus ergibt sich, daß wir es im »d-Santalal« C₁₅H₂₂O der Hauptsache nach mit einem tricyclischen, einfach ungesättigten Aldehyd zu tun haben.

»Santalylchlorid« C₁₅H₂₃Cl und γ-Santalen C₁₅H₂₄.

Es wurde versucht, das »Santalol« C₁₅H₂₃(OH) überzuführen in das Sesquiterpen C₁₅H₂₄, und zwar über das Chlorid.

10 g »Santalol« werden in Petroläther gelöst und allmählich zu 9.4 g Phosphorpentachlorid, die mit Petroläther überschichtet sind, hinzugelassen; die Reaktion wird auf dem Wasserbade vollendet. Petroläther und Phosphoroxychlorid werden im Vakuum weggenommen. Das Chlorid zeigt: Sdp₁₀. = 147—155°, d₂₀ = 1.0398. Mit Natrium und Alkohol reduziert, ergibt dieses Chlorid ein Sesquiterpen: Sdp₉₋₁₀. = 118—120°, n_D = 1.5042, d₂₀ = 0.9355, Mol.-Refr. = 65.094, ber. für C₁₅H₂₄ = 64.44. Obwohl demnach dieses Sesquiterpen, das als »γ-Santalen« bezeichnet werden soll, ebenfalls nur eine doppelte Bindung aufweist, so soll über seine Zugehörigkeit zum Typus des »d-Santalals« nichts Positives ausgesagt werden. Es liegt sehr leicht die Möglichkeit vor, daß der Chlorwasserstoff Invertierungen nach verschiedenen Richtungen hin hervorruft.

Analyse des γ-Santalens: 0.1077 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.20, H 11.80.

Gef. » 87.97, » 11.64.

Hierzu ist zu bemerken, daß man nicht vergessen darf, daß bei der Reduktion des Chlorids mit Natrium und Alkohol auch Oxäthyl-

äther entstehen kann, wodurch das Volumgewicht des Kohlenwasserstoffs etwas zu hoch gefunden werden würde.

Reduktion des »Santalols«.

Es war nicht ausgeschlossen, daß im »Santalol« ein konjugiertes System von zwei doppelten Bindungen vorhanden ist, bezw. daß beim Vorhandensein von nur einer doppelten Bindung die Stellung der letzteren eine derartige sein konnte, daß sie sich wie im Sabinol mit Natrium und Alkohol reduzieren ließ. Aus den vielen angestellten Versuchen soll nur hervorgehoben werden, daß Natrium und Äthylalkohol ohne Einwirkung blieben, daß bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol zwar ein etwas geringeres Volumgewicht des Reaktionsprodukts ($d_{20} = 0.9638$ gegen 0.974 des »Santalols«) erhalten wurde, aber nichtsdestoweniger dürfte die Reduktion auf diesem Wege nur außerordentlich langsam vor sich gehen.

Als stärkeres Reduktionsmittel wurde Phosphor und Jodwasserstoffsäure angewandt. 6 g »Santalol«, 1 g roter Phosphor und 12 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1.97$) wurden ca. 1 Stunde lang im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Der resultierende Kohlenwasserstoff zeigte, zweimal über Kalium destilliert: $Sdp_{12} = 125\text{—}130^\circ$, $d_{20} = 0.8999$, $n_D = 1.48712$, Mol.-Refr. gef. 65.85, ber. für $C_{15}H_{26}$ $\overline{=}$ 65.54.

0.065 g Sbst.: 0.207 g CO_2 , 0.075 g H_2O .

$C_{15}H_{26}$. Ber. C 87.40, H 12.60.

$C_{15}H_{28}$. » » 86.54, » 13.46.

Gef. » 86.80, » 12.80.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Jodwasserstoffsäure neben der Reduktion eine Invertierung hervorgerufen hat. Jedoch ist es jedenfalls charakteristisch, daß scheinbar nur zwei Wasserstoffatome aufgenommen worden sind, daß mit anderen Worten nur eine doppelte Bindung reduziert ist, woraus man anderseits schließen könnte, daß im »Santalol« nur eine doppelte Bindung vorhanden ist; jedoch müssen wir andererseits im Auge behalten, daß doppelte Bindungen des Kerns erst bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung reduziert werden dürften.

Physikalische Eigenschaften des »Santalols«.

Wie bereits angedeutet, ist das »Santalol«, wie es im Handel vorkommt, kein einheitliches Produkt, sondern enthält mehrere Verbindungen, und zwar sind diese, wie unsere Untersuchungen nünmehr mit Bestimmtheit ergaben haben, alkoholischer Natur. Es sei vorausgeschickt, daß der Hauptbestandteil des »Santalols« gebildet wird von einem tricyclischen, einfach ungesättigten, primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$,

daß daneben ein zweiter primärer Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vorkommt, der bicyclisch ist und zwei doppelte Bindungen enthält. Über die Beziehungen dieser beiden Alkohole zum α - und β -Santalol Guerbets bezw. v. Sodens vergl. weiter unten. Außerdem dürften sich im »Rohsantalol« bei nicht genügender Reinigung geringe Spuren anderer sauerstoffhaltiger Körper und Kohlenwasserstoffe befinden. Jedoch verschwinden in einem guten »Santalol«, das also zu 100 % verestert wird, diese Kohlenwasserstoffe usw.

Das uns zur Verfügung stehende »Santalol« von Schimmel & Comp. in Miltitz zeigte: $Sdp_{10.} = 161-168^\circ$, $d_{20} = 0.973$, $n_D = 1.50974$, $\alpha_D = -21^\circ$ (100-mm-Rohr); das von J. D. Riedel, Berlin, erhaltene zeigte: $d_{16} = 0.9762$, $n_D = 1.50974$, $\alpha_D = -18^\circ 30'$ (100-mm-Rohr).

0.0964 g Sbst.: 0.2889 g CO_2 , 0.0937 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.80, H 10.9.

$C_{15}H_{26}O$. » » 81.10, » 11.7.

Gef. » 81.73, » 10.8.

Aus obigen physikalischen Daten berechnet sich Mol.-Refr. zu 67.3, während Alkohol $C_{15}H_{24}O$ $[\bar{r}] = 65.97$ und $C_{15}H_{24}O$ $[\bar{r}] = 67.67$ verlangt; demnach liegt der Wert zwischen jenem von einer doppelten Bindung und jenem von zwei doppelten Bindungen (vergl. weiter unten).

Aus den zahlreichen angestellten Analysen, die namentlich im Wasserstoffgehalt stets übereinstimmten, muß gefolgert werden, daß im »Santalol« im wesentlichen nur Alkohole der Formel $C_{15}H_{24}O$ vorkommen können, und daß, wenn $C_{15}H_{26}O$ überhaupt vorkommt, der Anteil an diesem Alkohol ein nur geringer sein kann.

Erhitzen des »Santalols« mit und ohne Wasser unter Druck.

10 g »Santalol« wurden mit 5 g Wasser in der Bombe auf 250° 12 Stunden lang erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert:

Fraktion I: $Sdp_{10.} = 135-155^\circ$, $d_{20} = 0.9740$, $n_D = 1.50698$.

Fraktion II: $Sdp_{10.} = 155-165^\circ$, $d_{20} = 0.9884$, $n_D = 1.50974$.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Spaltungsprodukten, die beim Erhitzen des »Santalols« mit alkoholischem Kali erhalten werden (vergl. weiter unten), so hat es wegen des niedrigen Siedepunktes der ersten Fraktion den Anschein, als ob in beiden Fällen der Alkohol $C_{11}H_{18}O$ entstanden ist.

Nach Erhitzen des »Santalols« im Bombenrohr auf 310° während 3—4 Stunden zeigt sich beim Öffnen des Rohres ziemlich starker Druck. Es läßt sich bei der fraktionierten Destillation ein Anteil vom $Sdp_{10.} = 80-140^\circ$ abscheiden: $d_{20} = 0.9137$, $n_D = 1.492$, $d_D = \pm 0$.

0.0972 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0994 g H₂O.

Gef. C 86.14, H 11.36.

Die Analyse zeigt, daß zweifellos ein Kohlenwasserstoff entstanden ist. Außerdem dürfte eine teilweise Invertierung des »Santalols« stattgefunden haben.

Oxydation des »Santalols« mit Kaliumpermanganat.

Von früheren Versuchen der Oxydation des »Santalols« mit Kaliumpermanganat ist zu erwähnen, daß Chapman und Burgess¹⁾ eine Säure erhalten haben, die sie »Santalensäure« nennen, der sie die Zusammensetzung C₁₃H₂₀O₂ geben, von der sie einen Methylester, ein Dibromid usw. darstellen. Wir sind zu anderen Resultaten gelangt.

Dioxy-dihydrosantalol (Santalolglycerin), C₁₅H₂₆O₃. Oxydiert man »Santalol« in indifferenten Lösungsmitteln oder auch in wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat (2 Sauerstoffatome), so erhält man bei der fraktionierten Destillation der indifferenten Oxydationsprodukte einen Anteil vom Sdp₁₀. = 215—220°.

0.1653 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.1483 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₃. Ber. C 70.90, H 10.20.

Gef. » 70.77, » 9.96.

Tricyclo-Eksantalsäure, C₁₁H₁₆O₂. Als Hauptprodukt bei der Oxydation des »Santalols« mit Kaliumpermanganat entsteht die Säure C₁₁H₁₆O₂, wenn man ungefähr 5 Atome Sauerstoff zur Anwendung bringt. Am besten geschieht die Reinigung der Säure, wenn man die alkalische Lösung von der Oxydation des »Santalols« vorsichtig ansäuert und die Säure mit Äther auszieht. Nach Entfernung des Äthers hinterbleibt sie als zäher Sirup, der alsbald erstarrt. Destilliert man nunmehr im Vakuum, so geht die Säure unter einem Druck von 10 mm bei 165—167° über, d₂₅ = 1.071, Schmp. 68°; krytallisiert man jedoch die Säure aus verdünntem Alkohol bzw. aus Eisessig und Wasser um, so läßt sich der Schmelzpunkt auf 71—72° erhöhen.

0.1142 g Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0951 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.30, H 8.89.

Gef. » 73.18, » 9.25.

Außer dieser Säure C₁₁H₁₆O₂, die als Tricyclo-Eksantalsäure bezeichnet wird, da sie aus dem Tricyclo-Santalol entsteht, bilden sich bei der Oxydation des »Santalols« noch höher, bis zu 260° siedende Säuren.

¹⁾ Proceed. **168**, 140 [1896]; Chem. News **74**, 95; Journ. Chem. Soc. **79**, 134 [1901].

Das Amid der Tricyclo-Eksantalsäure wurde aus dem Ammoniumsalz, dessen Schmelzpunkt bei 118° liegt, durch Erhitzen in der Bombe auf 180° erhalten: Schmp. 106° , Zusammensetzung: $C_{10}H_{15}.CO.NH_2$.

Die Säure $C_{11}H_{16}O_2$ gibt ein unlösliches Kupfer- und Silbersalz. Aus letzterem wurde der Methylester, $C_{12}H_{18}O_2$, dargestellt: $Sdp_{10.} = 125-128^{\circ}$, $d_{20} = 1.0164$, $n_D = 1.47838$, Mol.-Refr. = 54.32, während sich für Ester $C_{12}H_{18}O_2$ 52.74 berechnet; die optische Drehung dieses Esters wechselt, indem bald schwach links, bald schwach rechts drehender oder auch inaktiver Ester gewonnen wurde. Es liegen für diesen Ester genau dieselben Verhältnisse vor wie für die Säure; für letztere wurde beobachtet: $[\alpha]_D = -15.87^{\circ}$ (alkoholische Lösung) bezw. drehte eine 10-proz., alkoholische Lösung $1^{\circ}48'$ nach rechts. Der Ester zeigte: $\alpha_D = -16^{\circ}23'$ (100-mm-Rohr) bezw. ± 0 bezw. $+2^{\circ}30'$ (100-mm-Rohr).

Es dürfte diese Erscheinung damit zusammenhängen, daß in der Tricyclo-Eksantalsäure mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, von denen das eine sich wahrscheinlich neben der Carboxylgruppe befindet. Da nun bei der Oxydation des »Santalols« mit Kaliumpermanganat die alkalische Lösung eingedampft wird, so ist es sehr leicht denkbar, daß das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom in seiner optischen Aktivität beeinflußt wird; daher kommt es auch, daß der Ester bezw. die Säure, die bei der Oxydation des »Santalols« mit Ozon erhalten wird, rechts dreht.

Tricyclo-Eksantalol, $C_{11}H_{18}O$.

10 g Tricyclo-Eksantalsäuremethylester werden in absolutem Alkohol mit ca. 20 g Natrium am Rückflußkühler reduziert. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther mit Wasser gewaschen und schließlich abdestilliert. Der zurückbleibende Alkohol zeigte: $Sdp_{10.} = 130-132^{\circ}$, $d_{20} = 0.9859$, $n_D = 1.49478$, Mol.-Refr. gefunden 49.1, ber. für Alkohol $C_{11}H_{18}O$ 47.95, $C_{11}H_{18}O |^{-} = 49.66$. α_D wiederum wechselnd, indem erhalten wurde $\alpha_D = -1^{\circ}$, ein zweites Mal $-11^{\circ}30'$ (100-mm-Rohr). Mit Carbanil wurde kein festes Derivat erhalten.

Das Tricyclo-Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$, wurde aus dem eben erwähnten Alkohol mit CrO_3 in Eisessiglösung dargestellt: $Sdp_{13.} = 125-130^{\circ}$, $d_{20} = 1.012$, $n_D = 1.498$. Lieferte ein Semicarbazon, das jedoch keinen reinen Schmelzpunkt zeigte. Über die weiteren Eigenschaften dieses Eksantalals vergl. weiter unten Oxydation mittels Ozon.

Oxydation des »Santalols« mit Ozon.

Tricyclo-Eksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$. Die bisher mitgeteilten Versuche haben mit positiver Gewißheit ergeben, daß im »Santalol«

ein Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vorhanden sein muß, der nur eine doppelte Bindung besitzt, und zwar muß diese doppelte Bindung in der Seitenkette stehen, da bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat vier Kohlenstoffatome aboxydiert werden. Der nunmehr übrigbleibende Rest von 11 Kohlenstoffatomen besitzt ein tricyclisches gesättigtes Kohlenstoffskelett. Die doppelte Bindung in der Seitenkette konnte sich nun zwischen dem Kohlenstoffatom, das in der Tricyclo-Eksantalsäure die Carboxylgruppe trägt, befinden, oder aber auch vom Ringe weiter entfernt; hierüber gibt die Oxydation mit Kaliumpermanganat keine Aufklärung. Bei den Oxydationen mit Ozon mußte die Sprengung der Doppelbindung in der Seitenkette statthaben, so daß die Stellung dieser doppelten Bindung durch diese Oxydation zur Entscheidung kam.

8 g »Santalol« wurden in der gleichen Menge Benzol gelöst, dazu ca. 8 g Wasser gesetzt und durch das ganze ein lebhafter Strom von Ozon drei Stunden hindurchgeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum durch Erhitzen zersetzt, indem die entstandenen Zersetzungsprodukte überdestillierten, und zwar unter einem Druck von 10 mm von ca. 40–250°. Am besten vereinigt man mehrere Portionen und unterwirft das ganze der fraktionierten Destillation. Man erhält alsdann im wesentlichen folgende Fraktionen:

Fraktion I: Sdp₁₀ = 40–80°.

Fraktion III: Sdp₁₀ = 140–200°.

Fraktion II: Sdp₁₀ = 100–130°.

Fraktion IV: Rest bis 250°.

Zur Gewinnung der Säure $C_{11}H_{16}O_2$ wurden Fraktionen III und IV mit Soda ausgeschüttelt. Zur alkalischen Lösung setzt man vorsichtig Schwefelsäure und extrahiert mit Äther. Im Vakuum zeigt die Säure nach dem Absieden des Äthers: Sdp₁₀ = 164–166°, Schmp. 68°.

Der Tricyclo-Eksantalsäure-methylester, $C_{12}H_{18}O_2$, wurde aus dem Silbersalz wie oben dargestellt: Sdp₉ = 124.5–126°, d_{20} = 1.014, n_D = 1.47838, Mol.-Refr. gef. 54.33, ber. für Ester $C_{12}H_{18}O_2$ = 52.74, für $C_{12}H_{18}O_2$ = 54.44, α_D = + 3°30' (100-mm-Rohr).

0.1146 g Sbst.: 0.3316 g CO₂, 0.0945 g H₂O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.26.

Gef. » 74.15, » 9.15.

Wir erkennen, daß durch Oxydation des »Santalols« mittels Ozon dieselbe Säure $C_{11}H_{16}O_2$ erhalten wird, wie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat. Beide Oxydationsarten zeigen uns aber auch fernerhin, daß in dem dieser Säure zugrunde liegenden Kohlenstoffskelett keine doppelte Bindung mehr vorhanden sein kann, denn sonst müßte sowohl Kaliumpermanganat als auch Ozon die primär in so guter Ausbeute entstehende Säure weiter angegriffen haben. Oxydiert

man die Säure $C_{11}H_{16}O_2$ mit Kaliumpermanganat oder mit Ozon von neuem, so gewinnt man das Ausgangsmaterial unverändert wieder, indem Kaliumpermanganat die Säure nur außerordentlich langsam angreift, Ozon dagegen gar nicht. Selbst nach stundenlangem Erwärmen der Säure in alkalischer Lösung auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat bleibt der größte Teil unangegriffen.

Für die Beständigkeit der Tricyclo-Eksantalsäure spricht, daß man bei der Destillation des Kupfersalzes im Vakuum die Säure $C_{11}H_{16}O_2$ erhalten, ferner daß man diese bei 500° über reduziertes Kupfer im Kohlensäurestrom leiten kann. Allerdings muß man teilweise Invertierung hierbei im Auge behalten.

Die Calciumsalz-Destillation im Verbrennungsrohr ergab einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der große Ähnlichkeit mit dem Cymol zeigte: $Sdp_{13} = 45-50^\circ$, $d_{20} = 0.872$, $n_D = 1.49145$, Mol.-Refr. gef. 45.20, ber. $C_{10}H_{14} \left| \frac{1}{3} \right| = 44.83$.

0.0584 g Sbst.: 0.1887 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.

$C_{10}H_{16}$. » » 88.24, » 11.76.

Gef. » 88.12, » 10.54.

Außerdem scheint bei der Calciumsalz-Destillation ein Aldehyd, $C_{11}H_{16}O$, zu entstehen, der ein Semicarbazon vom Schmp. $189-192^\circ$ liefert.

Für die Beständigkeit der Säure $C_{11}H_{16}O_2$ spricht fernerhin ihr Verhalten bei der Kalischmelze, indem sie hierbei größtenteils unverändert bleibt.

Tricyclo-Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$. Als Hauptprodukt der Behandlung des »Santalols« mit Ozon entsteht ein Aldehyd $C_{11}H_{16}O$, der in der zweiten Fraktion vom $Sdp_{10} = 100-130^\circ$ enthalten ist. Diese Fraktion zeigt: $d_{20} = 1.020$, $n_D = 1.4976$, $\alpha_D = +2^\circ$. Diese Fraktion enthält jedoch nicht den reinen Aldehyd, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht.

0.1076 g Sbst.: 0.3126 g CO_2 , 0.0956 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O$. Ber. C 80.50, H 9.75.

Gef. » 79.23, » 9.87.

Durch fraktionierte Destillation gelingt es, den Aldehyd anzureichern in einem Anteil vom $Sdp_{10} = 112-116^\circ$. Daß wir es aber in der Tat in der Hauptsache mit dem Aldehyd $C_{11}H_{16}O$ zu tun haben, geht hervor aus der Darstellung seines Oxims, des Nitrils, sowie der Tricyclo-Eksantalsäure.

Das Semicarbazon des Tricyclo-Eksantalals, $C_{11}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$, schmolz bei ca. 156° . Mit Phthalsäureanhydrid behandelt, wurde ein

Aldehyd regeneriert: $\text{Sdp}_{10} = 112-114^\circ$, $d_{20} = 1.01$, $n_D = 1.4976$, $\alpha_D = +3^\circ 30'$ (100-mm-Rohr).

Das Oxim des Aldehyds, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}:\text{N}:\text{OH}$, wurde in der üblichen Weise dargestellt: $\text{Sdp}_{10} = 140-150^\circ$, $d_{20} = 1.03$, $n_D = 1.506$, $\alpha_D = +1^\circ$.

Das Nitril der Tricyclo-Eksantalsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$, wurde gewonnen, als dieses Oxim mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflußkühler gekocht wurde: $\text{Sdp}_{10} = 114-120^\circ$, $d_{20} = 1.002$, $n_D = 1.4881$, Mol.-Refr. gef. 46.4, ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} = 46.33$, $\alpha_D = +6^\circ$ (100-mm-Rohr).

Tricyclo-Eksantalsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Das Nitril $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ läßt sich leicht verseifen mit alkoholischer Kalilauge zur Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$: $\text{Sdp}_9 = 160-163^\circ$, Schmp. 68° ; gibt mit der durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat aus dem »Santalol« erhaltenen Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, sowie mit jener Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, welche bei der Oxydation des »Santalols« mittels Ozon erhalten wurde, keine Schmelzpunktdepression.

Auch der Methylester dieser Säure, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$, stimmt mit dem aus den genannten Säuren erhaltenen überein: $\text{Sdp}_{8-9} = 119-122^\circ$, $d_{20} = 1.0154$, $n_D = 1.47642$, Mol.-Refr. gef. 54.24, ber. für Ester $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2 = 52.74$, für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2 \text{ } \overline{\text{f}} = 54.44$.

0.1586 g Sbst.: 0.4310 g CO_2 , 0.1375 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 74.23, H 9.26.

Gef. » 74.11, » 9.63.

Lactonartiger Körper. Wie oben erwähnt, enthält die Fraktion II vom $\text{Sdp}_{10} = 100-130^\circ$ außer dem Aldehyd $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ noch andere Bestandteile. So konnte nach der Behandlung der Fraktion mit Hydroxylamin, nach der Darstellung des Nitrils und der Säure aus der alkalischen Lösung der letzteren durch Ausäthern ein indifferenten Körper vom Schmp. 107° und $\text{Sdp}_{10} = 100-115^\circ$ isoliert werden, von intensivem Geruch nach Fenchylalkohol; vielleicht stellt er ein Lacton dar.

Nor-Tricyclo-Eksantalol, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.

Um den dem Tricyclo-Eksantalol und seinen Derivaten, also implicite auch dem »Santalol«, zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, der die Muttersubstanz aller dieser Verbindungen darstellt, zu gewinnen, haben wir die verschiedensten Versuche angestellt. So gingen wir von der tricyclischen Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ aus und versuchten CO_2 abzuspalten; jedoch gelang dieses nicht, wie bereits erwähnt, durch Destillation des Calcium-, Silber- und Kupfersalzes; auch das Erhitzen der Säure in der Bombe mit konzentrierter, wäßriger Salzsäure führte zu einem anderen Produkt (vergl. weiter unten). Schließlich gelang es, aus der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ während der Zersetzung der Ozonide des

»Santalols« im Vakuum CO_2 abzuspalten und zu einem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ zu gelangen.

Fraktion I. $\text{Sdp}_{10} = 40-80^\circ$ teilt sich bei der Zersetzung der Ozonide im Vakuum in zwei Schichten, von denen die obere abgehoben, im Vakuum fraktioniert und schließlich über Kalium abdestilliert wurde: $\text{Sdp}_9 = 57-59^\circ$, $\text{Sdp}_{767} = 183.5^\circ$ (Normalth.), $d_{20} = 0.885$, $n_D = 1.46856$, Mol.-Refr. gef. 42.74, ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16} = 41.82$, für $\text{C}_{10}\text{H}_{16} = 43.52$, $\alpha_D = -11^\circ$.

0.0944 g Sbst.: 0.3040 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Ber. C 88.20, H 11.80.

Gef. » 87.83, » 12.03.

Zur Polarisation ist zu bemerken, daß in dem Kohlenwasserstoff wahrscheinlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom weniger vorhanden ist als in der Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, da die Carboxylgruppe abgespalten ist, so daß aus diesem Grunde die Linksdrehung zu erklären ist, während es sonst den Anschein hat, als ob die Tricycloverbindungen von Hause aus rechts drehen und erst durch Behandlung mit teilweise invertierenden Substanzen die Rechtsdrehung in schwache Linksdrehung umzuschlagen scheint.

Die niedrig siedenden Säuren, welche sich in der ersten Fraktion, $\text{Sdp}_{10} = 40-80^\circ$, in der unteren Schicht ansammeln, sind spezifisch schwer; nach erneuter Fraktionierung wurde erhalten:

$\text{Sdp}_{10} = 35-60^\circ$, $d_{20} = 1.1031$, $n_D = 1.4096$.

0.0904 g Sbst.: 0.1432 g CO_2 , 0.0568 g H_2O .

Gef.: C 43.2, H 6.98.

Jedoch wechselte der Kohlenstoffgehalt bei verschiedenen Darstellungsweisen. Die Säure gibt ein verhältnismäßig leicht lösliches Silbersalz, das sich beim Erwärmen sehr stark schwärzt.

Umwandlung der Tricyclo-Santalol- bzw. -Eksantalolreihe in die bicyclische Reihe.

Wie bereits oben erwähnt, erhalten wir einmal bei der Oxydation des »Santalols« mit Chromsäure ein »Santalal«; aus diesem ein Santalaloxim, ein Santalsäurenitril, eine Santalsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$, ferner bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Abspaltung von vier Kohlenstoffatomen eine Eksantalsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$; aus dieser einen Methylester, ein Eksantalol $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$, ein Eksantalal $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, schließlich bei der Oxydation des »Santalols« mittels Ozon eine identische Eksantalsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, vor allem ein Eksantalal, aus diesem ein Oxim, Nitril usw.; außerdem gelang es, die Muttersubstanz $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, das Nor-Eksantalal, abzuscheiden. Allen diesen Verbindungen muß in gleicher Weise der tricyclische Kern des letzteren zugrunde liegen.

War diese Ansicht richtig, so mußte es eventl. gelingen, die tricyclischen, gesättigten Moleküle durch Aufspaltung eines Ringes in bicyclische, einfach ungesättigte Moleküle überzuführen. Diese Invertierung ist in der Tat verschiedentlich gelungen. Am bequemsten gingen wir aus von dem

Hydrochlor-Bicyclo-Eksantalsäure-methylester, $C_{12}H_{18}O_2 \cdot HCl$.

10 g Tricyclo-Eksantalsäure werden in ca. 30 g Methylalkohol gelöst und ein lebhafter Strom von Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet. Nach der Sättigung der Lösung mit Salzsäure läßt man ca. 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt das Ganze alsdann in Wasser, äthert aus und wäscht den Äther mehrere Male mit Wasser, zuletzt mit Sodalösung. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt der gechlorte Ester, der nunmehr im Vakuum überdestilliert wird; Ausbeute quantitativ ca. $10\frac{1}{2}$ g: $Sdp_{9-10} = 154-156^\circ$, $d_{20} = 1.101$, $n_D = 1.496$, $\alpha_D = +17^\circ$ (100-mm-Rohr).

Bicyclo-Eksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$.

10 g Ester wurden mit 150 g 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler 40 Minuten lang verseift. Die Verseifung ist eine quantitative, indem sowohl aus dem gechlorten Ester Salzsäure abgespalten, als auch die Methylestergruppe verseift wird. Gießt man nämlich die alkoholische Lösung in Wasser und äthert aus, so erhält man keine indifferenten Produkte mehr. Man destilliert deshalb am besten zuerst aus der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Wasserdampf den Alkohol ab und säuert alsdann mit Schwefelsäure an. Durch Ausätherung gewinnt man die durch Verseifung entstandene Säure: $Sdp_9 = 164-166^\circ$, Schmp. 64° , $[\alpha]_D = -41.81^\circ$ (alkoholische Lösung).

Siedepunkt sowohl wie Schmelzpunkt liegen demnach sehr nahe zusammen mit jenen der Tricyclo-Eksantalsäure, auch ist die Schmelzpunktdepression nur eine sehr geringe; jedoch unterscheiden sich die krystallisierten Säuren insofern von einander, als die tricyclische Säure sehr viel schneller krystallisiert und ihre Krystalle bedeutend härter sind. Vor allen Dingen sehen wir einen großen Unterschied in der Polarisierung; denn während die Tricyclo-Säure etwas schwach rechts oder schwach links dreht oder auch inaktiv ist, steigt in der bicyclischen Säure die Polarisierung stark an.

Wir haben bei der Salzsäureabspaltung zwei Möglichkeiten, entweder wird der Wasserstoff von einem benachbarten Kohlenstoffatom hergenommen unter Schaffung einer doppelten Bindung oder aber von einem nicht benachbarten, also unter Bildung einer Brückenbindung;

wodurch eine Ringbildung eintritt. Im ersteren Falle müssen wir zu einer bicyclisch einfach-ungesättigten Säure kommen, im zweiten hingegen wiederum zu einer tricyclischen, gesättigten Säure. Die Bildung einer Brückenbildung ist unter Anwendung einer heißen, alkoholischen Kalilauge von Hause aus unwahrscheinlich; daß wir es aber in der Tat in der neuen Säure mit einer bicyclischen, einfach ungesättigten Säure zu tun haben, geht aus dem Verhalten gegen Kaliumpermanganat bezw. Ozon hervor.

Oxydiert man die neue Säure $C_{11}H_{16}O_2$ mit Kaliumpermanganat, so wird dieses Oxydationsmittel sofort verbraucht, und zwar ziemlich glatt bis zu 3 Atomen, während die tricyclische Säure noch nach stundenlangem Erwärmen auf dem Wasserbade zum größten Teil unverändert bleibt. Säuert man die alkalische Lösung der Oxydationsflüssigkeit an, so erhält man im vorliegenden Falle eine Säure, die unter 10 mm Druck von $190-250^\circ$ siedet, also nur noch Spuren vom Ausgangsmaterial enthalten könnte.

Ein gleicher Unterschied zeigt sich in der Oxydation mit Ozon. Während man bei der tricyclischen Säure $C_{11}H_{16}O_2$ diese nach der Oxydation unverändert wieder erhält, läßt sich im Gegenteil die neue Säure mit Ozon oxydieren, indem ein Oxydationsprodukt vom $Sdp_9 = 160-200^\circ$ erhalten wird.

0.1299 g Sbst.: 0.3348 g CO_2 , 0.1016 g H_2O .

Ber. C 70.2, H 8.7.

Hieraus geht hervor, daß die Säure $C_{11}H_{16}O_2$ nicht mehr vorhanden ist.

Bicyclo-Eksantalsäure-methylester, $C_{12}H_{18}O_2$, und Bicyclo-Eksantalol, $C_{11}H_{18}O$.

Aus der bicyclischen Säure $C_{11}H_{16}O_2$ wird der Methylester in der üblichen Weise über das Silbersalz dargestellt: $Sdp_9 = 125-128^\circ$, $d_{20} = 1.0191$, $n_D = 1.48809$, Mol.-Refr. gef. 54.76, ber. für Ester $C_{12}H_{18}O_2$ $[\alpha]_D = 54.44$, $\alpha_D = -27^\circ$ (100-mm-Rohr).

Das Bicyclo-Eksantalol, $C_{11}H_{18}O$, lieferte dieser Ester durch Reduktion mittels Natrium und Alkohol, wie oben für den Tricycloalkohol angegeben. Der Alkohol zeigte: $Sdp_9 = 130-134^\circ$, $d_{20} = 0.9791$, $n_D = 1.50051$, Mol.-Refr. gef. 49.84, während sich für Alkohol $C_{11}H_{18}O$ $[\alpha]_D = 49.65$ berechnet, $\alpha_D = -22^\circ$ 100-mm-Rohr).

Aus diesen Angaben für den Ester und Alkohol ergibt sich, daß Volumgewicht und Siedepunkt in beiden Reihen sehr nahe liegen, daß dagegen die Molekularrefraktion in diesen neu dargestellten Verbindungen deutlich auf eine doppelte Bindung hinweist, daß wir auch

fernerhin in dieser bicyclischen Reihe ein deutliches Ansteigen der Linksdrehung beobachten.

Bicyclo-Eksantalol, $C_{10}H_{15}.CH_3$.

Es mußte von Hause aus daran liegen, zu Kohlenwasserstoffen zu gelangen, die dem Santalol und seinen Derivaten zugrunde liegen. Deshalb schien es für die Darstellung des Kohlenwasserstoffs der Reihe C_{11} , also der Eksantalolreihe, am bequemsten zu sein, vom Tricyclo-Eksantalol, $C_{11}H_{18}O$ (vergl. oben), selbst auszugehen.

5 g Tricyclo-Eksantalol werden in Petroläther gelöst und allmählich zu 6.4 g PCl_5 , die mit Petroläther überschichtet sind, hinzugegeben. Es tritt alsbald Salzsäureentwicklung auf; die Reaktion muß jedoch auf dem Wasserbade zu Ende geführt werden, in der Art, daß die ganze Umsetzung ca. 30 Minuten dauert. Nach dem Absieden des Petroläthers und des Phosphoroxychlorids im Vakuum zeigt das entstandene Chlorid: $Sdp_{10} = 110-114^\circ$, $d_{20} = 1.0083$, $n_D = 1.47348$.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{18}$ aus diesem Chlorid wird letzteres mit Natrium und Alkohol reduziert. Es entsteht ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften: $Sdp_{10} = 72-74^\circ$, $d_{20} = 0.871$, $n_D = 1.4774$, Mol.-Ref., gef. 48.6, ber. für $C_{11}H_{18} = 48.1$.

0.1009 g Sbst.: 0.3230 g CO_2 , 0.1106 g H_2O .

$C_{11}H_{18}$. Ber. C 88.0, H 12.00.

Gef. » 87.3, » 12.17.

Die Beständigkeit dieses Kohlenwasserstoffs geht hervor aus der Destillation, welche im Verbrennungsrohr über reduziertes Kupfer bei 500° im Kohlensäurestrom ausgeführt wurde. Es resultierte ein Kohlenwasserstoff: $Sdp_{10} = 75-77^\circ$, $d_{20} = 0.880$, $n_D = 1.4764$; Analyse ergab dieselben Werte.

Suchen wir uns ein Bild von den mitgeteilten Reaktionen zu machen, so wäre es von Hause aus möglich, daß wir sowohl beim Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$, als auch beim Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{18}$ in der tricyclischen Reihe wären. Jedoch spricht die Molekularrefraktion des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{18}$ dagegen, so daß aus diesem Grunde vorläufig der Kohlenwasserstoff und das Chlorid in die bicyclische Reihe gesetzt sind. Bei der leichten Aufsprengharkeit des tricyclischen Systems ist es sehr wahrscheinlich, daß die entstehende Salzsäure bereits eine Invertierung hervorruft. Weitere Versuche müssen entscheiden, ob neben der einen Reihe sich bereits Anteile der anderen finden.

Das Terpen »Nor-Bicyclo-Eksantalan«, $C_{10}H_{16}$.

Genau so wie eine Ringsprengung durch Salzsäure in der Tricyclo-Eksantalsäure bewirkt worden war, indem sich hierbei der gechlorte Ester bildet, mußte sich auf demselben Wege auch das Terpen $C_{10}H_{16}$, das Nor-Tricyclo-Eksantalan, aufspalten lassen. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Chlor-Dihydro-Nor-Bicyclo-Eksantalan, $C_{10}H_{17}Cl$. Leitet man in das in Methylalkohol gelöste Terpen $C_{10}H_{16}$ Salzsäuregas ein und läßt 6 Stunden lang nach der Sättigung stehen, so erhält man das Salzsäure-Anlagerungsprodukt an diesen Kohlenwasserstoff. Man gießt das Einwirkungsprodukt in Wasser, äthert aus und destilliert im Vakuum: $Sdp_{8-9} = 93-96^{\circ}$, wird sofort fest, Schmp. 63° .

Das Terpen Nor-Bicyclo-Eksantalan, $C_{10}H_{16}$, erhält man aus diesem Chlorid, indem man letzteres mit alkoholischer Kalilauge verseift, in Wasser gießt, ausäthert usw.: $Sdp_3 = 62-64^{\circ}$, $Sdp_{760} = 186-189^{\circ}$, $d_{20} = 0.8827$, $n_D = 1.4779$, Mol.-Refr. gef. 43.59, während sich für $C_{10}H_{16}$ 43.52 berechnet, $\alpha_D = -19^{\circ}$ (100-mm-Rohr).

Vergleichen wir wiederum dieses über das Hydrochlorid erhaltene Terpen $C_{10}H_{16}$ mit dem ursprünglichen Terpen, das wir als tricyclisch angesprochen haben, so nehmen wir wiederum in dem Volumgewicht keine große Änderung wahr, dagegen wird der Brechungsexponent größer, so daß ein analoges Verhältnis vorliegt wie zwischen dem bicyclischen Sabinen und dem monocyclischen Limonen bzw. Terpinen. Die Molekularrefraktion weist darauf hin, daß wir es im invertierten Terpen mit einer einfach ungesättigten Verbindung zu tun haben.

Das oben erwähnte Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ scheint auch zu entstehen, wenn man Tricyclo-Santalsäure mit konzentrierter Salzsäure in der Bombe behandelt (bei ca. 180°), wobei Kohlensäureabspaltung und Salzsäureanlagerung statthaben dürften. Das hierbei entstehende indifferente Produkt zeigte den $Sdp_{10} = 110-130^{\circ}$.

Lactone $C_{11}H_{16}O_2$.

Bei dem Versuch, Tricyclo-Santalsäure mit 50-prozentiger bzw. konzentrierter Schwefelsäure zu invertieren, erhält man außer der bicyclischen Eksantalsäure indifferente Verbindungen. 10 g Tricyclo-Eksantalsäure werden entweder mit ca. 25-prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht oder aber mit 50-prozentiger Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stunde bzw. mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte ca. 10 Minuten behandelt; in allen Fällen wird das Reaktionsprodukt in Eiswasser gegossen und ausgeäthert, alsdann der Äther zur Entfernung der sauren Produkte mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Ab-

sieden des Äthers zeigt das indifferente Reaktionsprodukt: $Sdp_{10} = 153-154^{\circ}$, Schmp. 102° .

0.1058 g Subst.: 0.2862 g CO_2 , 0.0878 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.23, H 8.89.

Gef. » 73.77, » 9.22.

Wir müssen demnach annehmen, daß sich die Elemente des Wassers unter Sprengung einer Brückenbindung angelagert haben, worauf alsdann entweder sofort Lactonbildung eingetreten ist, oder aber zunächst Verschiebung der doppelten Bindung stattfand; jedenfalls haben wir es mit einem γ - oder δ -Lacton zu tun.

Behandelt man Tricyclo-Eksantalsäure mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure, so resultiert ebenfalls ein Lacton vom $Sdp_9 = 152-154^{\circ}$, dessen Schmelzpunkt jedoch etwas niedriger wie der des eben beschriebenen Lactons zu liegen scheint; jedoch müssen erst weitere Versuche angestellt werden, um die Existenz eines zweiten Lactons zu beweisen.

Invertierungsversuche mit alkoholischer Kalilauge in der Bombe.

Es wurde versucht, eventuell eine Spaltung des »Santalols« an der Stelle der doppelten Bindung auszuführen, analog der Spaltung des Geraniols. Hierbei konnte gleichzeitig eine Invertierung, d. h. die Sprengung einer Brückenbindung, statthaben.

5 g Santalol wurden mit 5 g Alkohol und 1.5 g Kalilauge in der Bombe zwei Stunden lang auf 160° erhitzt. Mehrere Portionen wurden vereinigt. Nach wiederholter Fraktionierung wurden hauptsächlich zwei Fraktionen erhalten: Fraktion I $Sdp_{10} = 127-135^{\circ}$, $d_{20} = 0.9743$, $n_D = 1.4967$, $\alpha_D = -21^{\circ}30'$ (100-mm-Rohr). Zur weiteren Reinigung wurde dieser Alkohol über die Phthalestersäure gereinigt; er zeigte alsdann: $d_{20} = 0.9738$, $n_D = 1.495$, Mol.-Refr. gef. 49.7, ber. für Alkohol $C_{11}H_{18}O = 49.65$,

0.1319 g Subst.: 0.3844 g CO_2 , 0.1316 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O$. Ber. C 79.51, H 10.84.

Gef. » 79.47, » 11.08.

Das Acetat des Alkohols wurde gewonnen, indem 5 g mit Essigsäureanhydrid usw. $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht wurden: $Sdp_{12} = 142-148^{\circ}$, $d_{20} = 0.987$, $n_D = 1.47642$, Mol.-Refr. gef. 49.45, ber. für Ester $C_{13}H_{20}O_2 = 49.05$.

0.1280 g Subst.: 0.3531 g CO_2 , 0.1122 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.6.

Gef. » 75.05, » 9.7.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Aldehyd $C_{11}H_{16}O$, welcher ein Semicarbazon vom Schmp. ca. 132° liefert.

Fraktion II: $\text{Sdp}_{10} = 150\text{--}170^\circ$, $d_{20} = 0.9624$, $n_D = 1.4981$, $\alpha_D = -1^\circ 40'$ (100-mm-Rohr).

Aus diesen Resultaten kann man folgern, daß das Santalol an der Stelle der doppelten Bindung in der Seitenkette aufgespalten wird, und daß event. eine Aufspaltung einer Brückenbindung statthat, da sich die physikalischen Daten usw. sehr jenen des Bicyclo-Eksantalols nähern; jedoch müssen erst weitere Versuche darüber entscheiden.

Überführung des Tricyclo-Santalols in das einfach ungesättigte Bicyclo-Santalol.

War es in der Tricyclo-Eksantalolreihe gelungen, mit Salzsäure eine Brückenbindung aufzusprengen, so lagen die Verhältnisse beim Santalol selbst komplizierter insofern, als sich in der Seitenkette die doppelte Bindung befindet und letztere bei Einwirkung von Säuren sofort mit in Reaktion tritt. Ferner war in Betracht zu ziehen, daß die primäre Alkoholgruppe mit der Salzsäure in Reaktion tritt. Aus diesem Grunde wurden bei den verschiedensten Aufspaltungsversuchen verschiedene Resultate erhalten.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von Santalol bezw. Santalylacetat scheinen Oxymethyläther zu resultieren: $\text{Sdp}_{10} = 145\text{--}160^\circ$, $d_{20} = 0.958$, $n_D = 1.496$, $\alpha_D = -30^\circ$ (100-mm-Rohr).

Am besten dürfte sich die Invertierung mit Eisessig und anorganischer Säure durchführen lassen. 10 g »Santalol« wurden allmählich in eine Lösung von 20 g Eisessig und 1 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, wobei sofortige Temperaturerhöhung bis auf ca. 45° eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde verseift und neben polymerisierten Produkten ein Anteil vom $\text{Sdp}_{10} = 155\text{--}175^\circ$ erhalten: $d_{20} = 0.981$, $n_D = 1.5179$, Mol.-Refr. gef. 67.7, ber. für Alkohol $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2 = 67.67$, $\alpha_D = -28^\circ$ (100-mm-Rohr).

Auch in diesem Falle erkennen wir, daß eine Sprengung eines Ringes im tricyclischen Santalol stattgefunden hat, da der Brechungsindex ansteigt; es liegen also hier wiederum analoge Verhältnisse im chemischen Verhalten vor wie bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf Sabinen; auch letzteres Molekül wird verestert unter Sprengung des Dreiringes.

Dihydro-Tricyclo- bezw. -Bicyclo-Eksantalolreihe.

Dihydro-Bicyclo-Eksantalsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

10 g gechlorter Ester (vergl. S. 1139) $\text{C}_{10}\text{H}_{15}.\text{COOCH}_3.\text{HCl}$ wurden in absolutem Alkohol mit Natrium reduziert; hierbei wird das Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht, ferner tritt Verseifung ein. Die in Freiheit gesetzte Säure zeigt: $\text{Sdp}_{10} = 166\text{--}169^\circ$, Schmp. 58° (unscharf).

0.1462 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.1289 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₂. Ber. C 72.51, H 9.9.

Gef. » 72.22, » 9.8.

Dihydro-Bicyclo-Eksantalsäure-methylester, C₁₂H₂₀O₂,
und Dihydro-Bicyclo-Eksantalol, C₁₁H₂₀O.

Das Silbersalz der soeben beschriebenen Säure wurde mit Jodmethyl umgesetzt, wobei der Methylester resultierte: Sdp₉ = 127—132°, d₂₀ = 1.009, n_D = 1.48131, Mol.-Refr. gef. 55.82, ber. für C₁₂H₂₀O₂ = 54.93.

0.0881 g Sbst.: 0.2380 g CO₂, 0.0808 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.50, H 10.20.

Gef. » 73.68, » 10.19.

Das Dihydro-Bicyclo-Eksantalol, C₁₁H₂₀O, wurde aus diesem Ester durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen: Sdp₁₀ = 128—133°, d₂₀ = 0.9724, n_D = 1.492, Mol.-Refr. gef. 49.8, ber. für C₁₁H₂₀O = 50.14.

Berlin, Mitte März 1907.

160. H. Staudinger: Über Ketene.

4. Mitteilung: Reaktionen des Diphenylketens¹⁾.

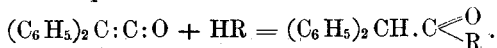
[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 11. März 1907.)

Die nachstehend beschriebenen Reaktionen wurden mit ca. $\frac{1}{2}$ -n. Lösungen von Diphenylketen in Äther oder Petroläther vorgenommen. Die Darstellung desselben ist in der ersten Mitteilung beschrieben. Den Gehalt einer Kettenlösung kann man dadurch bestimmen, daß man das Diphenylketen durch Wasser in Diphenylelessigsäure überführt und diese titriert. Alle Versuche wurden wegen der Empfindlichkeit des Ketens gegen Sauerstoff in Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Seine Reaktionen kann man in folgende Gruppen einteilen.

I. Überführung von Diphenylketen in Diphenylelessigsäure-derivate.

Das Keten lagert Wasser, Alkohole, Amine an und geht in Diphenylelessigsäure resp. deren Ester oder Amide über.



¹⁾ Frühere Mitteilungen, diese Berichte **38**, 1735 [1905]; **39**, 968, 3063 [1906].