

der Carboxäthylgruppe oder vielleicht zur gleichzeitigen¹⁾ Reduktion der Carbonyl- und Carboxäthylgruppe führt. Vielleicht spielen aber in solchen Fällen auch Molekülteile mit freien Valenzen (ungesättigte Moleküle) als ephemere Gebilde eine Rolle.

468. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die im ostindischen Sandelholzöl vorkommenden Sesquiterpene.)

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

(Eingegangen am 10. Juli 1907.)

Das aus dem Holz von *Santalum album* L. gewonnene ätherische Öl enthält als Hauptbestandteil einen tricyclischen und bicyclischen primären Alkohol $C_{15}H_{24}O$. In dem Vorlauf wurde außer sauren Bestandteilen²⁾, Ketonen, dem Kohlenwasserstoff Santen, C_9H_{14} , hauptsächlich Sesquiterpen nachgewiesen. v. Soden und Müller³⁾ beschäftigten sich mit diesem Hauptbestandteil des Vorlaufs; alsdann zeigt Guerbet⁴⁾, daß in diesem Sesquiterpen ein α - und β -Santalene zu unterscheiden ist. Guerbet konstatiert für das α -Santalene: $d_0 = 0.9134$, $[\alpha]_D = -13.9^\circ$, für das β -Santalene: $d_0 = 0.9139$, $[\alpha]_D = -28.55^\circ$; es gelingt Guerbet, einige Derivate zu gewinnen. v. Soden⁵⁾ berichtet alsdann, daß das früher von ihm und Müller aufgefundene Santalene sich im wesentlichen mit dem β -Santalene Guerbets decke; die optische Drehung des β -Santalens dürfte aber über -30° liegen. Weitere Mitteilungen über die Natur dieser Sesquiterpene liegen bisher nicht vor, namentlich nicht darüber, ob eine oder zwei doppelte Bindungen vorhanden sind; ebensowenig ist ein Abbau der Santalene durchgeführt.

Nachdem es gelungen war nachzuweisen, daß das »Rohsantalol« aus einem tricyclischen und bicyclischen primären Alkohol besteht, nachdem ferner gezeigt war (vergl. Semmler und Bartelt, loc. cit.), daß in der Teresantalensäure, die sich neben dem zugehörigen Alkohol »Teresantalol« und Aldehyd »Teresantalal« (vergl. spätere Abhandlung)

¹⁾ Die analoge Annahme habe ich für die Bildung von Camphidin aus Camphersäureimid gemacht. Diese Berichte **34**, 3276 [1901].

²⁾ Vergl. über Teresantalensäure: Semmler und Bartelt, diese Berichte **40**, 1363 [1907], woselbst die weitere Literatur angegeben ist.

³⁾ Pharm. Ztg. **44**, 258 [1899]; Chem. Zentralbl. **1899**, I, 1082.

⁴⁾ Compt. rend. **130**, 417 [1900]; Bull. soc. chim. **3**, 217; Compt. rend. **130**, 1324.

⁵⁾ Archiv d. Pharm. **238**, 353.

ebenfalls im ostindischen Sandelholzöl findet, ein neues tricyclisches System vorliegt, war es von großer Wichtigkeit festzustellen, ob nicht etwa auch die Santalene zu einem von diesen Systemen gehören. Ich schicke voraus, daß es sich in der Tat herausgestellt hat, daß die beiden Sesquiterpene α - und β -Santalen, $C_{15}H_{24}$, zu den beiden Santalolen, $C_{15}H_{24}O$, in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung stehen. Es ist gelungen, durch Abbau zu denselben Derivaten zu gelangen. Diese Verwandtschaft zwischen Kohlenwasserstoff und Alkohol ist um so auffallender, als man hätte erwarten sollen, daß die Santalene die Bruttoformel $C_{15}H_{22}$ haben oder die Santalole $C_{15}H_{26}O$, da die in den ätherischen Ölen vorkommenden Alkohole gewöhnlich die Hydratisierungsprodukte der Terpene bzw. Sesquiterpene sind.

α -Santalen, $C_{15}H_{24}$.

Durch fraktionierte Destillation des Vorlaufs des ostindischen Sandelholzöls gelingt es, die Sesquiterpenen von den übrigen Bestandteilen abzutrennen, indem man schließlich über metallischem Natrium destilliert. Setzt man die Fraktionierung genügend lange fort, so erhält man ein α -Santalen vom $Sdp_9. = 118-120^\circ$, $n_D = 1.491$, $d_{20} = 0.8984$, $\alpha_D = -15^\circ$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 65.8, während sich für $C_{15}H_{24}$ $|\overline{f}| = 64.45$ und für $C_{15}H_{24}$ $|\overline{f}| = 66.15$ berechnet. Man ersieht hieraus, daß sich die Molekularrefraktion fast jener eines Sesquiterpens mit zwei doppelten Bindungen nähert.

β -Santalen, $C_{15}H_{24}$.

Die höher siedenden Anteile der Sesquiterpene im ostindischen Sandelholzöl enthalten das β -Santalen: $Sdp_9. = 125-127^\circ$, $n_D = 1.4932$, $d_{20} = 0.892$, $\alpha_D = -35^\circ$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. gef. 66.55, während sich für $C_{15}H_{24}$ $|\overline{f}| = 66.15$ berechnet. Schon hieraus geht hervor, daß wir es im β -Santalen mit einem bicyclischen, zweifach ungesättigten Sesquiterpen zu tun haben. Man erkennt ferner, daß die Siedepunkte beider Sesquiterpene nur um ca. 7° aus einander liegen und daß das β -Santalen bedeutend stärker nach links dreht, als man bisher angenommen hat.

Schon der rein äußere Vergleich zwischen dem α - und β -Santalen einerseits und dem α - und β -Santalol andererseits weist eine große Ähnlichkeit auf. Auch das α -Santalol besitzt ein großes Inkrement analog jenem des α -Santalens.

Tricyclisches Eksantalal, $C_{11}H_{16}O$ ¹⁾.

8 g α -Santalen werden mit Benzol verdünnt und etwas Wasser versetzt, alsdann 3 Stunden hindurch ein lebhafter Strom von Ozon

¹⁾ Vergl. Semmler und Bode, diese Berichte **40**, 1124 [1907].

hindurchgeleitet; darauf wird mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und in üblicher Weise weiter verarbeitet. Man erhält ein Produkt vom $\text{Sdp}_9 = 1'2-116^\circ$, $d_{20} = 1.00$, $n_D = 1.4872$, $\alpha_D = + \text{ca. } 4^\circ$, Mol.-Ref. gef. 47.18, ber. für Aldehyd $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O} = 46.81$.

0.1368 g Subst.: 0.4016 g CO_2 , 0.1234 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 80.50, H 10.00.

Gef. » 80.01, » 10.02.

Aus diesem Körper wurden das Oxim, das Nitril und die Säure in bekannter Weise dargestellt und schließlich eine Eksantalsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ vom Schmp. 68° erhalten.

Tricyclisches Eksantalamin, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\cdot\text{NH}_2$. Aus dem eben erwähnten Nitril gewinnt man durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Amin vom $\text{Sdp}_9 = 113-116^\circ$, $d_{20} = 0.94$, $n_D = 1.4895$, $\alpha_D = + 4^\circ 30'$ (100-mm-Rohr), Mol.-Ref. = 50.7, während sich für Amin $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$ 49.93 berechnet.

0.1054 g Subst.: 8.0 ccm N (25° , 753 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NH}_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.33.

Das Pikrat des tricyclischen Eksantalamins, $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\cdot\text{NH}_2$. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, ist besonders charakteristisch und wird erhalten, indem man die ätherischen Lösungen der beiden Reagentien auf einander wirken läßt; alsbald fällt das Pikrat in prachtvollen Nadeln aus: Schmp. $183-184^\circ$.

Bicyclisches Eksantalal, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$.

Oxydiert man in analoger Weise das β -Santalen, so erhält man einen Aldehyd, der schließlich über das Oxim und Nitril eine Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ gibt, deren Schmelzpunkt bei ca. $62-64^\circ$ liegt und welche mit der tricyclischen Eksantalsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ eine Depression gibt, so daß das Gemisch bei 56° schmilzt. Da es außerordentlich schwer hält, das auf diese Weise dargestellte Eksantalal frei von Sesquiterpen usw. zu erhalten, so werden die physikalischen Daten nicht angeführt, bis es gelungen ist, den Aldehyd in reinem Zustande aus einer Verbindung abzuscheiden; aber die Überführung in die bicyclische Säure $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ läßt uns keinen Zweifel über die Natur des vorliegenden Eksantalals.

Nachdem nunmehr festgestellt ist, daß das α -Santalen tricyclisch einfach ungesättigt, dagegen das β -Santalen bicyclisch zweifach ungesättigt ist, ist die weitere Untersuchung von diesen Standpunkten aus in Angriff genommen; vor allen Dingen muß festgestellt werden, in welcher Beziehung die beiden Hauptbestandteile des ostindischen Sandelholzöls, das α - und β -Santalol, zu den Kohlenwasserstoffen stehen. Schon jetzt läßt sich sagen, daß dem α -Santalol und α -San-

talen dasselbe tricyclische Radikal $C_{11}H_{16}$: und dem bicyclischen β -Santalol und β -Santalen dasselbe bicyclische Radikal $C_{11}H_{16}$: zugrunde liegen dürfte.

Zusammenfassende Resultate. Die vorliegende Arbeit hat ergeben:

1) daß die beiden Sesquiterpene α - und β -Santalen sowie die beiden Sesquiterpenalkohole α - und β -Santalol $C_{15}H_{24}O$ in ein und dasselbe tricyclische bezw. bicyclische System gehören;

2) daß demnach die Santalene und Santalole in ihrer Konstitution von dem tricyclischen System der Teresantalsäure zu trennen sind. Während das letztere in naher Beziehung zum Campher steht, stehen die ersteren Systeme wahrscheinlich in naher Beziehung zum Naphthalin;

3) die sich hiernach ergebende Konstitution des α - und β -Santalens wirft ein neues Licht auf die Konstitution der Sesquiterpene im allgemeinen, genau so wie die Konstitution der Santalole auf jene der Sesquiterpenalkohole und der damit im Zusammenhang stehenden Verbindungen.

Berlin, Anfang Juli 1907.

469. K. Brand und H. Zöller: Die partielle Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotoluols auf elektrochemischem Wege.

[2. Mitteilung über die partielle Reduktion aromatischer Din-
nitro- und Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege.]

(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit hat der eine¹⁾ von uns gezeigt, daß es unter bestimmten Bedingungen gelingt, das *m*-Dinitrobenzol auch auf elektrochemischem Wege partiell zu reduzieren. In Übereinstimmung mit dem Haberschen Reduktionsschema, dessen Gültigkeit bisher nur für Mononitroverbindungen sicher gestellt war, erhält man in schwach alkalischer Lösung bei der elektrochemischen Reduktion des *m*-Dinitrobenzols *m*-Dinitroazoxybenzol, in stark mineralsaurer Lösung unter Berücksichtigung der D. R.-P. Nr. 116942 und 117009 von Böhringer *m*-Nitranilin und in fast neutraler Lösung *m*-Nitrophenylhydroxylamin. In folgender Arbeit seien die Resultate mitgeteilt, welche wir bei der Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotoluols gewonnen haben.

In schwach alkalischer Lösung geht das 2,6-Dinitrotoluol an einer Quecksilberkathode glatt in das 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol über,

¹⁾ Brand, diese Berichte 38, 4006 ff. [1905].