

Sie sind in der Siedehitze unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und löslich in Anilin, Nitrobenzol und Benzoesäuremethylester. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe; auf Zusatz von Wasser entfärbt sich die Lösung unter Ausscheidung eines braunen, flockigen Niederschlags.

0.1251 g Subst.: 0.3703 g  $\text{CO}_2$ , 0.0403 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_4$ . Ber. C 80.9, H 3.4.

Gef. » 80.7, » 3.6.

### 66. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Tetrahydro-santalen, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ ).

(Eingegangen am 18. Januar 1910.)

In einer Reihe von Abhandlungen<sup>1)</sup> beschäftigte ich mich mit den Bestandteilen, welche sich im ätherischen Öl von Santalum album befinden. Als Hauptbestandteil dieses Öls sind anzusehen zwei Alkohole von der Bruttoformel  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ . In dem Vorlauf des Öls finden sich Santen, Ketone, Sesquiterpene usw. Von letzteren konnte ich nachweisen, daß mindestens zwei verschiedene Santalene in ihnen vorkommen; es gelang mir ferner nachzuweisen, daß in diesen Sesquiterpenen dieselben Kerne vorhanden sind wie in den Santalolen. Besonders zeigte sich in dem einen Santalen ( $\alpha$ -Santalen) das Vorkommen des tricyclischen Kerns, der auch in einem Santalol ( $\alpha$ -Santalol) vorhanden ist: es war nämlich möglich, durch Oxydation mit Ozon aus dem Santalen das Eksantalal,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ , zu gewinnen. Da jedoch die Natur dieses tricyclischen Kerns bisher nicht aufgeklärt ist, ja wir nicht einmal wissen, ob in ihm analoge Anordnung der Atome vorhanden ist wie in den Terpenen oder z. B. wie im Naphthalin, so mußten weitere Versuche unternommen werden, um einen etwaigen Einblick in die Konstitution des zugrunde liegenden Kerns der Santalene zu gewinnen.

Aus diesem Grunde versuchte ich den einen Ring zu sprengen, wie es mir auch in der Eksantalsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , gelungen war; bei der Einwirkung von Salzsäure auf Santalen mußte man aber im Auge behalten, daß die Salzsäure nicht nur den Ring sprengt, sondern sich auch an die unzweifelhaft vorhandene doppelte Bindung anlagert. In einer meiner Abhandlungen hatte ich erwähnt, daß man durch fraktionierte Destillation ein  $\alpha$ -Santalen und ein  $\beta$ -Santalen heraustrennen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 1120, 1124, 3321 [1907]; 41, 1488 [1908].

kann; das erstere ist wahrscheinlich tricyclisch einfach ungesättigt. Durch Anlagerung von Salzsäure mußte also in beiden Fällen ein Santalen-dihydrochlorid entstehen.

Santalen-dihydrochlorid,  $C_{15}H_{24}, 2HCl$ .

Aus früheren Erfahrungen hatte sich ergeben, daß sich Salzsäure sowohl an doppelte Bindungen als auch an Ringe in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden anlagert, zum Teil überhaupt nicht. Wendet man feuchte Lösungsmittel an, so läßt sich im allgemeinen behaupten, daß die Anlagerung eine vollkommeneren ist; ebenso geht die Sprengung niederer Ringsysteme häufig in feuchtem Lösungsmittel besser vor sich. Aus diesem Grunde nahm ich die Anlagerung der Salzsäure an die Santalene in Methylalkohol vor.

20 g Santalen wurden in ca. 50 g Methylalkohol gelöst und in diese Lösung allmählich unter starker Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet; alsdann läßt man diese Lösung ca. 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Reaktionsprodukt gießt man nunmehr in Wasser, äthert aus und wäscht den Äther mit sodahaltigem Wasser. Nach dem Absieden des Äthers hinterbleibt ein mehr oder weniger stark gefärbtes rötliches Öl, das zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert wird; hierbei stellte sich heraus, daß unter einem Druck von 10 mm das Ganze von ca. 130—172° überging; der Hauptbestandteil siedete bei angegebenem Druck von ca. 170—172°. Jedoch machte es den Eindruck, als ob hierbei fortwährend Chlorwasserstoff abgespalten würde. In dieser Auffassung wurde ich bestärkt durch die Bestimmung des Volumgewichtes und der übrigen physikalischen Daten. Ich erhielt nämlich  $d_{20} = 1.04$ , Polarisations:  $+6^\circ$  (100-mm-Rohr),  $n_D = 1.499$ . Besonders war das Volumgewicht für ein Dihydrochlorid zu niedrig. Aus diesem Grunde nahm ich die Vakuumdestillation bei ganz geringem Druck (0.55 mm) vor. Hierbei zeigte sich nun, daß die Hauptfraktion den Sdp. 140—142°,  $d_{20} = 1.076$ ,  $n_D = 1.4976$  zeigte.

0.1462 g Subst. gaben 0.1512 g  $AgCl$ , woraus sich ein Chlorgehalt von 25.59% berechnet, während  $C_{15}H_{26}Cl_2$  25.70% verlangt.

Dieses Dihydrochlorid spaltet nun sehr leicht Salzsäure ab, so daß, als ich versuchte, das Dihydrochlorid im Vakuum bei einem Druck von 10 mm zu destillieren, wiederum teilweise Zersetzung eintrat. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge findet eine Abspaltung von Salzsäure statt, so daß man zu einem Santalen,  $C_{15}H_{24}$ , zurückkommt, das mit dem  $\beta$ -Santalen identisch zu sein scheint, da es viel stärker als das Ausgangsmaterial dreht ( $-35^\circ$  bei 100 mm Säulenlänge). Dieses Santalen lieferte bei der Oxydation mit Ozon

kein tricyclisches Eksantalal mehr. Jedoch müssen erst weitere Versuche zeigen, ob Identität des regenerierten Santalens mit dem  $\beta$ -Santalalen vorliegt.

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß sich M. Guerbet<sup>1)</sup> ebenfalls mit der Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Santalene beschäftigt hat: Guerbet läßt auf die Santalene in ätherischer Lösung trockne Salzsäure einwirken und erhält ebenfalls flüssige Chlorhydrate, die er jedoch nicht unzersetzt destillieren konnte.

#### Tetrahydro-santalene, $C_{15}H_{28}$ .

Es mußte versucht werden, ob es nicht möglich war, durch naszierenden Wasserstoff das Chlor in dem Santalendihydrochlorid durch Wasserstoff zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurde die Reduktion mit Natrium und Alkohol angewendet, wenn hierbei auch von vornherein große Gefahr für die Abspaltung von Salzsäure bestand.

10 g Santalendihydrochlorid werden in ca. 100 g absolutem Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt; hierauf werden schnell ca. 20 g Natrium in kleinen Stücken hinzugefügt. Nach dem Verbrauch des Natriums wird mit Wasserdämpfen abdestilliert, dann das Destillat ausgeäthert und der Äther zur Entfernung des Alkohols mehrere Male mit Wasser gewaschen. Nach dem Absieden des Äthers hinterblieb ein Öl, das im Vakuum über metallischem Natrium wiederholt destilliert wurde. Hierbei erhält man ein Produkt vom Sdp<sub>p</sub>. 119—123°,  $d_{20} = 0.877$ ,  $n_D = 1.47642$ , Polarisation = + 1° 30' (100-mm-Rohr). Jedoch zeigte mir die Analyse, daß dieser Kohlenwasserstoff noch nicht rein war, sondern wahrscheinlich ein Gemenge von  $C_{15}H_{28}$ ,  $C_{15}H_{26}$  und  $C_{15}H_{24}$  darstellte. Da  $C_{15}H_{28}$  voraussichtlich ganz gesättigt sein mußte, so bot sich in der Behandlung mit Ozon ein bequemes Mittel, um  $C_{15}H_{26}$  und  $C_{15}H_{24}$ , die beide ungesättigt sein mußten, durch Oxydation wegzuschaffen.

6 g des Kohlenwasserstoffgemenges, das frei von Chlor war, wurden in der gleichen Menge Benzol gelöst, etwas Wasser hinzugesetzt und ca. 3 Stunden ein lebhafter Strom von Ozon hindurchgeleitet. Hierauf wird durch das Reaktionsprodukt ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet, das Destillat wird ausgeäthert, der Äther mit sodahaltigem Wasser gewaschen und schließlich der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wird im Vakuum über metallischem Natrium destilliert und zeigte nunmehr folgende Eigenschaften: Sdp<sub>p</sub>. 116—118°,  $d_{20} = 0.864$ ,  $n_D = 1.4676$ , Polarisation = + 7° 30' (100 mm Säulenlänge), Mol.-Ref. gef. 66.88, ber.  $C_{15}H_{28} = 66.94$ . Aus diesen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1324 [1900].

Ergebnis muß mit Bestimmtheit gefolgert werden, daß eine vollkommen gesättigte Verbindung vorliegt. Die Analyse ergab nämlich:

0.0994 g Subst.: 0.3136 g  $\text{CO}_2$ , 0.1194 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ . Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.10, » 13.35.

Es ergibt sich hieraus, daß aus dem Santalen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , das Dihydrochlorid  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ , 2 HCl entsteht, das zwar überaus leicht Chlorwasserstoff abspaltet, sich aber nichtsdestoweniger durch Reduktion zum größten Teil in das gesättigte Tetrahydrosantalen,  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$ , umwandeln läßt. Verdünnte Kaliumpermanganatlösung ist ohne Einwirkung auf das Tetrahydrosantalen, ebenso Ozon, wodurch die gesättigte Natur bestätigt wird und woraus folgt, daß in dem Tetrahydrosantalen nur noch zwei Ringe vorhanden sind. Es sind dies mit aller Wahrscheinlichkeit dieselben beiden Ringe, die sich auch in dem Dihydroeksantalol und in der Dihydroeksantalsäure finden. Es ist sehr leicht möglich, daß das System dieser beiden Ringe identisch ist mit einem der bicyclischen Terpensysteme.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte Januar 1910.

## 67. O. Sackur: Molekulargewichtsbestimmungen in den geschmolzenen Alkalicarbonaten.

(II. Mitteilung über die thermische Manganatbildung.)

(Eingegangen am 31. Januar 1910.)

Das am Schluß der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> gestellte Problem ist nur lösbar, wenn die van 't Hoff'schen Lösungsgesetze in den geschmolzenen Alkalicarbonaten gültig sind, und wenn man die molekulare Schmelzpunktserniedrigung für diese Salze bestimmen kann. Hierzu braucht man einen Stoff, der bei seiner Auflösung in dem geschmolzenen Alkalicarbonat sein normales Molekulargewicht behält. Welcher Stoff diesen Ansprüchen genügt, läßt sich nicht ohne weiteres vorhersagen, doch kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussehen, daß dies ein binäres Salz tut, das mit dem Lösungsmittel ein Ion gemein hat, also z. B. Chlorkalium in Kaliumcarbonat und Chlornatrium in Natriumcarbonat. Die Gründe, die sich für diese Anschauung anführen lassen, sind die folgenden:

1. haben alle bisher ausgeführten kryoskopischen Untersuchungen von Salzschnmelzen zu diesem Ergebnis geführt. Nach Foote und Levi<sup>2)</sup> besitzen alle Natriumsalze sowie die Alkalichlorate in ge-

<sup>1)</sup> Vgl. S. 381—388 dieses Heftes.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 37, 494 [1907].