

Mitteilungen.

297. F. W. Semmler und Felix Risse: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Reduktionsversuche in der Sesquiterpen-Reihe.)

(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Darstellung des Eudesmens¹⁾.

5 g Eudesmol, welches uns die Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte, werden in der vierfachen Menge Eisessig gelöst und die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach 12-stündigem Stehen in Eiskälte wird der Eisessig im Vakuum bei 50–60° abgedunstet und das zurückbleibende Eudesmen-dihydrochlorid aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Dihydrochlorid zeigte den von Semmler und Tobias gefundenen Schmelzpunkt von 70° (nach einmaligem Umkrystallisieren). 5 g des so erhaltenen Eudesmen-dihydrochlorids wurden 3 Stunden am Rückflußkühler mit 100 g 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Erkalten wurde auf Wasser gegossen, der entstandene Kohlenwasserstoff dem Gemisch mit Äther entzogen und nach dem Verdunsten des Äthers über Natrium destilliert. Es resultierte ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften: Sdp._{7mm} = 122–124°, $D_{20} = 0.91964$, $n_D = 1.50874$, $[\alpha]_D = +54.6'$.

Tetrahydro-eudesmen, $C_{15}H_{28}$.

I. 3 g Eudesmen werden in der 10-fachen Menge reinen Eisessigs gelöst und unter Einleiten von gereinigtem Wasserstoff²⁾ bei Gegenwart von fein verteiltem Platin 24 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde abdekantiert und das Platin mehrfach mit Eisessig gewaschen. Bringt man das Platin sofort nach dem Abdekantieren wieder unter reinen Eisessig und schließt das Gefäß sorgfältig gegen das Eindringen von Luft, so kann man mit derselben Platinmenge wiederholte Male mit gutem Erfolg Reduktionen ausführen. Es sei darauf hingewiesen, daß diese und die folgenden Reduktionen mit ein und derselben Menge Platinmohr (ca. 1 g) ausgeführt wurden. Die Lösung des reduzierten Kohlenwasserstoffs in Eisessig absorbierte nach 24-stündiger Behandlung mit Wasserstoff kein Brom mehr. Nun wurde im Vakuum der Eisessig

¹⁾ Vergl. F. W. Semmler und Ernst Tobias, B. 46, 2028 [1913].

²⁾ E. W. Semmler und J. Rosenberg, B. 46, 769 [1913].

entfernt und der zurückbleibende Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert. Er hatte folgende Eigenschaften: $\text{Sdp}_{7.5 \text{ mm}} = 122-122.5^\circ$, $D_{20} = 0.8893$, $n_D = 1.48278$, $[\alpha]_D = +10^\circ 12'$.

Mol.-Ref. ($d = 0.8893$, $n = 1.483$) = 66.79. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$. Mol.-Ref. Ber. 66.94.

0.0997 g Sbst.: 0.3160 g CO_2 , 0.1217 g H_2O .

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

Gef. » 86.44, » 13.56.

II. Reduktion des Eudesmols mit Platin und Wasserstoff. Da es sich bei früheren Arbeiten gezeigt hatte, daß die Wirkung des Platins als Katalysator bei der Willstätterschen Reduktion sehr herabgedrückt bzw. vollständig ausgeschaltet werden kann, wenn die zu reduzierende Substanz mit geringen Mengen harzigen Produkten (entstanden durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs) verunreinigt ist, so mußte ein Weg gefunden werden, das Eudesmol, welches sich klebrig anfühlte, vollkommen zu reinigen.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g Eudesmol in Äther gelöst und mit zwei-prozentiger Kalilauge gut durchgeschüttelt. Die Lauge färbte sich hierbei schwach gelb. Hierauf wurde der Äther abgehoben, verdunstet und der Rückstand, welcher den $\text{Sdp. } 146-149^\circ$ bei 7 mm Druck hatte, aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurde folgendermaßen verfahren: Die alkoholische Lösung des Eudesmols wurde mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und dann so lange mit Wasser verdünnt, daß bei 60° gerade die erste schwache Trübung entstand. Nach 12-stündigem Stehen erstarrte das Ganze zu feinen asbestartigen Nadeln, welche den Schmp. 84° zeigten.

3 g des so gereinigten Eudesmols wurden, wie oben beschrieben, wiederum in reinem Eisessig gelöst und mit Platin und Wasserstoff behandelt. Nach 24-stündigem Schütteln war das Reaktionsgemisch gegen Brom beständig. Nun wurde das Reduktionsprodukt, wie oben beschrieben, aus dem Eisessig isoliert und im Vakuum destilliert. Wir erhielten einen Körper von folgenden Eigenschaften: $\text{Sdp}_{6.5 \text{ mm}} = 116-117^\circ$, $D_{20} = 0.8911$, $n_D = 1.48471$, $[\alpha]_D = +11^\circ 48'$.

Da nach Siedepunkt und physikalischen Daten hier unbedingt ein Kohlenwasserstoff vorliegen mußte, so wurde die Substanz nochmals über Natrium destilliert. Sie hatte jetzt folgende Eigenschaften: $\text{Sdp}_{5.5 \text{ mm}} = 117^\circ$, $D_{20} = 0.8896$, $n_D = 1.48425$, $[\alpha]_D = +11^\circ 48'$.

0.1005 g Sbst.: 0.3189 g CO_2 , 0.1206 g H_2O .

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

Gef. » 86.54, » 13.33.

Mol.-Ref. ($d = 0.8896$, $n = 1.484$) = 66.88. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$. Mol.-Ref. Ber. 66.94.

Man sieht also, daß durch die Behandlung des Alkohols Eudesmol mit Platin und Wasserstoff nicht nur die doppelte Bindung hydriert, sondern daß auch die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff er-

setzt worden ist. Hiernach verläuft die Reduktion des Eudesmols in Eisessig anders wie in Äther; bei letzterer entsteht Dihydro-eudesmol, $C_{15}H_{28}O^1$). Über den Grund dieser Verschiedenheit wird an anderer Stelle berichtet werden.

Ozonisation des Eudesmens.

Um in Erfahrung zu bringen, ob das Eudesmen vielleicht mit dem Selinen nahe verwandt oder gar identisch sei, wurden 8 g frisch dargestelltes Eudesmen in Eisessig ozonisiert und wie üblich weiter verarbeitet²⁾. Aus dem Indifferenten erhielten wir einen Körper von folgenden Eigenschaften:

$$\text{Sdpr.} = 180-200^\circ, d_{20} = 1.081, n_D = 1.49429, [\alpha]_D = +13^\circ.$$

Durch Kondensation mit Semicarbazid-chlorhydrat wurde ein Semicarbazon erhalten, das sich beim Umkrystallisieren jedoch zersetzte.

Ebenso konnte aus der bei der Ozonisation entstandenen Säure durch Oxydation mit Brom und Alkali keine einheitliche Säure erhalten werden.

Danach liegt eine Identität des Eudesmens mit Selinen trotz der ähnlichen physikalischen Daten nicht vor.

Tetrahydro-guajen, $C_{15}H_{28}$.

Reduktion des Guajols. Eine Guajol-Fraktion vom Sdp. $140-160^\circ$ bei 7 mm erhielten wir früher in freundlichster Weise von der Firma Schimmel & Co. zur Verfügung gestellt. Da es nicht möglich war, durch fraktionierte Destillation hieraus ein chemisch reines Guajol zu gewinnen, welches sich durch Platin und Wasserstoff reduzieren ließ (verschiedene Versuche, diese Fraktion zu hydrieren, schlugen fehl), wurde folgendermaßen verfahren:

Eine größere Menge, ungefähr 50 g dieser Substanz, wurde in absolutem Alkohol gelöst, dem einige ccm Eisessig zugesetzt worden waren, auf 80° erhitzt und so lange Wasser zugesetzt, daß bei 50° gerade alles in Lösung blieb. Beim langsamen Abkühlen schied sich das Guajol in feinen asbestartigen Nadeln ab. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 91° . Wurde dieses so gereinigte Guajol, wie oben beschrieben, mit Platin und Wasserstoff hydriert, so erhielt man nach eintägigem Schütteln ein gegen Brom beständiges Reaktionsgemisch. Da nach dem Verjagen des Eisessigs ein Körper zurückblieb, welcher unter 7 mm Druck ungefähr bei 120° siedete, so wurde, da es sich auch hier wiederum nur um einen Kohlenwasserstoff handeln konnte, das Reduktionsprodukt über Natrium destilliert.

Wir erhielten so aus dem Guajol sofort das Tetrahydro-guajen. Es war also auch hier nicht nur die Doppelbindung abgesättigt worden, sondern es wurde auch die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt. Das so erhaltene Tetrahydro-guajen hatte fol-

¹⁾ Vergl. Semmler und Tobias, l. c.

²⁾ B. 45, 3726 [1912].

gende Eigenschaften: $\text{Sdp.}_{7\text{ mm}} = 118-119^\circ$, $D_{20} = 0.8806$, $n_D = 1.47840$, $[\alpha]_D = + 10^\circ 36'$.

0.1009 g Subst.: 0.3205 g CO_2 , 0.1217 g H_2O .

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

Gef. » 86.63, » 13.40.

Mol.-Ref. ($d = 0.8806$, $n = 1.479$) = 67.00. $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$. Mol.-Ref. Ber. 66.94.

Reduktionsversuche bei den Santalolen.

Das Santalol, das bekanntlich in 2 Arten vorkommt, als bicyclisches Santalol, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}[\overline{2}]$, und als tricyclisches Santalol, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}[\overline{3}]$, wurde im chemischen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig einer sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen, und zwar wurde der ganze Santalol-Lauf in 29 verschiedene Fraktionen zerlegt, von denen die am niedrigsten siedende den $\text{Sdp.}_{147-148^\circ}$ bei 4.5 mm Druck und die höchst siedende den $\text{Sdp.}_{158-158.5^\circ}$ hatte. Es mußte in der niedrigeren Fraktion, welche ein höheres spezifisches Gewicht hatte, als die höhere Fraktion, der tricyclische Alkohol enthalten sein, während die hohe Fraktion wohl zum größten Teil aus bicyclischem Santalol bestand. Die beiden Fraktionen hatten folgende physikalische Eigenschaften:

A) Santalol (tricyclisch): $\text{Sdp.}_{4.5\text{ mm}} = 147-148^\circ$, $D_{20} = 0.9745$, $n_D = 1.50552$, $[\alpha]_D = + 0^\circ 36'$.

B) Santalol (bicyclisch): $\text{Sdp.}_{5\text{ mm}} = 158-158.5^\circ$, $D_{20} = 0.97174$, $n_D = 1.51357$, $[\alpha]_D = - 41^\circ 47'$.

1. Reduktion des Santalols (tricyclisch) (A) $\text{Sdp.}_{4.5\text{ mm}} = 147-148^\circ$. 3 g Substanz wurden, wie oben beschrieben, der Hydrierung mit Platin und Wasserstoff in Eisessig unterworfen, nachdem die Substanz vorher im Vakuum schnell destilliert worden war. (Zur Entfernung der harzigen Verunreinigungen.) Nach 24 Stunden war das Reaktionsgemisch gegen Brom beständig, es wurde, wie oben beschrieben, verarbeitet.

Wir erhielten auch hier fast quantitativ (2.8 g aus 3 g Ausgangsmaterial) den vollständig reduzierten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$, woraus ersichtlich ist, daß nicht nur die Doppelbindung abgesättigt und die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt worden ist, sondern daß sogar eine Ringsprengung eingetreten ist, indem aus dem tricyclischen Alkohol ein bicyclischer Kohlenwasserstoff, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$, entstanden ist. Das so entstandene Tetrahydro-santalen (bicyclisch) hatte, nachdem es über Natrium destilliert worden war, folgende Eigenschaften: $\text{Sdp.}_{9\text{ mm}} = 115-116^\circ$, $D_{20} = 0.8655$, $n_D = 1.46908$, $[\alpha]_D = + 5^\circ 36'$.

0.1006 g Sbst.: 0.3196 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

C₁₅H₂₈. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.64, » 13.52.

Mol.-Ref. ($d = 0.8655$, $n = 1.469$) = 66.92. C₁₅H₂₈. Mol.-Ref. Ber. 66.94.

2. Reduktion des Santalols (bicyclisch) (B) Sdp._{5 mm} = 158–158.5. 5 g des frisch destillierten Santalols wurden, wie oben beschrieben, mit Eisessig aufgenommen und mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin behandelt. Nach der weiteren Verarbeitung des Reduktionsprodukts, wie oben angegeben, erhielten wir zwei verschiedene Fraktionen, und zwar

1. Sdp._{9 mm} = 120–130° 3.5 g

2. Sdp._{9 mm} = 140–150° 1.3 g.

Da wir es hier, nach den Siedepunkten zu urteilen, mit zwei Körpern zu tun hatten, einem Kohlenwasserstoff und einem Alkohol, so wurde versucht, durch fraktionierte Destillation beide von einander zu trennen. Daher wurde Fraktion 1 nochmals im Vakuum destilliert und der zurückbleibende, über 130° siedende Nachlauf, zu Fraktion 2 hinzugegeben, der vorher ein bis 130° siedender Vorlauf entzogen worden war. Nun wurde Fraktion 1, die größtenteils aus dem Kohlenwasserstoff bestand, über Natrium destilliert.

Es resultierte ein Kohlenwasserstoff von folgenden Eigenschaften: Sdp._{10 mm} = 119°, $D_{20} = 0.8550$, $n_D = 1.46612$, $[\alpha]_D = +2^\circ 48'$.

0.1008 g Sbst.: 0.3179 g CO₂, 0.1240 g H₂O.

C₁₅H₂₈. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 85.93, » 13.65.

Mol.-Ref. ($d = 0.8550$, $n = 1.466$) = 67.37. C₁₅H₂₈. Mol.-Ref. Ber. 66.94.

Vergleichen wir die physikalischen Daten dieses so erhaltenen reduzierten Santalens mit dem oben erhaltenen reinen Tetrahydro-santalens, so sehen wir, daß die Dichte beider Kohlenwasserstoffe bedeutend differiert. Der zweite hat nämlich eine viel zu niedrige Dichte, welche, vereint mit dem niedrigen Kohlenstoff- und dem hohen Wasserstoffgehalt, darauf hindeutet, daß dem Tetrahydro-santalens ein Hexahydro-santalens in geringer Menge beigemischt ist, d. h. im ursprünglichen bicyclischen, hochsiedenden Santalol (Sdp.₅ = 158–158.5°) waren eventuell geringe Mengen monocyclisches Santalol, C₁₅H₂₄O $\frac{1}{3}$, enthalten.

Die zweite Fraktion 140–150° des Reduktionsprodukts wurde nochmals im Vakuum destilliert, worauf wir nach Wegnahme einiger Tropfen niedrig siedenden Kohlenwasserstoffs einen Körper von folgenden Eigenschaften erhielten: Sdp._{10 mm} = 155–160°, $D_{20} = 0.9380$, $n_D = 1.48471$, $[\alpha]_D = +4^\circ 24'$.

0.1139 g Sbst.: 0.3343 g CO₂, 0.1294 g H₂O.

$C_{15}H_{28}O$. Ber. C 80.40, H 12.50.

Gef. » 80.05, » 12.63.

Mol.-Ref. ($d = 0.9380$, $n = 1.485$) = 68.43. $C_{15}H_{28}O$. Mol.-Ref. Ber. 68.46.

Demnach dürfte fernerhin bei der Reduktion des β -Santalols ein bicyclischer gesättigter Alkohol, $C_{15}H_{28}O$, entstanden sein.

Breslau, Technische Hochschule, Anfang Juli 1913.

298. Hans Fischer und Amandus Hahn: Über die Molekulargröße des Hämins.

[Aus der 2. Medizinischen Klinik in München.]

(Eingegangen am 3. Juli 1913.)

Hämin ist bekanntlich ein chlorhaltiges Kunstprodukt, das erhalten wird, wenn man z. B. Blut in Eisessig, der mit Kochsalz gesättigt ist, einträgt. Es ist kein salzsaures Salz, vielmehr ist das Chlor an das Eisen gebunden, und es schien uns daher aussichtsvoll, die Molekulargröße des Hämins nach der Siedepunkterhöhungsmethode festzustellen. In der Tat ergaben die Bestimmungen in Pyridin eindeutige Zahlen, die auf ein Molekulargewicht von 651 stimmten.

Es konnte nun der Einwand gemacht werden, daß infolge des Chlorgehaltes die Bestimmungen einen unrichtigen Wert vortäuschten. Um diesem Einwand zu begegnen, wurde nach den Angaben Zaleskis¹⁾ das komplexe Eisensalz des Mesoporphyrins dargestellt, das, wie schon dieser Autor hervorhebt, dem Hämin zum Verwechseln ähnlich ist, nur daß es einen höheren Wasserstoffgehalt besitzt. Mit diesem, dem Hämin völlig analog gebauten chlorhaltigen Komplexsalz haben wir gleichfalls Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt im gleichen Lösungsmittel und ebenfalls auf 655 stimmende Zahlen erhalten.

Da das Molekulargewicht des freien Mesoporphyrins unzweifelhaft zu 564 feststeht, sowohl nach den Untersuchungen Zaleskis¹⁾ wie unseren eigenen²⁾, so scheint der Schluß zwingend zu sein, daß auch dem Hämin in der Tat die Molekulargröße 651 zukommt. Das Hämin enthält demnach 4 Pyrrolkerne, eine Feststellung, mit der manche Beobachtungen Pilotys und seiner Mitarbeiter nicht leicht in Einklang gebracht werden können.

¹⁾ J. Zaleski, H. 43, 11; 37, 54. ²⁾ B. 46, 511 [1913]; H. 84, 262.