

471. F. W. Semmler und K. E. Spornitz: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Über die Bestandteile des Kalmus-Öls.)

(Eingegangen am 8. November 1913.)

Von den früheren Arbeiten über Kalmusöl sind neben denen von Martius¹⁾, Schnedermann²⁾, Gladstone³⁾, Kurbatow⁴⁾, Soden und Rojahn⁵⁾ besonders die Arbeiten von Thoms und Beckström⁶⁾ zu nennen. Letztere fanden *n*-Heptylsäure, Palmitinsäure, eine Säure $C_{16}H_{32}O_2$, Eugenol und Kresol, Asarylaldehyd, Asaron und Parasaron, Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$, und Calamen, $C_{15}H_{22}$. Bemerkenswert ist ferner, daß letztgenannte Forscher keinen Kohlenwasserstoff von Terpenformel fanden, dessen Dichte Kurbatow (a. a. O.) zu 0.923 und dessen Siedepunkt er bei 255—258° feststellte. Thoms und Beckström geben an, daß dieser Kohlenwasserstoff gar nicht im Öle vorhanden ist, sondern erst durch das Kochen über Natrium aus dem von ihnen gefundenen $C_{15}H_{22}$ entstanden ist.

Wir unterzogen nun das Öl einer nochmaligen Untersuchung. Bei der Fraktionierung einer kleineren Ölprobe mit den Daten $Sdp_{12.5} = 55-170^\circ$, $d_{20} = 0.9569$, $n_D = 1.5070$, $\alpha_D = 20^\circ$ konnten wir deutlich eine Terpen-Fraktion, eine Sesquiterpen-Fraktion und vor allem eine Alkohol-Fraktion bemerken. Aus dieser Fraktion mit den Daten $Sdp_{12} = 150-160^\circ$, $d_{20} = 0.9688$, $n_D = 1.51263$, $\alpha_D = +8^\circ$ erhielten wir eine Elementaranalyse auf $C_{15}H_{24}O$ und konnten diese wie einen Alkohol durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat verestern zu $C_{17}H_{26}O_2$ mit den Daten $Sdp_{12} = 155-163^\circ$, $d_{17} = 0.9727$, $n_D = 1.51004$, $\alpha_D = +4^\circ$ und der Analyse:

$C_{17}H_{26}O_2$. Ber. C 79.43, H 9.22.
Gef. » 79.47, » 9.56.

Leider mangelte es an Ausgangsmaterial, um diesen Alkohol weiter untersuchen zu können.

Eigentliche Untersuchung.

Zur weiteren Untersuchung des Kalmusöls stellte uns die Firma Schimmel & Co. ein Öl zur Verfügung, das von russischen Kalmuswurzeln aus den Ostseeprovinzen stammte. Es hatte die

¹⁾ A. 4, 264—266 [1832]. ²⁾ A. 41, 374 [1842].

³⁾ J. 1863, 454. ⁴⁾ A. 173, 4 [1874].

⁵⁾ Pharm. Zeitschr. 46, 243 [1901].

⁶⁾ B. 34, 1021 [1901]; 35, 3187—3195 [1902]; 35, 3195—3200 [1902].

Daten: $d_{20}^{18} = 0.9633$, $n_D = 1.50710$, $\alpha_D = +26^\circ 12'$ und ergab die Gesamtanalyse:

0.0988 g Sbst.: 0.2956 g CO_2 , 0.0966 g H_2O .

C 81.59, H 9.87, O 8.54.

Da es nicht möglich war, auf chemischem Wege eine Trennung der einzelnen Bestandteile durchzuführen, blieb uns nur die Trennung auf physikalischem Wege übrig.

Um einen Überblick zu geben über die Mengenverteilung bei den verschiedenen Siedetemperaturen, sei die erste Fraktionsreihe, die von 150 g bei 11.5 mm Druck gemacht wurde, angegeben:

Sdp. 50—70° 3 g	Sdp. 125—143° 17 g	Sdp. 152—160° 33 g
» 70—125° 8 »	» 143—152° 40 »	» 160—170° 22 »
123 g		

über 170° Härzrückstand.

Die Hauptbestandteile des "Öles" siedeten also sichtlich bei $\text{Sdp}_{11.5} = 140—160^\circ$. Es war äußerst schwierig, einen deutlichen Einblick durch Fraktionieren zu gewinnen. Durch ungewöhnlich häufiges Fraktionieren an Hand der üblichen physikalischen Daten resultierte folgende Fraktionsreihe mit beigefügten physikalischen Konstanten:

	Sdp ₁₂ .	d_{21}^{20}	α_D	n_D
1.	50 — 70	0.8722	+ 52°	1.47457
2.	70 — 100	0.8960	+ 21°	1.47947
3.	100 — 115	0.9297	+ 16°	1.48531
4.	115 — 130	0.9314	+ 8°	1.49680
5.	130 — 135	0.9293	+ 4°	1.50339
6.	135 — 140	0.9374	+ 5°	1.50710
7.	140 — 145	0.9462	+ 6°	1.50895
8.	144 — 148	0.9504	+ 7.5°	1.50895
9.	145 — 150	0.9636	— 4°	1.51716
10.	148 — 155	0.9680	+ 7°	1.50803
11.	155 — 160	0.9952	+ 1°	1.52429
12.	160 — 165	0.9980	+ 6°	1.52209
13.	160 — 165.5	1.005	+ 4°	1.52605
14.	162.5—165	1.009	+ 6°	1.52517
15.	165 — 170	1.0104	+ 6°	1.52341
16.	170 — 175	1.0140	ca. + 10°	1.52165
17.	über 175° harzige Produkte.			

Nachweis von Pinen.

Bei weiterem Zerlegen der Fraktionen 1 und 2 erhielten wir zwei Hauptfraktionen:

1a.	Sdps. 45—50°, d_{20} 0.8695,	+ 59°, n 1.47163
2a.	» 80—100°, d_{20} 0.9197,	+ 22°, n 1.47900.

Da die Analyse von 1a nur geringen Sauerstoffgehalt zeigte, wurde über Natrium destilliert und wegen der erhaltenen Daten auf Pinen geprüft¹⁾. Mit Äthylnitrit, Eisessig und Salzsäure konnten wir so das feste Pinen-bis-nitrosochlorid erhalten, das nach dem Reinigen den Schmp. 108° zeigte und mit einem aus amerikanischem Terpentinöl auf gleiche Art hergestellten Bisnitrosochlorid kombiniert keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Nachweis von Camphen.

Neben dem Pinen gelang es noch ein zweites bicyclisches Terpen in der gleichen Fraktion nachzuweisen: das Camphen. Durch Darstellung des Isobornylacetates aus der Fraktion mit Eisessig und Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum²⁾ erhielten wir schließlich durch Verseifen das reine Isoborneol vom Schmp. 212° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Weitere bicyclische Terpene konnten nicht nachgewiesen werden, ebenso auch nicht monocyclische.

Nachweis von Campher.

Die Analyse von 2b ergab: 0.1068 g Subst.: 0.31087 g CO₂, 0.1034 g H₂O.
C 79.38, H 10.55, O 10.07.

Hiernach lag die Anwesenheit eines C₁₀H₁₆O nahe, das 78.94% C und 10.56% H verlangt, während C₁₀H₁₈O 77.9% C und 11.68% H verlangen würde.

Der Sauerstoff erwies sich als Carbonyl-Sauerstoff, und da ein Körper zu vermuten war, der genetisch mit Pinen und Camphen zusammenhängt, wurde versucht, das Campher-oxim zu erhalten.

Nach Auwers³⁾ wurde die Fraktion mit Hydroxylamin-chlorhydrat und überschüssigem Natriumhydroxyd in konzentrierter, wäßriger Lösung behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Destillieren fest; nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 115°, dem Schmelzpunkt des Campher-oxims. Für eine kombinierte Schmelzpunkts-Untersuchung wurde aus reinem Campher das Campher-oxim vom Schmp. 115° hergestellt. Beim Mischen beider Substanzen erlitt der Schmelzpunkt keine Depression. Auch gelang es, die Fraktion mit Natrium und Alkohol zu festem Borneol + Isoborneol zu reduzieren.

Nachweis des Sesquiterpens C₁₅H₂₄.

Die Fraktion 3 (100–115°) wurde beim Durchfraktionieren sichtlich kleiner und verschwand schließlich ganz. Jedoch zeigten Frak-

¹⁾ Wallach, A. 253, 253 [1889]. ²⁾ J. pr. [2] 49, 2 [1894].

³⁾ B. 22, 605 [1889].

tionen 4 und 5 ein Anwachsen. Und wenn das Sesquiterpen, das Kurbatow (a. a. O.) gefunden hatte, überhaupt im Öle vorhanden war, so mußte es sich in dieser Fraktion vorfinden. Da die Daten von Fraktion 5 auch schon auf einen Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff hinwiesen, kochten wir die Fraktion über Natrium und destillierten dann:

Sdp₁₁. 123—128°, $d_{19}^{21} = 0.9186$, $\alpha_D = +10^\circ$, $n_D = 1.50618$.

0.1092 g Sbst.: 0.3474 g CO₂, 11.33 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.

C₁₅H₂₂. » » 89.04, » 10.96.

Gef. » 86.76, » 11.52, O 1.72.

Schon hieraus zeigte sich, daß ein Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₄, den ein Sauerstoff-Körper in geringer Menge beigemischt war, vorlag. Um ihn nun gänzlich vom beigemengten Sauerstoff-Körper zu befreien, oxydierten wir die Fraktion unter fortgesetztem Schütteln mit 1½ Atomen Sauerstoff aus Kaliumpermanganat pro Molekül C₁₅H₂₄ in 2-prozentiger, gekühlter, wäßriger Lösung. So glückte es uns schließlich, einen analysenreinen Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₄ zu erhalten.

Sdp_{10.5} = 123—126°, $d_{19}^{20} = 0.9224$, $\alpha_D = +5^\circ$, $n_D = 1.50572$, dessen Elementaranalyse ergab:

0.0939 g Sbst.: 0.3041 g CO₂, 0.1008 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 88.31, » 11.80.

C₁₅H₂₄ $\sqrt{2}$. Mol.-Ref. Ber. 66.15. Gef. 65.67.

Die beiden Doppelbindungen wurden auch nachgewiesen durch völliges Sättigen mit Wasserstoff bei Anwesenheit von Platinmohr.

Das Platinmohr wurde nach Willstätter und Meyer¹⁾ hergestellt. Ferner wurde der Wasserstoff zur Reinigung durch KMnO₄- und AgNO₃-Lösung über glühendes Platin und durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet und in einem völlig luftfreien Gasometer aufgefangen, indem die Wasserschicht von einer Paraffinschicht überdeckt war. In ätherischer Lösung wurde dann bei Gegenwart von Platinschwarz und Wasserstoff-Atmosphäre die Substanz schließlich zu folgendem Produkt reduziert:

Sdp₁₀ = 123—125°, $d_{19}^{20} = 0.8951$, $n_D = 1.48480$, $\pm 0^\circ$.

0.1043 g Sbst.: 0.3309 g CO₂, 0.1237 g H₂O.

C₁₅H₂₈. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.53, » 13.26.

Bisher rechnete man das Sesquiterpen des Kalmusöls zu denen mit einem tricyclischen System. Hierdurch ist nun aber endgültig

¹⁾ Dissertation, Zürich 1908.

erwiesen, daß es zwei doppelte Bindungen hat und demnach also bicyclisch ist. Was ferner die Konstitution des $C_{15}H_{24}$ anbetrifft, müßte nach Semmler, »Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole« es auf Grund seiner Dichte = 0.9224 zu denen zu rechnen sein, die Naphthalin-Abkömmlinge sind.

Mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg behandelt, ließ es sich nicht hydrieren. Die doppelten Bindungen liegen also nicht konjugiert.

Das Mono-hydrochlorid konnte nicht fest erhalten werden. Ein Versuch, das Cl durch OH zu ersetzen¹⁾, mißlang; das Hydrochlorid blieb hierbei unverändert. Auch gelang es nicht nach der Methode von Bertram, Wasser an eine doppelte Bindung anzulagern; desgleichen nicht nach der Methode von Wallach und Walker²⁾.

Um noch näher in die Konstitution des Moleküls einzudringen, wurde das Sesquiterpen in Eisessiglösung ozonisiert. Jedoch konnte nach der üblichen Zersetzung des Ozonids durch Erhitzen der Eisessiglösung kein klares Resultat erhalten werden. Das Indifferente des Zersetzten sowohl als die sauren Zersetzungsprodukte ergaben bisher noch undurchsichtige Resultate. Auf das, was Thoms und Beckström über den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$, der offenbar identisch ist mit dem von Kurbatow (a. a. O.) erhaltenen, sagen, soll nach der Beschreibung des Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{22}$ (s. unten) eingegangen werden.

Über $C_{15}H_{24}O$.

Von den höheren Fraktionen zeigten besondere Größe die Fraktionen 10 und 11. In ihnen war nun der zum Sesquiterpen gehörige Alkohol zu vermuten. Auch Thoms und Beckström (a. a. O.) glaubten anfänglich, daß ein Alkohol dort vorliegt, doch gaben sie den Gedanken daran auf durch Auffinden des Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{22}$. Eine Fraktion (Sdp₁₃. = 150—160°, $d_{20} = 0.96115$, $n_D = 1.5098$) ergab durch Analyse:

0.1026 g Subst.: 0.3098 g CO_2 , 0.0985 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.80, H 10.90.

Gef. » 82.15, » 10.66.

Als Thoms und Beckström auch eine auf $C_{15}H_{24}O$ stimmende Analyse erhalten hatten und dann beim Behandeln mit 50-prozentiger Schwefelsäure oder konzentrierter Arsensäure den noch beigemengten Benzolkörper Asaron entfernen wollten, erhielten sie reines $C_{15}H_{22}$ und waren der Meinung, die Analyse hätte bei einem bestimmten

¹⁾ Wallach, A. 350, 141 ff. [1906]. ²⁾ A. 271, 288 [1892].

Mischungsverhältnis von Asaron $C_{17}H_{16}O_3$ und dem isolierten $C_{15}H_{22}$ zufällig auf $C_{15}H_{24}O$ gestimmt. Diese Ansicht hierüber glauben wir richtig zu stellen durch folgende Überlegung: Die Schwefelsäure und auch konzentrierte Arsensäure (letztere analog konzentrierter Phosphorsäure) sind wasserabspaltende Mittel. Beim Behandeln der $C_{15}H_{24}O$ -Fraktion mit diesen wurde von $C_{15}H_{24}O$ Wasser abgespalten und so entstand künstlich das $C_{15}H_{22}$, das Thoms und Beckstrom für natürlich im Öl vorkommend hielten. Zunächst sei bemerkt, daß das Öl, das zu dieser Untersuchung hier diente, wie aus der relativ niedrigen Dichte der Fraktion zu ersehen ist, gar keine oder zum Nachweis nicht mehr hinreichende Mengen Asaron beigemischt enthielt. Es wurde nun die Wasserabspaltung auf verschiedene Art ausgeführt und es sei vorausgeschickt, daß das $C_{15}H_{24}O$ äußerst leicht H_2O abspaltet. Da Thoms und Beckström Calameon $C_{15}H_{26}O_2$ als Oxydkörper ansprachen, war anzunehmen, daß das $C_{15}H_{24}O$ auch ein solcher ist, da man es sich einfach als $C_{15}H_{26}O_2 - H_2O$ in der Pflanze entstanden denken kann. Um dies nun festzustellen, wurde eine Probe der $C_{15}H_{24}O$ -Fraktion über Natrium zu destillieren versucht; jedoch verband sich alles beim Kochen mit dem Natrium. Daß das Natrium beim $C_{15}H_{26}O_2$ ein den beiden Sauerstoffatomen nahestehendes Wasserstoffatom substituieren kann, wie Thoms und Beckström angeben, ist ja eine plausible Möglichkeit. Bei einem Körper jedoch, der nur ein Sauerstoffatom besitzt, ist der labile Charakter eines Wasserstoffatoms nicht ohne weiteres anzunehmen, wenn der Körper einen Oxydcharakter haben soll. So muß man dem Körper $C_{15}H_{24}O$, da er mit Natrium eine nicht zu destillierende Verbindung ergibt, Alkohol-Natur zusprechen. Alle zahlreichen Versuche jedoch zum weiteren Beweis der Hydroxylgruppe scheiterten meistens an der ganz außergewöhnlichen Leichtigkeit, mit der der Alkohol vor Eintritt andrer Reaktionen Wasser abspaltet.

Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid, beim Behandeln mit Phthalsäure-anhydrid in kochender Benzollösung¹⁾ und ohne Benzol bei höherer Temperatur²⁾, beim Behandeln mit Zinkstaub im Bombenrohr konnten wir nicht die gewünschten Alkoholreaktionen durchführen, sondern es trat stets eine Wasserabspaltung ein. Beim Behandeln mit PCl_5 erhielten wir die Fraktion mit unveränderten Daten zurück. Es wurde nochmals erfolglos versucht, das trockne Alkoholat- $C_{15}H_{22}O \cdot Na$ mit Phthalsäureanhydrid in absolut ätherischer Lösung³⁾ zur Reaktion zu bringen. Beim Einleiten von trockenem HCl -Gas in Eisessiglösung und beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure waren keine

¹⁾ Stephan, J. pr. [2] **90**, 248 [1899].

²⁾ Soc. **91**, 2059 [1907].

³⁾ B. **29**, 902 [1896].

festen Anlagerungsprodukte zu erhalten. Reaktionen auf Carbonyl-Sauerstoff schlugen fehl.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich nun, daß 1. $C_{15}H_{24}O$ vorliegt, 2. dieser Körper $C_{15}H_{24}O$ ein Alkohol ist, der 3. tertiärer Natur ist und 4. äußerst leicht Wasser abspaltet.

Darstellung von $C_{15}H_{22}$.

Die Wasserabspaltung aus $C_{15}H_{24}O$ war besonders leicht durchzuführen durch kurzes Kochen mit konzentrierter Ameisensäure und Erhitzen mit Kaliumbisulfat. Nach dem Kochen über Natriummetall ergab sich ein Destillat mit folgenden Daten: $Sdp_{12.5}$ 136—138°, $d_{19}^{20} = 0.9316$, $n_D = 1.52253$, $\alpha_D = +9^\circ$. Die Analyse zeigte einen Sauerstoffgehalt von ca. 1% an, der durch weiteres Kochen über Natrium nicht zu entfernen war. Wie bei der Reinigung des oben beschriebenen $C_{15}H_{24}$ wurde auch in diesem Falle mit 1.5 Atom Sauerstoff aus Kaliumpermanganat pro Molekül $C_{15}H_{22}$ in 2-prozentiger wäßriger Lösung oxydiert. So erhielten wir das Destillat Sdp_{15} 136—143°, $d_{19}^{20} = 0.9324$, $n_D = 1.52317$, $\alpha_D = +6^\circ$. Die Analyse ergab:

0.1056 g Sbst.: 0.3442 g CO_2 , 0.1051 g H_2O .

$C_{15}H_{22}$. Ber. C 89.04, H 10.96.

Gef. » 88.88, » 11.05.

Bei völligem Hydrieren mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz konnten wir einen Körper $C_{15}H_{28}$ mit folgenden physikalischen Eigenschaften erhalten: Sdp_s 122—124°, $d_{19}^{20} = 0.8949$, $n_D = 1.48434$, $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

0.1004 g Sbst.: 0.3175 g CO_2 , 0.1220 g H_2O .

$C_{15}H_{28}$. Ber. C 86.54, H 13.46.

Gef. » 86.25, » 13.50.

Dieses optisch-inaktive $C_{15}H_{28}$ ist seinen Daten nach völlig identisch mit dem aus dem Sesquiterpen des Kalmusöls erhaltenen $C_{15}H_{28}$. Daraus ist zu schließen, daß auch das $C_{15}H_{22}$ das gleiche Kohlenstoffskelett hat wie $C_{15}H_{24}$, das lediglich als partielles Hydrierungsprodukt des $C_{15}H_{22}$ aufzufassen ist. Beiden liegt also ein ungesättigter Naphthalin-Kern zugrunde mit zwei bzw. drei doppelten Bindungen. Mit Natrium und absolutem Alkohol war keine Reduktion des $C_{15}H_{22}$ zu erhalten. Beim Ozonisieren wurden erklärlicherweise ebenso wie beim $C_{15}H_{24}$ keine klaren Spaltungsprodukte erhalten.

Offenbar liegt hier derselbe Kohlenwasserstoff vor, den Thoms und Beckström (a. a. O.) erhielten. Jedoch ist auf Grund dieser

Untersuchung zum mindesten unwahrscheinlich gemacht, daß das $C_{15}H_{22}$ »natürlich« im Kalmusöl vorkommt. Genannte Forscher erhielten bei ihren Untersuchungen einen rechts- und einen linksdrehenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$. Die verschiedene Drehung beider $C_{15}H_{22}$ kann ihren Grund in der verschiedenen starken Invertierungsfähigkeit von 50 prozentiger Schwefelsäure und konzentrierter Arsensäurelösung haben, die sie auf $C_{15}H_{22}$ zur Einwirkung brachten. Thoms und Beckström bemerkten ferner, daß das $C_{15}H_{24}$, das Kurbatow gefunden hatte, gar nicht natürlich im Öle vorhanden wäre, sondern erst künstlich durch das lange Kochen mit Natrium, wodurch Kurbatow den Kohlenwasserstoff frei von sauerstoffhaltigen Körpern erhielt, durch Reduktion von $C_{15}H_{22}$ entstanden wäre. Abgesehen davon, daß $C_{15}H_{22}$, wie oben ausgesprochen, gar nicht im Öle vorkommt, ist nicht anzunehmen, daß der in geringer Menge beigemischte Alkohol $C_{15}H_{24}O$ mit Natrium hinreichende Mengen naszierenden Wasserstoffes zur Reduktion des $C_{15}H_{22}$ abgeben könnte. Zudem scheint es unmöglich zu sein, das $C_{15}H_{22}$ mit naszierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung überhaupt zu hydrieren, wie ein Reduktionsversuch nach Ladenburg bewies. Es kommt also $C_{15}H_{24}$ natürlich im Kalmusöl vor, und das $C_{15}H_{22}$ läßt sich künstlich aus $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O_2$ (aus letzterem nach Thoms und Beckström) erhalten. $C_{15}H_{22}$ und $C_{15}H_{24}$ haben gleiches Kohlenstoffskelett, daher stehen die vier aus Kalmusölen zu erhaltenen Körper $C_{15}H_{22}$, $C_{15}H_{24}$, $C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O_2$ in nahem Strukturzusammenhang. Leider ist es nun nötig, eine Umänderung der Benennung vorzunehmen: $C_{15}H_{22}$ möge Calamenen heißen, $C_{15}H_{24}$ Calamen, $C_{15}H_{24}O$ Calamenenöl und $C_{15}H_{26}O_2$ auch weiterhin Calameon; für das noch aufzusuchende $C_{15}H_{26}O$ kann der Name Calamenol offen gehalten werden.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Nachweis von Pinen.
2. Nachweis von Camphen.
3. Nachweis von Campher.
4. Der sichere Nachweis eines bicyclischen Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ (Calamen), Darstellung seines gesättigten Hydrierungsproduktes $C_{15}H_{28}$ (Tetrahydrocalamen) und seine Einreihung in die Gruppe der Sesquiterpene vom Naphthalinring-Typus.
5. Nachweis eines neuen Alkohols $C_{15}H_{24}O$ in einem Kalmusöle und Darstellung seines Esters $C_{17}H_{26}O_2$.
6. Nachweis von $C_{15}H_{24}O$, das sich nicht verestern läßt, aber dennoch Alkohol-Natur haben muß und leicht Wasser abspaltet.

7. Völlige Hydrierung des Calamenens zu $C_{15}H_{38}$ (Hexahydro-calamenen), das sich identisch zeigte mit dem Tetrahydro-calamen.

8. Hinweis auf den nahen Strukturzusammenhang von $C_{15}H_{22}$ (Calamenen), $C_{15}H_{24}$ (Calamen), $C_{15}H_{24}O$ (Calamenenol) und $C_{15}H_{26}O_2$ (Calameon).

Breslau, Technische Hochschule, Anfang Oktober 1913.

472. H. Pauly und Ernst Waltzinger: Nachtrag zu der Arbeit über Stickkohlenstoffe.

(Eingegangen am 5. November 1913.)

Wir haben unsere Aufstellung (Heft 13, S. 3129) über die früher bekannten, nur aus Stickstoff und Kohlenstoff sich zusammensetzenden Verbindungen noch durch die Erwähnung des von Moureu und Bongrand¹⁾ dargestellten »Kohlenstoffsubnitrids« C_4N_2 , das als Acetylen-dicarbonssäurenitril, $N:C:C:C:N$, erkannt wurde, zu ergänzen.

Das »Kohlenstoffpernitrid« von Darzens war also nicht der dritte, sondern der vierte der bisher bekannt gewordenen, nur aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden Vertreter, da die Verbindung von Moureu und Bongrand bereits zwei Jahre früher dargestellt worden ist.

¹⁾ C. r. **150**, 225 [1910].