

279. Gust. Komppa: Beitrag zur Kenntnis des Santenols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule in Helsinki, Finnland.]

(Eingegangen am 28. Mai 1929.)

Da der Schmelzpunkt des sekundären Terpenalkohols Santenol in der chemischen Literatur sehr verschieden angegeben worden ist¹⁾, so unternahm ich schon vor 9 Jahren, hierzu auch durch eine Anfrage der Beilstein-Redaktion angeregt, mit meinem damaligen Schüler Jarl Enckell eine kleine Untersuchung, um Sicherheit in dieser Beziehung zu erhalten.

Das angewandte Santenol war nach Bertram-Walbaum aus einem bei 138–141° siedenden, aus sibirischem Tannennadelöl (*Abies Sibirica*: syn. *Pichta*) herausfraktionierten Santen dargestellt. Das Rohprodukt siedete unter gewöhnlichem Druck bei 192–198° und schmolz zwischen 80–86°. Das Umkrystallisieren aus Petroläther ist wegen der Leichtlöslichkeit des Santenols auch in diesem Lösungsmittel mit sehr großen Materialverlusten verbunden. Die Krystallisation aus wasser-haltigem Alkohol, auch in der Kälte, gelingt dagegen deshalb nicht, weil das Santenol sich dabei immer als Öl ausscheidet.

Wir versuchten daher, gut krystallisierende Ester aus dem Santenol herzustellen, um aus diesen dann durch Verseifung reines Santenol zu erhalten. Wir wendeten uns, wie gewöhnlich in solchen Fällen, zuerst zum sauren Phthalat. Es zeigte sich aber, daß Phthalsäure-anhydrid beim Erhitzen mit Santenol zum größten Teil wasser-abspaltend wirkt und das in schlechter Ausbeute erhaltene saure Phthalat nicht leicht zu reinigen ist. Das dann untersuchte saure Succinat war, ebenso wie das von uns dargestellte Cinnamat, nur ein Öl. Wir versuchten dann die von Patterson und Trew²⁾ für ähnliche Fälle vorgeschlagene Naphthalin- β -sulfonsäure-ester-Methode, mit Hilfe von Pyridin und Säure-chlorid, aber auch dieser Ester krystallisierte nicht. Weiter versuchten wir, mit Hilfe von Naphthalsäure-anhydrid ein krystallinisches Naphthalat zu erhalten; wir bekamen in diesem Falle auch einen gut krystallisierten sauren Ester, aber wieder nur mit sehr schlechter Ausbeute. Schließlich hat uns jedoch die Kondensation von Diphensäure-anhydrid mit Santenol sowohl mit, als auch ohne Anwendung von Pyridin zum Ziele geführt.

Saures Santenyl-diphenat, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_{15}$.

a) 7 g Santenol wurden mit 14 g Diphensäure-anhydrid im Öl-bade 10 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, die Lösung vom ungelöst gebliebenen Diphensäure-anhydrid abfiltriert und durch Extraktion mit Sodalösung vom gebildeten sauren Ester befreit. Aus der Sodalösung fiel der Ester beim Ansäuern krystallinisch aus. Rohausbeute 15.7 g oder 87% d. Th. Am besten wurde der Ester nach dem Entfärben mit Tierkohle aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Nach

¹⁾ Semmler und Bartelt, B. **40**, 4467 [1907]: Schmp. 68–70°, Aschan, B. **40**, 4920 [1907]: 97–98°, John Baron Palmén (Dissertation, Helsinki): 85–86°, Schimmel & Co. (Schimmel-Berichte): 84–86°, Komppa u. Hintikka, A. **387**, 310: 78–79°.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **89**, 335 [1906].

3–4-maligem Umlösen blieb der Schmelzpunkt konstant und lag dann bei 119–120°.

0.1417 g Subst.: 0.3942 g CO₂, 0.0554 g H₂O.

C₂₃H₂₄O₄. Ber. C 75.8, H 6.6. Gef. C 75.9, H 6.7.

0.1820 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 5.0 ccm 1/10-n. Natronlauge; ber. 5.0 ccm.

b) Derselbe saure Ester konnte auch wie folgt unter Anwendung von Pyridin hergestellt werden: 12 g Roh-Santenol wurden mit 19 g Diphen-säure-anhydrid und 4.2 g über festes Alkali destilliertem Pyridin 4 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, die Lösung zuerst durch Waschen mit verd. Schwefelsäure und Wasser vom Pyridin befreit und weiter ganz wie oben angegeben behandelt. Die Rohausbeute an Ester war hier 23 g oder 70% d. Th. Das Reaktionsprodukt ist nach dieser Methode reiner als bei der vorigen, und es ist anzunehmen, daß auch die Ausbeute durch etwas längeres Erhitzen erhöht werden kann. Der Schmelzpunkt des Esters war auch hier 119–120°.

Verseifung des sauren Santenyl-diphenats: 8.6 g reines Diphenat wurden mit 4 g KOH, in Alkohol gelöst, 4 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter Anwendung eines kleinen Dephlegmators wurde das entstandene Santenol mit Wasserdampf überdestilliert und in reinem Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und nach kurzem Stehen im Vakuum-Exsiccator bildete das erhaltene Santenol nicht mehr, wie gewöhnlich, eine campher-ähnliche, halbdurchsichtige Masse, sondern feine, blendend weiße Nadeln. Nach dem Streichen auf eine Fayenceplatte stellte es ein trocknes, feinkristallinisches Pulver vom Schmp. 86° dar. Dieser Schmelzpunkt wurde weder durch Umkrystallisieren aus Petroläther oder verd. Alkohol, noch durch Sublimation erhöht. Die Ausbeute bei der Verseifung war fast die theoretische. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Santenols liegt also bei 86°.

Hrn. Dipl.-Ing. Jarl Enckell sage ich auch noch an dieser Stelle für seine gute Hilfe meinen besten Dank.

280. N. A. Orlow und M. A. Belopolsky: Über die Bildung des Cumarons im Steinkohlenteer.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 22. Mai 1929.)

Als Muttersubstanz mancher technisch wertvollen Harze hat das Cumaron besonders in letzter Zeit eine große Bedeutung erlangt; dennoch fehlt es an plausiblen Erklärungen seiner Entstehungsweise im Steinkohlenteer. Die ältere Ansicht von Kraemer und Weißgerber¹⁾ über das vermutliche Vorhandensein der Cumarilsäure in der Steinkohle und über die Bildung des Cumarons durch deren Entcarboxylierung scheint wenig begründet zu sein. Eine synthetische Bildungsweise aus kleineren Bruchstücken im Sinne der Berthelotschen Vorstellungen kann ebenfalls nicht

¹⁾ B. 34, 1666 [1901].