

nach dem Umkrystallisieren aus Aceton als eine in 10-proz. Carbonatlösung vollständig lösliche Verbindung ¹⁾).

1. In eine gesättigte Chloroformlösung des Enols wurde bei -5° ein langsamer Strom Ammoniakgas eingeleitet. Es fiel fast sofort ein schwach gelber Niederschlag aus.

2. Wie oben, nur mit Benzol als Lösungsmittel und unter Eiskühlung. Die Fällung des schwachgelben Körpers fand sofort statt. Nach Abfiltrieren und Waschen wurde das Produkt bei 0° mit Essigsäure versetzt. Es blieb ein weißer Rückstand, der nur teilweise in Natriumcarbonatlösung löslich war.

3. In eine Chloroformlösung wurden 3 Bläschen Ammoniakgas eingeleitet und stehen gelassen. Die am Anfang ganz klare Lösung wurde nach mehreren Minuten getrübt, und nach 2—3 Stunden hatte sich eine bedeutende, in Natriumcarbonat unlösliche Fällung ausgeschieden. Eine ähnliche Chloroformlösung, aber ohne Ammoniakzusatz, blieb 12 Stunden klar.

Keto-Dibenzoylacetylmethan: Beim Einleiten von einem ziemlich schnellen Ammoniakstrom in eine frisch bereitete Äthylbromidlösung des Ketons bei -5° wurde die Lösung nach mehreren Sekunden getrübt, und gleich danach schied sich ein Öl an den Gefäßwänden aus. Durch Reiben wurde das Öl fest; es stellte das Ammoniumsalz des Enols dar, da durch Behandlung mit Kalilauge reichliche Ammoniakdämpfe entwickelt wurden und der durch Zersetzung mit Essigsäure gewonnene Rückstand sich in Natriumcarbonat sofort und vollständig auflöste.

714. Ossian Aschan: Zur Kenntnis des Santens.

(Eingegangen am 10. Dezember 1907.)

Bei der Untersuchung eines sibirischen Fichtennadelöls wurde ein nicht unbeträchtlicher, unter 145° siedender Vorlauf beobachtet, den ich zunächst in der Vermutung untersuchte, daß hier ein von mir neulich²⁾ aufgefundenes neues Terpen, das Pinolen (Sdp. $144-146^{\circ}$), vorläge. Bei der Einwirkung von Eisessig und verdünnter Schwefelsäure nach Bertram und Walbaum wurde indeß über das Acetat ein fester Alkohol und daraus durch Oxydation ein Keton erhalten, die mit den entsprechenden Verbindungen aus Pinolen in ihren Eigen-

¹⁾ Der frühere Versuch (vgl. erste Mitteilung S. 4388) wurde mit einem wohl nicht völlig reinen Produkt ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte 40, 2750 [1907].

schaften nicht übereinstimmten. Auch der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs erniedrigte sich beim weiteren Fraktionieren und wurde unkorrigiert bei genau 140° liegend gefunden.

Das Verhalten des Kohlenwasserstoffs zu Nitrosylchlorid und salpetriger Säure ergab sofort Aufschluß über seine Natur. Dabei entstand ein prachtvoll blau bis grünblau gefärbtes Nitrosochlorid und ein ebenso gefärbtes Nitrosit. Ersteres zeigte die Eigenschaften des Nitrosochlorids des von F. Müller¹⁾ in dem Vorlauf des ostindischen Sandelholzöls entdeckten Santens. Das Nitrosit stellt offenbar, und zwar in reiner und gut charakterisierter Form, das von Müller als nicht einheitlich gefundene entsprechende Produkt aus dem Santen dar. Einige weitere Derivate, nämlich das Hydrochlorid und das Tribromid, zeigen auch das Verhalten der entsprechenden Verbindungen des Santens, welches inzwischen zum Vergleich aus dem Vorlauf des ostindischen Sandelholzöls herausfraktioniert und auf die Identität geprüft wurde.

Zu den übrigen Bestandteilen des sibirischen Fichtennadelöls, nämlich *l*-Pinen, *l*-Camphen, Phellandren, Dipenten und *l*-Bornylacetat (Golubew, Schindelmeiser, Wallach u. A.) kommt also das Santen hinzu, welches darin in einer Menge von 3—4 % vorhanden ist. Santen ist außerdem ein Bestandteil auch anderer Nadelöle. Vermittels der durch Nitrosylchlorid in reinem santenhaltigem Öle hervorgerufenen blauen Färbung konnte der Kohlenwasserstoff in dem Nadelöl der deutschen Fichte oder Rottanne (*Pinus picea*), in dem deutschen Edeltannennadelöl (*Abies excelsa*), sowie in einem schwedischen Fichtennadelöl nachgewiesen werden. Es wurde dabei ein Prozent des Öls mit einer gut wirkenden Kolonne abdestilliert und mit Äthylnitrit, Essigsäure und Salzsäure nach Wallach geprüft.

Nachdem der aus dem sibirischen Fichtennadelöl neu isolierte Kohlenwasserstoff als Santen erkannt worden war, wurde das vorhandene Material weiter untersucht. Zunächst wurde seine Zusammensetzung durch die Analyse des Kohlenwasserstoffs, des Alkohols, den ich Santenol nenne, sowie dessen Acetats genau festgestellt, was besonders nötig war, weil die Analysen Müllers besser für ein Terpen, als für die von ihm angenommene Formel C_9H_{14} paßten. Die vielen hierfür nötigen Analysen sowie die Dampfdichtbestimmung haben die Zusammensetzung des Santens endgültig zu C_9H_{14} festgelegt, und es liegt hier also ein niedrigeres Homologe der Terpenkohlenwasserstoffe vor. Am meisten nähert sich das Santen dem Camphen, jedoch sind auch erhebliche Verschiedenheiten vorhanden. Das optische Verhalten des Santens und seiner Derivate zeigt, was auch in jüngster Zeit von

¹⁾ Arch. d. Pharm. 238, 366 [1900].

anderer Seite nachgewiesen worden ist¹⁾, daß man in ihm mit einem bicyclischen Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung zu tun hat.

Ferner wurde der oxydative Abbau des Santens, und zwar unter Anwendung sowohl von Chromsäure, wie auch von alkalischem Permanganat, in Angriff genommen, worüber später eingehender berichtet werden soll. Besonders möchte ich mir die genauere Untersuchung des schon erwähnten, von mir zuerst dargestellten Santenols, $C_9H_{15}.OH$, sowie die Oxydation desselben vorbehalten. Der Alkohol zeigt viel Ähnlichkeit mit dem von Semmler und Bartelt²⁾ erhaltenen sogenannten π -Norborneol resp. π -Norisoborneol. Inwieweit Identität vorliegt und wieviel Wahrscheinlichkeit den von den Genannten aufgeworfenen, experimentell nur ungenügend begründeten Formeln für das Santen und seine Derivate beizumessen ist, wird wohl die weitere Untersuchung zeigen.

Experimentelles.

Das Santen des sibirischen Fichtennadelöls siedet konstant bei 140° (Faden im Dampf) und hat [das spez. Gew. $d_{15} = 0.8698$, was in guter Übereinstimmung mit den Angaben Müllers steht (Sp. 139— 140° ; $d_{15} = 0.8710$). Für das von mir aus dem ostindischen Sandelholzöl herausfraktionierte Präparat wurde der Siedepunkt gleichfalls zu 140° , die Dichte zu 0.8708 gefunden. Santen ist in reinem Zustande optisch inaktiv.

Santen verbrennt bei der Elementaranalyse schwer, so daß zunächst Zahlen erhalten wurden, welche, wie die von F. Müller, besser mit der Formel $C_{10}H_{16}$ stimmten, was wohl auch auf die Neigung des Kohlenwasserstoffs, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, beruht. Die folgenden fünf späteren Analysen zeigen jedoch, daß ein niederes Homologe der Terpene vorliegt:

0.1824 g Sbst.: 0.5907 g CO_2 , 0.1897 g H_2O . — 0.1861 g Sbst.: 0.6005 g CO_2 , 0.1906 g H_2O . — 0.1830 g Sbst.: 0.5933g CO_2 , 0.1876 g H_2O . — 0.1531 g Sbst.: 0.4946 g CO_2 , 0.1656 g H_2O . — 0.1770 g Sbst.: 0.5712 g CO_2 , 0.1836 g H_2O .

C_9H_{14} . Ber. C 88.42, H 11.58.

Gef. C 88.32, 88.00, 88.42, 88.10, 88.02.

» H 11.55, 11.39, 11.39, 12.00, 11.52.

Zwei Dampfdichtebestimmungen nach V. Meyer ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Semmler, Diese Berichte **40**, 4594 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 4465 [1907].

0.1078 g Sbst.: 21.2 ccm Gas (18.5°, 765 mm), $M = 125.9$.

0.1120 » » 21.7 » » (20° 765 »), » = 125.8.

C_9H_{14} . Ber. $M. = 122.14$.

Brechungsvermögen: 1. Santen aus sibirischem Fichtennadelöl: $n_D = 1.46960$ bei 19.2°. Mol.-Ref. gefunden 38.79, ber. für C_9H_{14} | + 38.93.

2. Santen aus Sandelholzöl: $n_D = 1.4688$ bei 17.5°. Mol.-Ref. gefunden 39.00.

Santen hat einen eigentümlichen Geruch, der sowohl an den des Pinens, wie auch des Camphens erinnert, aber viel unangenehmer ist. Von alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird es augenblicklich angegriffen. Wie F. Müller angibt, entsteht dabei nur wenig organischer Säuren.

Die folgenden Verbindungen wurden zu der Identifizierung des Santens angewandt.

Das Nitrosochlorid, nach dem Verfahren von Wallach in guter Ausbeute (6 g aus 5 g Santen) erhalten, krystallisiert beim Ausfrieren der konzentrierten alkoholischen Lösung; sein Schmelzpunkt liegt, auch bei dem vom Sandelholzöl-Santen ausgehend dargestellten Nitrosochlorid, bei 109—110° (nach Müller bei 108°) unter Zersetzung. Wie der Genannte angegeben hat, geht die schön blaue Farbe der Verbindung in einigen Stunden in eine farblose über. Dieses wahrscheinlich polymerisierte Nitrosochlorid färbt sich wieder beim Erhitzen bei 80—90° blaugrün und hat dann den Schmp. 110—111°. Der Chlorgehalt wurde zu 18.58 % gefunden (berechnet für $C_9H_{14}NOCl$ 18.89 %).

Das Nitrosit entsteht in reinem Zustande, wenn man nach den von F. Müller gegebenen Angaben arbeitet; nur muß man in Kältemischung abkühlen, sowie die konzentrierte Salzsäure in die untere wäßrige Nitritlösung durch eine Pipette einfließen lassen, denn sonst mischt sich etwas Hydrochlorid dem Produkte zu. Nach Stehen über Nacht hinterläßt die lichtblaue Ätherlösung ein auf einer porösen Platte festwerdendes grünblaues Krystallpulver, welches aus Alkohol oder Petroläther schöne Krystalle, die bei 124—125° konstant unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen und beim Liegen (wenigstens in 2 Monaten) keine Zersetzung resp. Farbenveränderung zeigen. Aus dem Santen des Sandelholzöles wurde ein Körper mit denselben Eigenschaften erhalten. Die Verbindung eignet sich vorzüglich zur Charakterisierung des Santens. Dies ist aber (entgegen Angaben von anderer Seite)¹⁾ mit dem sogenannten Santentribromid nicht der Fall, welches bei der Einwirkung von Brom auf Santen neben viel öligen Beimengungen entsteht und allem Anschein nach nicht einheitlich ist.

¹⁾ Semmler, Handb. II, S. 13 [1906].

Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform wurden bei 77—78°¹⁾ schmelzende, etwas klebrige Krystalle erhalten, die 65.26 % Brom enthielten (ber. für $C_9H_{15}Br_2$ 66.08 %, für $C_9H_{13}Br_2$ 66.45 %).

Santen-hydrochlorid, $C_9H_{15}Cl$, entsteht leicht unter Anlagerung der berechneten Menge Chlorwasserstoff, wenn dieses Gas unter guter Kühlung in die konzentrierte ätherische Lösung geleitet wird. Nach dem Verdunsten des Äthers und Streichen des Rückstandes auf Ton erhält man eine dem Pinhydrochlorid ganz ähnliche, klebrige, leicht flüchtige Krystallmasse, die nach unreinem Camphenhydrochlorid riecht. Wie Müller angibt, hat es den Schmp. 80—81°. Es gibt seinen Chlorwasserstoff leicht ab, weshalb die Analyse etwas zu wenig Chlor (nämlich 21.47 %, statt für $C_9H_{15}Cl$ ber. 22.35 %) ergab.

Durch Stehen mit Anilin wurde aus dem Hydrochlorid der Kohlenwasserstoff regeneriert. Dieser siedete größtenteils bei 140—142°, gab das bei 109—110° schmelzende blaue Nitrosochlorid und zeigte das molekulare Brechungsvermögen des Santens:

$$n_D \text{ bei } 17.5^\circ = 1.4699; d_{15}^{15} = 0.8657.$$

$$\text{Mol.-Ref. gefunden } 38.67, \text{ ber. für } C_9H_{14} \text{ } \left[\right] = 38.93.$$

Santenol, $C_9H_{15}.OH$.

Die Anlagerung von Essigsäure findet, wenn man nach dem bekannten Verfahren von Bertram und Walbaum arbeitet, quantitativ statt. Das zunächst entstehende Acetat des Santenols, $C_9H_{15}.O.C_2H_3O$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche dem Isobornylacetat ähnlich ist, aber angenehmer riecht. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck liegt bei 215—219° (unkorr.). Im Vakuum siedet es bei 88—89° (Druck 8 mm), jedoch auch hier nicht ganz konstant. Inaktiv. Die folgende Bestimmung zeigt, daß wir es mit einem bicyclisch gesättigten Körper zu tun haben:

$$\text{Brechungsvermögen: } n_D = 1.45929 \text{ bei } 19^\circ; d_4^{20} = 0.9871.$$

$$\text{Mol.-Ref. gefunden } 50.43, \text{ ber. für } C_{11}H_{18}O_2 \text{ } 50.40.$$

Die Analyse des Esters ergab folgende Zahlen:

0.1863 g Sbst.: 0.4978 g CO_2 , 0.1635 g H_2O . — 0.2108 g Sbst.: 0.5620 g CO_2 , 0.1896 g H_2O . — 0.1822 g Sbst.: 0.4851 g CO_2 , 0.1630 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_2$. Ber. C 72.53, H 9.89.

Gef. » 72.87, 72.71, 72.61, » 9.75, 9.99, 9.94.

Der Ester läßt sich zu dem Alkohol leicht verseifen. Santenol ist ein fester Körper, der größtenteils bei 195—196° siedet. Etwa $\frac{1}{3}$ siedet etwas höher, bei 196—198°. Daraus, sowie aus dem ähnlichen

¹⁾ Aus dem Sandelholzöl-Santen wurde ein bei 72° schmelzendes Tribromid erhalten (Müller gibt 62—63° an).

Verhalten des Acetates (vergl. auch weiter unten) scheint hervorzugehen, daß ein Gemisch zweier, wahrscheinlich stereomerer Alkohole vorliegt.

Beiläufig sei mitgeteilt, daß bei der Addition von Essigsäure an das Camphen nach Bertram, neben Isoborneol, immer auch Borneol als Nebenprodukt entsteht. Ähnlich liegen wohl die Verhältnisse bei allen derartigen Hydratationen unsymmetrischer Moleküle, bei denen also ein neues asymmetrisches System hinzukommt.

Das destillierte Santenol stellt eine feste, krystallinische Masse dar, die ohne Umlösen bei 80—81° schmilzt. Denselben Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Santenols zeigte der aus dem Sandelholzöl-Santen dargestellte Alkohol. Das Santenol ist in den gewöhnlichen Solvenzien äußerst leicht löslich. Ein Umkrystallisieren gelang nur unter erheblichem Substanzverlust aus niedrig siedendem Ligroin bei 0°. Nach zweimaliger Operation erhielt man große, wasserhelle Tafeln resp. undeutliche Prismen, welche bei 97—98° schmolzen.

0.1768 g Sbst.: 0.5000 g CO₂, 0.1797 g H₂O. — 0.1876 g Sbst.: 0.5287 g CO₂, 0.1903 g H₂O.

C₉H₁₆O. Ber. C 77.14, H 11.43.
Gef. » 77.13, 76.84, » 11.29, 11.27.

Mit gleichen Molekülen Carbanil lieferte Santenol eine glasartige Masse, welche, in der gewöhnlichen Art gereinigt und in Ligroin gelöst, bei 0° krystallisierte, wogegen die größte Menge flüssig blieb. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des leicht löslichen Phenylurethans resultierten lange, feine Nadeln vom Schmp. 61—62°.

Bei der Oxydation des Santenols, sowohl mit der Beckmannschen Mischung wie auch in Eisessiglösung mit Chromsäure, resultiert in schlechter Ausbeute ein nach Önanthol riechendes Keton, welches fest zu sein scheint; es wurde vorläufig für die in der halbflüssigen Masse der etwas über 190° siedenden Hauptfraktion sich vorfindenden Krystalle der Schmp. 58—59° gefunden. Das Rohketon gibt ein Semicarbazon, welches in Äthyl- und Methylalkohol sehr schwer löslich ist und in kurzen, dicken, konzentrisch zusammengewachsenen Prismen krystallisiert, die bei 225—226° schmelzen.

Berlin, im November 1907.