

265. F. W. Semmler:

**Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Eksantalsäure
 $C_{12}H_{18}O_2$, Eksantalal $C_{12}H_{18}O$ und Derivate.)**

(Eingegangen am 28. Mai 1910.)

In mehreren Abhandlungen¹⁾ wurde versucht, einen Einblick in die Konstitution der Santalole zu gewinnen. Mit unumstößlicher Gewißheit konnte ich beweisen, daß dem α -Santalol ein tricyclischer Kern zugrunde liegt, und daß dieses Santalol außerdem in der Seitenkette eine doppelte Bindung enthält. Große Schwierigkeiten stellten sich der weiteren Aufklärung dieses tricyclischen Kerns entgegen. Nichtsdestoweniger versuchte ich immer wieder von neuem, einen Einblick in die Anordnung der Atome des Kerns zu gewinnen. Erhöht wurden die Schwierigkeiten durch die enorm schwere Verbrennbarkeit bei der Analyse dieser Verbindungen, so daß es erst nach Überwindung dieser Mühseligkeiten gelang, einwandfreie Resultate zu gewinnen. Ich ging wiederum von 2 Derivaten des tricyclischen Santalols, $C_{15}H_{24}O$, aus, erstens von der Eksantalsäure, die durch Oxydation des Roh-Santalols (gereinigt durch die Phthalestersäure) gewonnen wurde, andererseits von dem Aldehyd Eksantalal, der durch Ozonisierung dieses gereinigten Roh-Santalols erhalten wurde. Wenn auch beide Santalole, $C_{15}H_{24}O$, eine Phthalestersäure bilden und beide Santalole bei der Regenerierung zurückgewonnen werden, so wurden dennoch durch neue Analysen und weiteren Abbau folgende eindeutige Resultate erhalten.

Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$.

Oxydiert man, wie früher angegeben wurde (loc. cit.), über die Phthalestersäure gereinigtes Santalol mit Kaliumpermanganat, so erhält man eine Säure, die trotz der zahlreichen Analysen nicht immer gut übereinstimmende Zahlen liefert. Um nun Gewißheit über die Zusammensetzung dieser Säure zu gewinnen, wurde sie in die Dihydroeksantalsäure übergeführt. Bei diesem Verfahren gelingt es, das beigemengte und bei der Oxydation gleichzeitig entstehende nächst niedere Homologe durch fraktionierte Destillation herauszutrennen und Analysenzahlen zu erhalten, die keinen Zweifel übrig lassen.

Dihydro-eksantalsäure, $C_{12}H_{20}O_2$. Zur Darstellung dieser Säure wurde die eben erwähnte Roh-Eksantalsäure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt und der Hydrochlor-eksantalsäuremethylester mit allen seinen Eigenschaften wie früher gewonnen. Durch

¹⁾ Lit. vergl. diese Berichte 43, 445 [1910].

Reduktion mit Natrium und Alkohol gewinnt man direkt die Dihydro-eksantalsäure, $C_{12}H_{20}O_2$, vom $Sd_{p_{10}} = 164-166^\circ$.

0.1121 g Sbst.: 0.3029 g CO_2 , 0.0987 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 73.47, H 10.24.
Gef. » 73.69, » 9.78

Dihydro-eksantalol, $C_{22}H_{42}O$. Diese Dihydroeksantalsäure wird in den Methylester durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung mit Salzsäure übergeführt. 20 g dieses Esters werden in absolutem Alkohol gelöst und auf erwärmtes metallisches Natrium geträufelt. Nach diesem Verfahren erhält man eine sehr gute Ausbeute (ca. 60%) an dem zur Säure gehörigen Alkohol, den man, in der üblichen Weise verarbeitet, mit folgenden Eigenschaften erhält:

$Sd_{p_{10}} = 140-132^\circ$, $d_{20} = 0.9689$, $n_D = 1.48905$.

0.1171 g Sbst.: 0.3388 g CO_2 , 0.1253 g H_2O .

$C_{12}H_{22}O$. Ber. C 79.12, H 12.09.
Gef. » 78.91, » 11.89.

Kommt aber der Dihydrosäure demnach zweifellos die Formel $C_{12}H_{20}O_2$ zu, so muß der Eksantalsäure selbst die Formel $C_{12}H_{18}O_2$ zukommen, womit auch folgende Resultate beim Eksantalal, dem zu dieser Säure gehörigen Aldehyd, übereinstimmen.

Eksantalal, $C_{12}H_{18}O$.

Ozonisiert man (loc. cit.) über die Phtalestersäure gereinigtes Santalol, so erhält man ein Roh-Ozonid, das durch Wasserdampf-Destillation zersetzt wurde. Mit den Wasserdämpfen gehen im wesentlichen 2 Körper über, ein flüssiger und ein fester, die sich durch Behandlung mit Bisulfit quantitativ trennen lassen. Schüttelt man nämlich das mit den Wasserdämpfen übergehende Rohprodukt mit Bisulfitlösung ca. 24 Stunden hindurch und äthert die Bisulfitlösung aus, und zwar wiederholt, so nimmt der Äther einen festen Körper auf, der bei 157° schmilzt, als Eksantaloxyd bezeichnet werden soll und über den späterhin berichtet werden wird.

Die Bisulfitlösung wird mit Soda im Wasserdampfstrom zersetzt; der mit Wasserdämpfen übergehende Aldehyd Eksantalal wird nochmals über die Bisulfitverbindung gereinigt, so daß man nunmehr ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhält:

$Sd_{p_{10}} = 109-110^\circ$, $d_{20} = 0.9845$, $n_D = 1.48519$, $n_D = +13^\circ 30'$ (im 100-mm-Rohr).

Mol.-Ref. $C_{12}H_{18}O$. Ber. 51.22. Gef. 51.67.

0.1144 g Sbst.: 0.3381 g CO_2 , 0.1082 g H_2O . — 0.1197 g Sbst.: 0.3541 g CO_2 , 0.1118 g H_2O .

$C_{12}H_{13}O$. Ber. C 80.90, H 10.11.
Gef. » 80.60, 80.69, » 10.51, 10.33.

Geht schon hieraus die Bruttoformel $C_{12}H_{13}O$ hervor, so wurde letztere durch folgenden weiteren Abbau bestätigt.

Noreksantalsäure, $C_{11}H_{16}O_2$.

Wie ich früher nachweisen konnte (loc. cit.), lassen sich die Aldehyde, die der CHO-Gruppe benachbart ein Kohlenstoffatom haben, das ein oder mehrere Wasserstoffatome besitzt, in das zugehörige *enol*-Acetat überführen, indem der Aldehyd in seiner tautomeren Enolform als Vinylalkohol reagiert.

enol-Eksantalal-acetat, $C_{12}H_{17}O \cdot OC \cdot CH_3$.

20 g Eksantalal werden mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat am Rückflußkühler gekocht. In der üblichen Weise weiter verarbeitet, erhält man als Hauptfraktion das *enol*-Acetat vom

$Sdp_{10} = 130-132^\circ$, $d_{20} = 1.018$.

10 g dieses Acetats werden in Aceton gelöst unter Zusatz von etwas Wasser und mit Kaliumpermanganat ($3\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff) oxydiert. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasserdämpfen abgeblasen, vom Magenschlamm abgesaugt und das Filtrat unter Einleiten von Kohlensäure eingeeengt. Durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die Noreksantalsäure in Freiheit gesetzt, dann ausgeäthert und im Vakuum destilliert.

Eigenschaften der Noreksantalsäure: $Sdp_{10} = 143-145^\circ$, während die Eksantalsäure unter gleichem Druck bei $161-163^\circ$ siedet. Aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisiert, schmilzt die Noreksantalsäure bei 93° , während die Eksantalsäure unscharf bei $67-69^\circ$ schmilzt.

0.1122 g Subst.: 0.3019 g CO_2 , 0.0893 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.
Gef. » 73.37, » 8.84.

In 50-prozentiger alkoholischer Lösung ($d_{20} = 0.9183$) dreht die Säure -12.3° (100-mm-Rohr).

Noreksantalsäure-methylester, $C_{12}H_{18}O_2$. Die Noreksantalsäure vom Schmp. 93° wird in das Silbersalz übergeführt, letzteres auf Tonteller gestrichen, gut getrocknet und mit Jodmethyl behandelt. Der quantitativ erhaltene Methylester $C_{12}H_{18}O_2$ zeigt:

$Sdp_{10} 102-104^\circ$, $n_D = 1.47348$, $d_{20} 1.023$, $\alpha_D (100) = -25.5^\circ$.

Mol.-Ref. $C_{12}H_{18}O_2$. Ber. 52.90. Gef. 53.24.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate. Bei der Oxydation des Roh-Santalols mit KMnO_4 entsteht als Hauptprodukt die Eksantalsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$, welcher weitergehende Oxydationsprodukte beigemengt sind. Ebenso entsteht bei der Oxydation des Santalols mit Ozon als Hauptprodukt der Aldehyd Eksantalal, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Aus diesem Grunde muß die Reihe C_{12} als Eksantal-Reihe und die nächst niedere, um 1 Kohlenstoffatom ärmere Reihe C_{11} als Noreksantal-Reihe bezeichnet werden. Beiden Reihen liegt ein tricyclisch gesättigter Kern zugrunde.

Breslau, Technische Hochschule, Ende Mai 1910.

266. Arnold Hahn: Fraktioniervorrichtung.

[Mitt. aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 18. Mai 1910.)

Die bisher konstruierten Vorlagen zur fraktionierten Destillation weisen den gleichen Fehler auf: Alle Fraktionen werden durch ein und dasselbe Destillierrohr geleitet und erst hierauf durch entsprechende Einstellung der Vorlage gesondert. Hat also die erste Fraktion das Destillierrohr passiert, so wird die zweite, welche denselben Weg nehmen muß, durch die im Rohr haftenden Reste der vorigen verunreinigt; es tritt zwischen zwei Fraktionen immer ein Zwischenstadium ein, bei dem sich in dem gemeinsamen Destillierrohr ein Gemenge bildet, das — mag man es nun zur vorangegangenen oder zu der nachfolgenden Fraktion fließen lassen — immer Ungenauigkeit und Verunreinigung oder Verluste im Gefolge hat. Außerdem sind die meisten der jetzt im Gebrauch befindlichen Vorlagen für die Vakuumdestillation so gebaut, daß die Behälter, in denen die einzelnen Fraktionen aufgefangen werden, alle einen gemeinsamen Luft- (Dampf-) Raum haben; es können sich also aus der einen Fraktion verdunstete Anteile leicht in der anderen niederschlagen, abgesehen davon, daß das Kondensat im Destillierrohr, bevor es noch in das dafür bestimmte Gefäß der Vorlage tropft, teilweise verdunsten und sich dann gleichfalls in allen Gefäßen kondensieren kann.

Die Vorrichtung, die hier beschrieben werden soll, vermeidet diese Fehler und unterscheidet sich von den bisher bekannten prinzipiell dadurch, daß nicht wie bei diesen das kondensierte Destillat getrennt aufgefangen wird, sondern daß die Scheidung bereits erfolgt, wenn die zu sondernden Flüssigkeiten noch dampfförmig sind.