

177. F. W. Semmler und Erwin W. Mayer: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (I. Pseudocedrol, ein physikalisch Isomeres des Cedrols. II. Notizen über einige Sesquiterpenalkohole. III. Tetrahydro-caryophyllen.)

(Eingegangen am 18. April 1912.)

Aus dem Cedernholz-Öl hat man früher folgende Bestandteile isoliert: 1. einen festen Alkohol $C_{15}H_{26}O$, das Cedrol, und 2. einen flüssigen Kohlenwasserstoff, das natürliche »Cedren«. Im festen Cedrol dürfte ein tertiärer Alkohol vorliegen.

Wie wir schon in unserer letzten Mitteilung¹⁾ hervorhoben, findet sich das feste Cedrol nicht in allen Cedernholzölen; dagegen gelang es uns aber, in allen Cedernholzölen das Vorkommen eines primären Alkohols $C_{15}H_{24}O$, des Cedrenols, festzustellen. Im festen Cedrol sowohl wie im primären Cedrenol als auch im »Cedren« liegt dasselbe Kohlenstoffskelett vor.

Außer diesen Bestandteilen mußten aber in den hochsiedenden Anteilen des Cedernholzöles noch andere sauerstoffhaltige Verbindungen vorhanden sein. Eine nähere Untersuchung der Cedernholzöle ergab nun auch, daß in ihnen ein flüssiger, gesättigter Alkohol $C_{15}H_{26}O$ enthalten ist, welcher ebenfalls der Sesquiterpenreihe angehört, und den wir zum Unterschied vom wohlbekannten festen Cedrol Pseudocedrol nennen. Zur Isolierung dieses Alkohols wurde folgendermaßen verfahren.

I. Pseudocedrol, $C_{15}H_{26}O$.

Bei der systematischen Fraktionierung des Cedernholzöles erhält man 2 Hauptfraktionen, von denen die eine im wesentlichen unter 10 mm Druck zwischen 120° und 130° siedet, die andere unter demselben Druck bei 145—155°. Zwischen beiden Fraktionen gehen verhältnismäßig geringe Mengen über, ebenso sind nur geringe Anteile niedriger und höher siedender Substanzen vorhanden. Die niedrig siedende Hauptfraktion enthält in der Hauptsache das »Cedren«, und sie macht ungefähr 68—70% des Gesamtöles aus. Die höher siedende Fraktion (145—155°) wurde, wie beschrieben, zum Zwecke der Abtrennung des primären Cedrenols mit Phthalsäureanhydrid in bekannter Weise behandelt und der nicht reagierende Anteil dieser Fraktion nach dem Verseifen fraktioniert. Aus 2 kg Rohöl wurde erhalten:

¹⁾ B. 45, 786 [1912].

1. Fraktion: $Sdp_9 = 144-147^\circ$, 19 g, $d_{20} = 0.9957^\circ$, $\alpha_D^{20} = + 21^\circ$,
2. » $Sdp_9 = 147-152^\circ$, 124 g, $d_{20} = 0.9964^\circ$, $\alpha_D^{20} = + 21.5^\circ$,
 $n_D^{20} = 1.5131^\circ$,
3. » $Sdp_9 = 152-157^\circ$, 40 g, $d_{20} = 0.9976^\circ$, $\alpha_D^{20} = + 23^\circ$,
4. » $Sdp_9 = 157-164^\circ$, 28 g, $d_{20} = 0.9990^\circ$, $\alpha_D^{20} = + 24.5^\circ$.

Die Hauptfraktion, $Sdp_9 = 147-152^\circ$, welche die oben angegebenen Daten besitzt, stellt ein recht zähflüssiges, schwach grünlich gefärbtes, fast geruchloses Öl dar. Ihrer Analyse und Molekularrefraktion zufolge liegt ein gesättigter Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vor.

0.1300 g Subst.: 0.3869 g CO_2 , 0.1338 g H_2O .

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.08, H 11.71, Mol.-Ref. 66.40.

Gef. » 81.16, » 11.52, » 66.86.

Es gelang auf keine Weise, aus diesem recht zähflüssigen Öl feste Bestandteile abzuscheiden; wäre das feste Cedrol in dem in Arbeit genommenen Öl vorhanden gewesen, so hätte es in dieser Fraktion auftreten müssen. Wie angedeutet, nennen wir diesen neuen Alkohol Pseudocedrol, um ihn vom festen Cedrol zu unterscheiden. Der Körper ist seinem ganzen Verhalten nach ein Alkohol: er reagiert mit Natrium und bildet beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, wobei gleichzeitig etwas Wasser abgespalten wird.

Daß kein primärer Alkohol vorliegt, geht aus seiner Gewinnung hervor: er reagiert nicht mit Phthalsäureanhydrid. Es blieb die Frage offen, ob Pseudocedrol einen sekundären oder tertiären Alkohol vorstellt. Um darüber eine Entscheidung zu fällen, haben wir den Alkohol in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydiert. Hätten wir es mit einem sekundären Alkohol zu tun, so hätte ein Keton $C_{15}H_{24}O$ entstehen müssen, da ja das Pseudocedrol vollkommen gesättigt ist. Dieser Versuch fiel vollständig negativ aus; es konnten nur äußerst geringe Mengen eines Semicarbazons gewonnen werden, die aber wahrscheinlich vom »Cedron« herrühren, das möglicherweise aus dem Cedren herrührt, welches bei der Einwirkung von Eisessig auf Pseudocedrol primär spurenweise gebildet wird. Wahrscheinlich liegt also ein tertiärer Alkohol vor. Einen positiven Beweis für die tertiäre Natur des Pseudocedrols ergab die Behandlung des Alkohols mit Zinkstaub im Einschmelzrohr.

Dihydro-cedrene, $C_{15}H_{26}$.

1. Nach dem Verfahren von F. W. Semmler¹⁾ kann man tertiären Alkoholen durch Erhitzen mit Zinkstaub ihren Sauerstoff

¹⁾ B. 27, 2520 [1894]; 33, 776 [1900].

entziehen, wobei man den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff erhält; diese Reaktion geht aber, wahrscheinlich unter dem Einfluß des Zinkoxyds, parallel mit der Bildung des entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffes. Im vorliegenden Falle entsteht neben einem gesättigten Dihydro-cedren auch Cedren.

Je 15 g Pseudocedrol wurden im Bombenrohr $2\frac{1}{2}$ Stunden mit 40 g Zinkstaub auf $225-235^\circ$ erhitzt. Beim Öffnen der starken Druck enthaltenden Röhren entweichen beträchtliche Mengen Wasserstoff. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der entstandene Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert.

$$\text{Sdp}_{10} = 116-124^\circ, d_{20} = 0.9199^\circ, \alpha_D = -17^\circ, n_D = 1.4977^\circ.$$

Die Ausbeute war aus 30 g Alkohol 21 g Kohlenwasserstoff.

0.1002 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.1096 g H_2O . — 0.0949 g Sbst.: 0.3044 g CO_2 , 0.1048 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$.	Ber.	C 88.23,	H 11.77.
$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$.	» »	87.38,	» 12.62.
	Gef.	» 87.12, 87.48,	» 12.24, 12.36.

Sowohl die Dichte als auch die Analyse, ebenso wie die Unbeständigkeit des Kohlenwasserstoffes gegen Brom sprechen für ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffes.

Wir versuchten zunächst die Reinigung des Gemisches mittels Kaliumpermanganat, ohne jedoch ein vollkommen brombeständiges Produkt zu erhalten. Auch die Ozonisierung in Eisessiglösung ergab keine günstigen Resultate. Dagegen gelang uns die Reindarstellung des Dihydro-cedrens auf folgendem Wege:

20 g des Kohlenwasserstoff-Gemisches wurden in 100 g trockenem Chloroform gelöst und unter Kühlung Ozon durchgeleitet. Schon nach $2\frac{1}{2}$ -stündigem Durchleiten erwies sich die Lösung als gegen Brom beständig, während bei gleicher Arbeitsweise erfahrungsgemäß stets etwa 7 Stunden für die angewandte Menge eines vollkommen ungesättigten Cedrens notwendig waren. Nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuum bei $30-40^\circ$ wurde der Rückstand 5 Stunden mit Wasser gekocht, das Öl in Äther genommen, dieser mit Soda gewaschen und nach dem Trocknen mittels wasserfreiem Natriumsulfat verdampft. Beim Destillieren erhielten wir 6 g einer zwischen 109° und 135° siedenden Fraktion; außerdem gingen zwischen 135° und 170° noch etwa die gleiche Menge eines Öles über. Die niedrig siedende Fraktion wurde zweimal über Kalium destilliert; sie zeigte dann folgende Daten: $\text{Sdp}_{10} = 106-115^\circ$, die Hauptmenge ging zwischen 109° und 112° über.

$$d_{20} = 0.907^\circ, \alpha_D = +37^\circ, n_D = 1.4882^\circ.$$

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$. Mol.-Ref. Ber. 64.84. Gef. 65.52.

Der Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche, fast geruchlose Flüssigkeit, welche gegen Brom vollständig beständig ist und in Eisessiglösung von Permanganat nicht angegriffen wird.

0.1084 g Sbst.: 0.3448 g CO₂, 0.1208 g H₂O.
 C₁₅H₂₆. Ber. C 87.38, H 12.62.
 Gef. » 86.76, » 12.47.

Der Wasserstoffgehalt und die Brombeständigkeit des Produktes lassen uns keinen Zweifel daran, daß hier ein Dihydro-cedren vorliegt. Der zu geringe Kohlenstoffgehalt erklärt sich wohl aus der diesem Körper eigentümlichen Schwerverbrennlichkeit.

2. Reduktion von Cedren mittels Platin und Wasserstoff.

7 g Cedren, Sd_{p10} = 119°, ($\alpha_D = -59^\circ$, $d_{20} = 0.9325$) wurden nach der Methode von R. Willstätter und E. W. Mayer¹⁾ einen Tag lang mit 1.4 g Platin und Wasserstoff behandelt. Nach dieser Zeit reagierte eine herausgenommene Probe nicht mehr mit Brom. Nach dem Absieden des Äthers wurde das reduzierte Produkt im Vakuum destilliert. Es zeigte folgende Daten: Sd_{p10} = 122–123°, $d_{20} = 0.9204^\circ$, $\alpha_D^{20} = +2^\circ$, $n_D^{20} = 1.4929$. Mol.-Ref. gef. 65.06, C₁₅H₂₆ ber. 64.84.

0.1260 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.1428 g H₂O.
 C₁₅H₂₆. Ber. C 87.38, H 12.62.
 C₁₅H₂₄. » » 88.23, » 11.77.
 Gef. » 87.05, » 12.68.

Das in quantitativer Ausbeute entstehende Dihydro-cedren ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von äußerst schwachem Geruch. Sie ist gegen Brom und gegen Permanganat in Eisessiglösung vollkommen beständig.

Wir erkennen, daß sich die beiden Dihydrocedrene, welche wir oben beschreiben, in ihren physikalischen Daten unterscheiden. Die Zinkstaubdestillation bei der hohen Temperatur von 230° ist immerhin eine energische Reaktion, die Ringsysteme, wie sie in der Sesquiterpenreihe vorliegen, leicht verändern können. Uns lag nur daran, nachzuweisen, daß das Pseudocedrol an Zinkstaub verhältnismäßig leicht seinen Sauerstoff abgibt. Bei der hohen Einwirkungstemperatur könnte leicht ein Dihydrosesquiterpen beigemischt sein, welches die physikalischen Daten des Kohlenwasserstoffs beeinflußt. Weitere Versuche müssen darüber entscheiden. Jedenfalls ist das Dihydrocedren, welches nach der Reduktionsmethode mittels Platin und Wasserstoff entsteht, ein reines Dihydrocedren, und es ist bei der ge-

¹⁾ B. 41, 1475, 2199 [1908]; vergl. auch Ch. Z. 86, 287.

linden Reduktionsart wohl kein Zweifel vorhanden, daß ihm dasselbe Kohlenstoffskelett zugrunde liegt wie dem Cedren.

Die Gewinnung der gesättigten, hydrierten Sesquiterpene ist von großem wissenschaftlichen Interesse, weil sie, unter einander verglichen, uns einen Anhalt geben, welchem System die einzelnen Sesquiterpene angehören. Leider kennen wir bisher nur wenige hydrierte Sesquiterpene, wir stellen diese hier zusammen.

					Brechungs- exponent
a) Tetrahydro-santal ¹⁾	$C_{15}H_{28}$	Sdp ₉ . = 116—118°	$d_{20} = 0.864^{\circ}$	$n_D^{20} = 1.4676^{\circ}$	$\alpha_D^{20} = + 7\frac{1}{2}$
b) Tetrahydrocaryophyllen ²⁾	$C_{15}H_{28}$	Sdp ₁₂ . = 122—123°	$d_{20} = 0.8712^{\circ}$	$n_D^{20} = 1.4700^{\circ}$	$\alpha_D^{20} = + 3^{\circ}$
c) Dihydroisocaryophyllen ³⁾	$C_{15}H_{26}$	Sdp ₁₉ . = 137—138°	$d_{20} = 0.919^{\circ}$	$n_D^{20} = 1.4925^{\circ}$	
d) Dihydrocedren (nach der Platin- Methode)	$C_{15}H_{26}$	Sdp ₁₀ . = 122—123°	$d_{20} = 0.9204^{\circ}$	$n_D^{20} = 1.4925^{\circ}$	$\alpha_D^{20} = + 2^{\circ}$
e) Dihydrocedren (mittels Zinkstaub)	$C_{15}H_{26}$	Sdp ₁₀ . = 109—112°	$d_{20} = 0.907^{\circ}$	$n_D = 1.4882^{\circ}$	$\alpha_D^{20} = + 37^{\circ}$

Cedren aus Pseudocedrol.

Um die Alkoholnatur des Pseudocedrols nachzuweisen, ließen wir auf dasselbe 99-proz. Ameisensäure einwirken.

20 g Pseudocedrol wurden mit 60 g 99—100-proz. Ameisensäure in der Kälte versetzt. Zuerst geht alles in Lösung, nach einigen Sekunden aber tritt Trübung ein. Es wurde bei Zimmertemperatur 2 Stunden stehen gelassen und dann mit Wasserdampf destilliert, das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Soda gewaschen und dann verarbeitet. Nach mehrmaliger Destillation über Natrium gingen 9 g eines Kohlenwasserstoffes über.

Sdp₃. = 119—121°, $d_{20} = 0.9338^{\circ}$, $\alpha_D^{20} = - 60^{\circ}$, $n_D^{20} = - 1.50339^{\circ}$.

$C_{15}H_{24}$. Mol.-Ref. ber. 64.65. Gef. 64.61.

Die Daten des Kohlenwasserstoffes sind identisch mit jenen des Cedrens. Um die Identität nachzuweisen, verfahren wir nach dem von F. W. Semmler und F. Risse angegebenen Wege⁴⁾, d. h., wir stellten die Cedren-keto- und Cedren-dicarbonssäure dar.

Cedren-ketosäure. Cedren-dicarbonssäure.

9 g Kohlenwasserstoff wurden in der üblichen Weise in Eisessiglösung ozonisiert und verarbeitet. Bei der Destillation der sauren

1) F. W. Semmler, B. 43, 447 [1910].

2) S. weiter unten.

3) F. W. Semmler, B. 36, 1036 [1903].

4) B. 45, 355 [1912].

Anteile der Ozonidspaltungsprodukte erhielten wir 3.5 g Säure: $Sdp_{10.} = 206-216^{\circ}$, die mit der von Semmler und Risse beschriebenen identisch ist¹⁾. Wir behandelten sie mit 12 g Ätznatron, in 156 ccm Wasser gelöst, und 14 g Brom. Beim Versetzen der in Alkali gelösten Ketosäure mit der alkalischen Bromlösung fand sofort Bromoform-Abscheidung statt. Die Verarbeitung wurde in der gewohnten Weise vorgenommen und lieferte nach dem Abdampfen des Äthers ein Öl, das beim Durchleiten von Wasserdampf sofort prächtig erstarrte. Die Krystalle wurden in wäßrigem Alkohol gelöst, der Alkohol verdampft. Beim Erkalten schied sich die Dicarbonsäure in schönen, voluminösen Nadeln aus, die bei 181° schmolzen, sich also als vollkommen identisch mit der aus natürlichem Cedren gewonnenen Dicarbonsäure $C_{14}H_{22}O_4$ erwies. Ausbeute 2.5 g.

Um ein flüssiges Derivat zu erhalten, an dem wir die Drehung messen konnten, stellten wir über das rein weiße, körnige Silbersalz mittels Jodmethyl den Dimethylester der Säure dar:

$$Sdp_{9.} = 171-172^{\circ}, d_{20} = 1.075, n_D^{20} = 1.4814, \alpha_D^{20} = -33^{\circ}.$$

Die Daten, besonders auch das Drehungsvermögen, sind vollkommen identisch mit dem von Semmler und Risse aus natürlichem Cedren gewonnenen Ester.

Aus diesem Versuch geht mit Sicherheit die vollkommene chemische Identität des auf angegebene Weise aus Pseudocedrol gewonnenen künstlichen Cedrens mit dem natürlichen Cedren hervor.

Fast scheint es so, als ob auch das natürliche Cedren aus dem Pseudocedrol entsteht, weil die Polarisation des auf diese Weise gewonnenen künstlichen Cedrens mit jener des natürlichen Cedrens fast zusammenfällt. Verschieden von allen diesen Cedrenen ist, wie Semmler und Spornitz²⁾ nachgewiesen haben, das aus festem Cedrol gewonnene künstliche Cedren; es stellt ein physikalisches Isomeres dar. Da nun alle diese Cedrene dieselbe Ketosäure und Dicarbonsäure von gleicher Polarisation liefern, so müssen in dem Kohlenstoffskelett der Cedrene ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sein, welche die verschiedene Drehung hervorrufen. Bei der Aufspaltung des einen Ringes, welcher die Doppelbindung im Cedren enthält, verschwindet der Unterschied in der Drehung; wahrscheinlich stellt sich nunmehr die stabilste Konfiguration ein.

Was nun den Zusammenhang zwischen dem flüssigen Pseudocedrol und dem festen Cedrol anbelangt, so müssen beide Alkohole zweifellos chemisch identisch sein, da ja beide dasselbe chemisch identische

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Nicht veröffentlicht.

Cedren liefern und beide tertiäre Alkohole sind. Jede andere Möglichkeit ist ausgeschlossen. Beide Alkohole sind demnach physikalisch isomer. Es ist nun möglich, daß die physikalische Isomerie durch das Kohlenstoffatom bedingt wird, das die Hydroxyl- und die Methylgruppe trägt. Wäre dieses aber der Fall, dann müßte a priori aus dem festen Cedrol und aus dem Pseudocedrol ein in gleicher Höhe polarisierendes Cedren entstehen, was aber nicht der Fall ist; also muß die physikalische Isomerie auf der Anwesenheit eines anderen C-Atoms im Skelett dieser Alkohole beruhen.

Gewissermaßen ersetzt das Pseudocedrol in den Cedernholzölen das feste Cedrol. Bei der Entstehung dieser Alkohole in der Pflanze müssen geringe Unterschiede in den äußeren Verhältnissen auf die Schaffung dieser oder jener Konfiguration einen Einfluß ausüben.

Zusammenfassung:

I. Im Cedernholz findet sich außer dem festen Cedrol, $C_{15}H_{26}O$, und außer dem primären Alkohol Cedrenol, $C_{15}H_{24}O$, noch ein dritter Alkohol, das Pseudocedrol, $C_{15}H_{26}O$, vor.

II. Cedrol und Pseudocedrol sind chemisch identisch und physikalisch isomer.

II. Notizen über einige Sesquiterpenalkohole.

Nach den Forschungen von Gandurin¹⁾ soll Guajol ein tertiärer Alkohol sein. Da uns das Guajol und seine Abkömmlinge mit anderen Sesquiterpenalkoholen und deren Derivaten teilweise große Ähnlichkeit zu zeigen schienen, versuchten wir, durch Oxydation einen weiteren Einblick in das Molekül dieses Alkohols zu gewinnen. Wir wollen in Kürze über einige dieser noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen berichten.

Zur Beantwortung der Frage, wieviel Ringsysteme und Doppelbindungen im Guajol vorhanden sind, berechneten wir aus der Dichte und dem Brechungsexponenten die Molekularrefraktion des Alkohols. Wir benutzten zur Bestimmung des Brechungsexponenten einen Pulfrich-Apparat, dessen Prisma durch Wasser auf eine bestimmte Temperatur gebracht werden kann, und rechneten sowohl den Brechungsexponenten als auch die Dichte auf eine Temperatur von 20° um. Im Anschluß an diese Bestimmung nahmen wir auch solche an einigen anderen festen Sesquiterpenalkoholen vor und stellen die gewonnenen Werte in einer Tabelle zusammen.

¹⁾ B. 41, 4359 [1908].

Sesquiterpen- alkohol		d_4^{20}		$[n]_D^{20}$	Mol.-Ref. gef. $C_{15}H_{26}O$	Mol.-Ref. ber.	System
Guajol	$d_{20}^{100} = 0.9074$	0.9714	$n_D^{100} = 1.4716$	1.5100	68.35	68.07	} bi- cyclisch
Ledumcampher	$d_{20}^{100} = 0.9094$	0.9814	$n_D^{110} = 1.4667$	1.5072	67.35	68.07	
Eudesmol	$d_{20}^{81} = 0.9209$	0.9884	$[n_D^{80}] = 1.4830$	1.5164	67.99	68.07	} tri- cyclisch
Festes Cedrol	$d_{20}^{90} = 0.9496$	1.0056	$n_D^{90} = 1.4824$	1.5139	66.46	66.36	
Patschulialkohol	$d_{20}^{65} = 0.9924$	1.0284	$n_D^{65} = 1.5029$	1.5245	66.19	66.36	
Caryophyllenhydrat	$d_{20}^{100} = 0.9376$	1.0016	$n_D^{100} = 1.4755$	1.5155	66.90	66.36	

Guajol ist also ein bicyclischer Alkohol mit einer Doppelbindung.

Glycerin des Guajols, $C_{15}H_{28}O_3$.

10 g Guajol (Schimmel & Co.) vom Sdp₉ = 147–149° und Schmp. 91° wurden in wäßrigem Aceton gelöst und unter Schütteln 15 g Kaliumpermanganat zugefügt. Es fand ziemlich rasche Entfärbung statt. Nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf wurde die wäßrige Lösung von Braunstein filtriert, dieser mehrmals mit Alkohol gewaschen und derselbe mit der wäßrigen Lösung vereint. Die Lösung wurde unter Aussalzen mit Ammoniumsulfat ausgeäthert, der Äther mit Soda gewaschen und abdestilliert und der Rückstand mit wenig heißem Alkohol behandelt. Beim Abkühlen krystallisierten farblose glänzende Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren bei 210–211° schmelzen.

0.1103 g Sbst.: 0.2857 g CO₂, 0.1071 g H₂O.

$C_{15}H_{28}O_3$. Ber. C 70.32, H 10.93.

Gef. • 70.64, • 10.87.

Es liegt demnach das primär entstehende Oxydationsprodukt des Guajols mit Permanganat vor. Es dürfte dies das erste Glycerin der Sesquiterpenreihe sein und sich vorzüglich zur Charakterisierung des Guajols eignen.

Ozonisierungs-Versuche mit Guajol.

Mehrere Portionen zu je 20 g Guajol wurden in Eisessiglösung ozonisiert, das Ozonid wie gewöhnlich zersetzt und verarbeitet. Aus 40 g Guajol resultierten 24 g indifferente und 2 g saure Produkte.

A. Indifferente Spaltungsprodukte. Die indifferenten Produkte wurden einer fraktionierten Destillation unterworfen.

1. Sdp₇ = 140–170° 13 g. 2. Sdp₇ = 170–210° 11 g.

Durch systematisches mehrmaliges Fraktionieren erhielten wir schließlich zwei Hauptfraktionen von folgenden Eigenschaften:

I. $Sd_{p7} = 138-144^{\circ}$, 7 g, $d_{20} = 0.9972$, $\alpha_D^{20} = +96^{\circ}$, $n_D = 1.5276$.

II. $Sd_{p7} = 204-212^{\circ}$, 5 g, $d_{20} = 1.0704$, $n_D = 1.5052$.

Die erste Fraktion stellt eine hellgelbe, schwach cedernartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Dieser Körper erwies sich als außerordentlich indifferent; er gibt kein Semicarbazon und läßt sich über Natrium unzersetzt destillieren.

0.1489 g Subst.: 0.4504 g CO_2 , 0.1312 g H_2O .

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 82.35, H 9.80, Mol.-Ref. 62.81.

Gef. » 82.50, » 9.86, » 62.35.

Eigentümlicherweise scheint in diesem Oxydationsprodukt des Guajols ein Oxyd vorzuliegen. Wir wollen uns einstweilen über die Natur dieses interessanten Spaltungsproduktes noch nicht aussprechen, seine Aufklärung soll einer eingehenden Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die zweite Fraktion stimmt auf einen Körper $C_{15}H_{24}O_2$. Sie ist ein grünliches, zähflüssiges Öl.

$C_{15}H_{24}O_2$ (Ketolacton). Mol.-Ref. Ber. 69.10. Gef. 69.90.

Das Öl löst sich bei längerem Schütteln in verdünnter Kalilauge. Die alkalische Lösung wurde nach dem Filtrieren angesäuert und das ausgeschiedene Öl destilliert.

$Sd_{p8} = 200-208^{\circ}$, $d_{20} = 1.067$, $n_D^{20} = 1.5005$.

$C_{15}H_{24}O_2$. Mol.-Ref. Ber. 69.10. Gef. 69.56.

Demnach scheint ein Keto-lacton vorzuliegen.

Neuer Sesquiterpenalkohol aus dem Nachlauf von Nelkenstielöl.

Der Liebenswürdigkeit der Firma Schimmel & Co. verdanken wir hochsiedende Anteile des Nelkenstielöls, in welchen wir einen Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ ermittelten.

Die uns übermittelte Fraktion zeigte folgende Daten:

$Sd_{p8} = 143-155^{\circ}$, $\alpha_D = -21^{\circ}$, $d_{20} = 0.966$, $n_D^{20} = 1.5010$.

Wir fraktionierten 2 Fraktionen:

0.1099 g Subst.: 0.3265 g CO_2 , 0.1122 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.90, H 10.90.

$C_{15}H_{26}O$. » » 81.08, » 11.71.

Gef. » 81.02, » 11.42.

I. $Sd_{p8} = 136-138^{\circ}$ (nur geringe Mengen), $d_{20} = 0.9623$, $\alpha_D^{20} = -29^{\circ}$.

II. $Sd_{p8} = 138-148^{\circ}$, $d_{20} = 0.9681$, $\alpha_D = -17^{\circ}$, $n_D = 1.5010$.

0.1300 g Subst.: 0.1338 g H_2O , 0.3873 g CO_2 .

C 81.25, H 11.46.

$C_{15}H_{26}O$. Mol.-Ref. Ber. 68.07. Gef. 68.18.

Nach diesen physikalischen Daten liegt ein bicyclischer Sesquiterpenalkohol mit einer doppelten Bindung vor, wonach also die Möglichkeit der Zugehörigkeit dieses Alkohols zu einem Caryophyllen nicht von der Hand zu weisen ist. Aus diesem Grunde versuchten wir die Überführung des Alkohols über das Chlorid in den Kohlenwasserstoff.

Chlorid, $C_{15}H_{25}Cl$. Das Chlorid wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den in Petroläther gelösten Alkohol gewonnen. Es zeigt folgende Eigenschaften: $Sdp_{12} = 147-155^{\circ}$, $d_{20} = 0.990$.

Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$. Wir ließen auf das beschriebene Chlorid in der von uns mitgeteilten Weise¹⁾ alkoholische Kalilauge bei $50-60^{\circ}$ mehrere Tage lang einwirken und isolierten das Reaktionsprodukt.

Der über Kalium mehrmals destillierte Kohlenwasserstoff zeigte folgende Eigenschaften: $Sdp_{10} = 123-126^{\circ}$, $d_{20} = 0.9273$, $\alpha_D^{20} = -23^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.5024$. Aus 10 g erhielten wir 2 g des Kohlenwasserstoffes, der ein leicht bewegliches, höchst angenehm riechendes Öl vorstellt.

Notiz über Tetrahydro-caryophyllen.

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob im natürlichen Caryophyllen dasselbe Kohlenstoffgerüst vorliegt wie im durch Salzsäureabspaltung aus dem Caryophyllen-dihydrochlorid entstandenen »regenerierten Caryophyllen«²⁾, führten wir die Reduktion beider Kohlenwasserstoffe nach der Methode von R. Willstätter und E. W. Mayer mittels Platin und Wasserstoff aus. Wir erhielten aus den beiden Caryophyllenen identische Produkte, was ja auch nach den Resultaten der Salzsäureanlagerung an beide Körper zu erwarten war.

7.5 g Caryophyllen (Schimmel & Co.), in absolutem Äther gelöst, wurden mit 0.9 g Platinmoor einige Tage in der bekannten Weise³⁾ unter Wasserstoffdurchleiten bei kleinem Überdruck und Schütteln behandelt. Es wurde bis auf vollkommene Brombeständigkeit gearbeitet. Nach Abdestillieren des Äthers ging das Öl unter 12 mm Druck scharf zwischen $122-123^{\circ}$ über (Thermometer im Dampf). Es zeigte folgende Daten:

$$d_{20} = 0.8712, n_D = 1.4700, \alpha_D^{20} = +3^{\circ}.$$

$$C_{15}H_{28}. \text{ Mol.-Ref. Ber. } 66.86. \text{ Gef. } 66.62.$$

$$0.1220 \text{ g Sbst.: } 0.3856 \text{ g CO}_2, 0.1492 \text{ g H}_2\text{O}.$$

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

$$C_{15}H_{26}. \quad \text{» } \text{» } 87.38, \text{ » } 12.62.$$

$$\text{Gef. » } 86.20, \text{ » } 13.67.$$

¹⁾ B. 43, 3492 [1910].

²⁾ F. W. Semmler und E. W. Mayer, B. 43, 3451 [1910].

³⁾ loc. cit.

Das Tetrahydro-caryophyllen stellt ein farbloses, leicht bewegliches, fast geruchloses Öl dar, das gegen Brom und Permanganat beständig ist. Regeneriertes Caryophyllen liefert ein Produkt, das in Dichte, Drehung und Brechung vollkommen identisch war mit dem beschriebenen Reduktionsprodukt.

Breslau, Technische Hochschule, im April 1912.

178. K. A. Hofmann und E. Biesalski: Beiträge zur Kenntnis der Amido-sulfonsäure.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 22. April 1912.)

Die Amido-sulfonsäure, $H_2N.SO_3H$, läßt sich bekanntlich¹⁾ aus Nitrit und Bisulfit oder aus Hydroxylamin-Chlorhydrat und schwefliger Säure leicht in größeren Mengen und in völlig reinem Zustande darstellen. Es sind deshalb auch schon mehrfach Versuche unternommen worden, um diese Säure für die präparative Chemie nutzbar zu machen. So hat C. Paal²⁾ durch Erhitzen von Amidosulfonsäure mit primären aromatischen Aminen die Ammoniumsalze aromatischer Sulfaminsäuren erhalten, z. B. aus Anilin das phenyl-sulfaminsaure Ammonium, $C_6H_5.NH.SO_3.NH_4$ oder aus Phenylhydrazin das phenylhydrazido-sulfonsaure Ammonium, $C_6H_5.NH.NH.SO_3.NH_4$. Nach F. Krafft und E. Bourgeois³⁾ liefert die Amidosulfonsäure beim Kochen mit Alkoholen die Ammoniumsalze der zugehörigen Alkylschwefelsäuren, z. B. methylschwefelsaures Ammonium, äthylschwefelsaures Ammonium, isobutylschwefelsaures Ammonium, nach der Gleichung $R.OH + H_2N.SO_3H = RO.SO_3.NH_4$.

Wir fanden zunächst, daß die Amidosulfonsäure sich sehr gut zur Ur-titerstellung⁴⁾ in der Maßanalyse eignet. Sie krystallisiert aus nicht zu konzentrierten Lösungen von Hydroxylamin-Chlorhydrat nach dem Sättigen mit Schwefeldioxyd vollkommen rein und wasserfrei aus, ist nicht hygroskopisch und kann deshalb scharf abgewogen werden.

Als $1/10$ -n. Säure, entsprechend 9.7 g im Liter, läßt sie sich mit $1/10$ -n. Kalilauge sowohl gegen Phenolphthalein als auch gegen Methylorange glatt aus-

¹⁾ Raschig, A. **241**, 161; DIVERS und Haga, Chem. N. **74**, 277.

²⁾ B. **27**, 1241 [1894]. ³⁾ B. **25**, 472 [1892].

⁴⁾ Nach Sakurai, Chem. N. **74**, 277 ist die Amidosulfonsäure eine weit stärkere Säure als die schweflige Säure.