

0.1721 g Sbst.: 0.4972 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 762 mm).

C₃₀H₂₂N₄O. Ber. C 79.2, H 4.9, N 12.3.

Gef. » 78.8, » 5.1, » 12.3.

Diese Substanz verträgt längeres Erhitzen mit HCl und KOH im zugeschmolzenen Rohre bei 200°. Bei höherer Temperatur beginnt geringe Verkohlung.

(Mit dem Studium der komplizierter verlaufenden Reaktion mit Phenylhydrazin bin ich zurzeit beschäftigt.)

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. Dr. P. Petrenko-Kritschenko für die wertvollen Anweisungen und für die Aufmerksamkeit, die er meiner Arbeit schenkte, meinen besten Dank sagen.

Odessa, Universität, 2. Juni 1912.

290. F. W. Semmler, F. Risse und F. Schröter:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die
Zusammensetzung des Vetiveröls.)

(Eingegangen am 9. Juli 1912.)

Das Vetiveröl wird durch Wasserdampfdestillation der Kuskus- oder Ivarankusawurzeln (*Andropogon muricatus* Retz.) mit einer Ausbeute von 0.4—0.9% gewonnen. Die Pflanze, eine Grasart, wächst in Indien, auf Réunion und den Antillen. Gladstone¹⁾ destillierte das Öl über Natrium und erhielt einen Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: Sdp. = 255°, d = 0.9332, n_D = 1.5061.

Genvresse und Langlois²⁾ isolierten einen Kohlenwasserstoff C₁₅H₂₄, den sie Vetiven nannten, ferner einen Alkohol C₁₅H₂₆O und einen Ester aus dem Alkohol C₁₅H₂₆O und der Säure C₁₅H₂₄O₂.

Physikalische Eigenschaften des Kohlenwasserstoffes nach Genvresse und Langlois: Sdp₇₄₀. = 262—263°; Sdp₁₅. = 135°, d₂₀ = 0.932, [α]_D = +18.19°.

Die Destillationswässer enthalten nach Schimmel & Co.³⁾ Methylalkohol, Furfurol und Diacetyl, welches durch sein bei 133—134° schmelzendes Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. Das Vetiveröl wurde im Vakuum destilliert und hierbei folgende Fraktionen erhalten⁴⁾:

¹⁾ Journ. pharm. 31, 687, 705. ²⁾ C. r. 135, 1059 [1902]; Ch. Z. 26, 501.

³⁾ Schimmel & Co., 1900, April, 46.

⁴⁾ Schimmel & Co., 1897, Oktober, 62.

Sdp. 23 mm.

1. 144–164°, 8% $\alpha = -4^{\circ} 10'$, 3. 170–180°, 30% $\alpha = +31^{\circ} 40'$,
 2. 164–170°, 10% $\alpha = -3^{\circ} 20'$, 4. 180–185°, 20% $\alpha = +47^{\circ} 5'$.

Fritsche & Co.¹⁾ isolierten einen ketonartigen Körper mit folgenden Eigenschaften: Sdp₁₀ = 149–154°, $d_{15} = 0.9900$, sowie einen Alkohol²⁾, welche beide Verbindungen sie zu Parfümeriezwecken verwendeten. Über die chemischen Eigenschaften des Vetiveröls ist bis jetzt Folgendes in der Literatur zu finden: Nach Genvresse und Langlois ist das Vetiven ungesättigt, denn es absorbiert 4 Atome Brom unter Blaufärbung, ohne daß sich Bromwasserstoff entwickelt. b) Oxydation mit Brom führt Vetiven in eine blaue Verbindung über, welche Beobachtung wir ebenfalls bei der Oxydation des Guajens machen.

Eigene Untersuchungen.

Untersuchung des in Deutschland destillierten Öles.

Es wird vorausgeschickt, daß die Formeln der früheren Forscher zu verwerfen sind, da wir zu ganz anderen Resultaten gekommen sind.

Zur Destillation gelangte ein Öl, von Schimmel & Co. selbst destilliert, welches folgende Eigenschaften hatte: $d_{20} = 1.0239$, $n_D = 1.52552$, $\alpha_D = +31^{\circ}$. 400 g dieses Öles wurden zunächst in folgende vier Fraktionen zerlegt:

- | | |
|--------------------------|--------------------------|
| A. 129–175°, 12 mm, 23%, | C. 190–250°, 12 mm, 8%, |
| B. 170–190°, 12 mm, 34%, | D. 250–300°, 12 mm, 30%. |

Untersuchung von Fraktion D (250–300°). Aus der Fraktion D wurden durch weiteres Destillieren folgende zwei Teile erhalten: D, a: 138–260°, 13 mm, 28%, D, b: 260–298°, 13 mm, 62%.

Analyse zu D, b: 0.1169 g Sbst.: 0.3525 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₃₀H₄₄O₂. Ber. C 82.5, H 10.09.

Gef. » 82.24, » 10.45.

Die Substanz stellt ein braunes, außerordentlich zähflüssiges Öl dar, welche Eigenschaft es unmöglich macht, die physikalischen Daten zu bestimmen. Nach der Analyse liegt hier zweifellos der Ester der Säure C₁₅H₂₂O₂ und des Alkohols C₁₅H₂₄O vor; diese Annahme wird in der Tat durch die Verseifung des Öles bestätigt. 13 g Substanz werden mit einer Lösung von 6 g Kalilauge in 75 ccm Alkohol eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird auf Wasser gegossen und ausgeäthert. Der Äther enthielt den Alkohol C₁₅H₂₄O mit folgenden Eigenschaften: Sdp₁₃ = 170–174°, $d_{20} = 1.0209$, $n_D = 1.52437$, $\alpha_D = +34^{\circ} 30'$.

¹⁾ D. R.-P. 142415.

²⁾ D. R.-P. 142416.

Mol.-Ref. ($D = 1.021$, $n = 1.524$). Gef. 65.94. Ber. f. $C_{15}H_{24}O$ = 66.00.
 0.0943 g Sbst.: 0.2831 g CO_2 , 0.0942 g H_2O .
 $C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.90.
 Gef. » 81.88, » 11.1.

Da einerseits die Analyse auf einen Alkohol $C_{15}H_{24}O$, stimmt und andererseits aus der Molekularrefraktion hervorgeht, daß der Alkohol eine Doppelbindung besitzt, so kann hier nur ein tricyclischer, einfach ungesättigter Alkohol vorliegen, für welche Annahme auch die hohe Dichte spricht. — Die wäßrige alkalische Lösung wurde angesäuert und durch Ausschütteln mit Äther die Säure gewonnen: $Sdp_{13} = 202-205^\circ$.

0.1042 g Sbst.: 0.2923 g CO_2 , 0.0884 g H_2O .
 $C_{15}H_{22}O_2$. Ber. C 76.9, H 9.4.
 Gef. » 76.51, » 9.43.

Für den Alkohol $C_{15}H_{24}O$ nehmen wir den Namen Vetivenol (tricyclisch) in Anspruch, da das Vetivenol der früheren Forscher mit der Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$ nicht vorhanden ist; die Säure $C_{15}H_{22}O_2$ bezeichnen wir als Vetivensäure (tricyclisch).

Vetivensäure-methylester.

5 g Säure werden in wenig Alkohol gelöst und mit Natronlauge vorsichtig neutralisiert; durch Zusatz von Silbernitrat fällt das Silbersalz aus, das getrocknet und mit Jodmethyl in den Methylester übergeführt wurde. $Sdp_{13} = 170-173^\circ$, $d_{20} = 1.0372$, $n_D = 1.50573$, $\alpha_D = +42^\circ 12'$.

0.1099 g Sbst.: 0.3121 g CO_2 , 0.0969 g H_2O .
 $C_{15}H_{24}O_2$. Ber. C 77.4, H 9.7.
 Gef. » 77.45, » 9.8.

Mol.-Ref. ($d = 1.037$, $n = 1.506$). Gef. 71.05. Ber. f. $C_{15}H_{24}O_2$ = 71.31.

Isolierung des Vetivenols (tricyclisch), $C_{15}H_{24}O$, aus den Fraktionen A und B.

Durch mehrmaliges fraktioniertes Destillieren im Vakuum wurde aus A und B schließlich eine Fraktion $Sdp_{13} = 173-180^\circ$ erhalten, welche folgende Eigenschaften zeigte: $d_{20} = 1.0222$, $n_D = 1.52822$, $\alpha_D = +37^\circ$.

0.1118 g Sbst.: 0.3290 g CO_2 , 0.1124 g H_2O .
 $C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.08, H 11.71.
 $C_{15}H_{24}O$. » » 81.8, » 10.9.
 Gef. » 80.32, » 11.17.

Da es nach den Daten und der Analyse möglich schien, daß in diesem Teile des Öles ein primärer Alkohol enthalten ist, wurde versucht,

ihn mit Phthalsäureanhydrid zu isolieren. 12 g Substanz wurden in der vierfachen Menge Benzol gelöst und mit 12 g Phthalsäureanhydrid 4 Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Absieden des Benzols im Vakuum wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen und diesem mit Natriumcarbonatlösung die gebildete Phthalestersäure entzogen. Aus der Sodalösung wurde die Säure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Beim Abdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb die zähflüssige Phthalestersäure, welche nun mit 20-prozentiger wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbade verseift wurde. Der so in Freiheit gesetzte Alkohol wird mit Äther dem Reaktionsgemisch entzogen; er hat folgende Eigenschaften: $Sdp_{14} = 171-174^{\circ}$, $d_{20} = 1.0207$, $n_D = 1.52517$, $\alpha_D = +34^{\circ}36'$.

0.1035 g Sbst.: 0.3095 g CO_2 , 0.0986 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9.

Gef. » 81.56, » 10.59.

Mol.-Ref. ($d = 1.021$, $n = 1.525$). Gef. 66.06. Ber. f. $C_{15}H_{24}O$: 66.00.

Aus der Analyse und der Molekularrefraktion ist ersichtlich, daß erstens wiederum ein Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vorliegt und zweitens, daß dieser Alkohol mit dem durch die Verseifung der Fraktion D, b ($260-298^{\circ}$) erhaltenen identisch ist, was ja auch aus der Übereinstimmung der physikalischen Daten zur Genüge hervorgeht. Da ferner der Alkohol mit Phthalsäureanhydrid unter Bildung einer Phthalestersäure in Reaktion getreten ist, so kann hier nur ein primärer Alkohol vorliegen. Das Vetivenol (tricyclisch) ist also ein einfach ungesättigter, primärer Alkohol.

Reduktion des Vetivenols (tricyclisch), $C_{15}H_{24}O$, zum
Dihydro-vetivenol (tricyclisch), $C_{15}H_{26}O$.

Um nun den Nachweis führen zu können, daß der Alkohol eine Doppelbindung besitzt, haben wir versucht, ihn mit Platin und Wasserstoff zu reduzieren. 4 g des über Phthalestersäure gereinigten Alkohols wurden mit 200 g Äther und 1 g Platinmohr unter Einleitung von Wasserstoff bei einer halben Atmosphäre Überdruck 4 Tage geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wird vom Platin abfiltriert und im Vakuum destilliert. Eine Probe des reduzierten Alkohols entfärbte bromhaltiges Chloroform nicht mehr. Demnach war die Reduktion eine vollständige. Das Dihydro-vetivenol zeigte folgende Eigenschaften: $Sdp_{17} = 176-179^{\circ}$, $d_{20} = 1.0055$, $n_D = 1.51354$, $\alpha_D = +31^{\circ}$.

0.1086 g Sbst.: 0.3215 g CO_2 , 0.1145 g H_2O .

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.1, H 11.7.

Gef. » 80.74, » 11.71.

Mol.-Ref. ($d = 1.006$, $n = 1.514$). Gef. 66.43. Ber. f. $C_{15}H_{26}O$ 66.36.

Vetivenol-acetat, $C_{17}H_{26}O_2$.

4 g des gereinigten Vetivenols (tricyclisch) werden mit 12 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat dreiviertel Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird in Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat neutralisiert und der gebildete Ester mit Äther aufgenommen. Er hat folgende Eigenschaften: Sdp_{19} = 180—184°, d_{20} = 1.0218, n_D = 1.50433, α_D = + 28° 48'.

0.1076 g Sbst.: 0.3085 g CO_2 , 0.0938 g H_2O .

$C_{17}H_{26}O_2$. Ber. C 77.86, H 9.92.

Gef. » 78.19, » 9.69.

Mol.-Ref. ($d = 1.022$, $n = 1.504$). Gef. 75.91. Ber. f. $C_{17}H_{26}O_2$ | 75.61.

Untersuchung der Fraktion C (190—250°).

Die Fraktion 190—250°, ebenfalls ein zähflüssiges, dunkelbraunes Öl, hat folgende Zusammensetzung:

0.1028 g Sbst.: 0.3031 g CO_2 , 0.0949 g H_2O .

Gef. C 80.41, H 10.25.

Ein Ester aus einem Alkohol $C_{15}H_{24}O$ und der Säure $C_{15}H_{22}O_2$ kann hier nicht vorliegen, denn ein Körper der Formel $C_{30}H_{44}O_2$ verlangt folgende Werte: C 82.5, H 10.09. Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung wurde daher die Substanz mit verdünnter alkoholischer Kalilauge verseift. 51 g wurden mit einer Lösung von 20 g Kalilauge in 250 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Nach einer Stunde wird in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein zähflüssiges Öl, welches, im Vakuum destilliert, folgende Eigenschaften hat: Sdp_{13} = 160—180°, D_{20} = 1.0025, n_D = 1.52927, α_D = + 55° 36'.

Da der so erhaltene Alkohol [$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9. Gef. C 82.61, H 10.98] noch nicht als rein anzusehen war, sondern noch niedrig siedende Zersetzungsprodukte enthielt, so wurde er von diesen störenden Beimengungen durch wiederholtes Destillieren getrennt. Schließlich wurde folgende Hauptfraktion aufgefangen: Sdp_{19} = 178—185°, d_{20} = 1.0137, n_D = 1.52822, α_D = + 52° 12'.

0.1064 g Sbst.: 0.3184 g CO_2 , 0.1048 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O$. Ber. C 81.8, H 10.9.

Gef. » 81.61, » 10.94.

Mol.-Ref. ($d = 1.014$, $n_D = 1.528$). Gef. 66.81. Ber. f. $C_{15}H_{24}O$ | 66.00.
Ber. f. $C_{15}H_{24}O$ | 67.71.

Demnach liegt hier ein Gemisch des bi- und tricyclischen Alkohols $C_{15}H_{24}O$ vor. Im Vetiveröl findet sich also außer Vetivenol (tricyclisch) $C_{15}H_{24}O$ ein Vetivenol (bicyclisch) $C_{15}H_{24}O$ (vergl. weiter unten).

Die wäßrige alkalische Lösung enthielt eine Säure, die mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther dem Reaktionsgemische entzogen wurde. Im Vakuum destilliert, zeigt sie folgenden Siedepunkt: $\text{Sdp}_{12} = 202\text{--}204^\circ$.

0.1590 g Sbst.: 0.4481 g CO_2 , 0.1375 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 76.92, H 9.4.

Gef. » 76.86, » 9.52.

Aus den Siedepunkten sowie aus den Analysen ist ersichtlich, daß die hier isolierte Säure mit der aus dem Laufe D, b (260—298°) gewonnenen identisch ist.

Bicyclisches Vetivenol, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$.

Aus Fraktion A (129—175°) und B (170—190°) wurde eine Fraktion mit folgenden Eigenschaften erhalten: $\text{Sdp}_{12} = 162\text{--}169^\circ$; $d_{20} = 1.01$, $n_D = 1.52030$, $\alpha_D = +12^\circ 48'$. Durch die Phthalester-säure-Methode wurde hier wie oben ein primärer Alkohol isoliert, der leider nicht einheitlich ist; denn nach seinen Daten muß er ein Gemenge des tri- und bicyclischen Vetivenols $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ sein. Er hatte folgende Eigenschaften: $\text{Sdp}_{14} = 168\text{--}170^\circ$, $d_{20} = 1.0095$, $n_D = 1.52058$, $\alpha_D = +25^\circ$.

0.1052 g Sbst.: 0.3146 g CO_2 , 0.1038 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 81.80, H 10.9.

Gef. » 81.56, » 10.96.

Mol.-Ref. ($n = 1.521$, $d = 1.01$). Gef. 66.35. Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ $\bar{\bar{f}}$ 66.00.
Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ $\bar{\bar{f}}$ 67.71.

Dieses Vetivenol $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (bicyclisch) ist demnach ebenfalls ein primärer Alkohol und dürfte in chemischer Hinsicht identisch sein mit dem veresterten, oben angegebenen, bicyclischen Vetivenol der Fraktion C (Sdp. 190—250°).

Isolierung der Kohlenwasserstoffe (Vetivene) aus der Fraktion A (129—175°).

Durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum, zuletzt über Natrium, wurden aus A zwei Kohlenwasserstoff-Fractionen isoliert.

I. $\text{Sdp}_{16} = 123\text{--}130^\circ$, $d_{20} = 0.9355$, $n_D = 1.51126$, $\alpha_D = +2^\circ 16'$.

0.0893 g Sbst.: 0.2878 g CO_2 , 0.0931 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.9, » 11.57.

Mol.-Ref. ($d = 0.9355$, $n = 1.511$). Gef. 65.32. Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ $\bar{\bar{f}}$ 64.15.
Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ $\bar{\bar{f}}$ 66.15.

II. $\text{Sdp}_{16} = 137\text{--}140^\circ$, $d_{20} = 0.9321$, $n_D = 1.51896$, $\alpha_D = -10^\circ 12'$.

0.1168 g Subst.: 0.3752 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.61, » 11.71.

Mol.-Ref. (d = 0.9321, n = 1.519). Gef. 66.42. Ber. f. C₁₅H₂₄ |[—] 64.45.
Ber. f. C₁₅H₂₄ |₂ 66.15.

Nach den Molekularrefractionen müßte Fraktion I im wesentlichen ein tricyclischer, einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff sein, während II als der bicyclische zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoff anzusprechen wäre. Da mit den zunehmenden Siedepunkten die Dichte abfällt, so ist es sehr schwer, eine gute Trennung der Substanzen durchzuführen, was vor allen Dingen aus der ungenau stimmenden Molekularrefraction des tricyclischen Vetivens (123—130°) ersichtlich ist.

In dem von Schimmel & Co. selbst destillierten Vetiveröl sind also folgende Körper enthalten:

Als höchste Fraktion findet sich ein Ester einer Säure C₁₅H₂₂O₂ und eines Alkohols C₁₅H₂₄O; beide sind tricyclisch und einfach ungesättigt¹⁾. Mit diesem Alkohole ist der in der Fraktion 173—180° (siehe oben) gefundene identisch; wir nennen diesen Alkohol Vetivenol (tricyclisch). In der Fraktion C (190—250°) findet sich die Vetivensäure C₁₅H₂₂O₂ (tricyclisch) abermals, sowie ein Alkohol C₁₅H₂₄O, der nach Dichte und vor allen Dingen nach der Molekularrefraction als bicyclisch zweifach ungesättigt anzusprechen ist. Mit ihm ist identisch der in Fraktion 162—169° enthaltene Alkohol: Vetivenol (bicyclisch), Sd_{p14} = 168—170°. Dieser ist nicht ganz rein zu erhalten, da die Fraktionen geringe Mengen tricyclischen Alkohols enthalten, welche sowohl bei der Phthalestersäure-Methode als auch bei der Verseifung mitgewonnen werden. Ferner wurden noch zwei Kohlenwasserstoff-Fractionen isoliert, deren Zusammensetzung der Formel C₁₅H₂₄ entspricht, über deren Bau jedoch nichts Bestimmtes gesagt werden kann. Wahrscheinlich gehören sie zu den Vetivenolen C₁₅H₂₄O, wie die Santalene C₁₅H₂₄ zu den Santalolen C₁₅H₂₄O. Die Kohlenwasserstoffe C₁₅H₂₄ des Vetiveröls werden Vetiven (tricyclisch) und Vetiven (bicyclisch) genannt.

Untersuchung des Vetiveröls »Réunion«.

Von Schimmel & Co. wird außer dem oben untersuchten Öle, welches von der Firma selbst gewonnen wird, noch ein zweites Vetiveröl in den Handel gebracht, welches auf Réunion destilliert worden ist. Wir zogen auch dieses Präparat in den Kreis unserer Untersuchungen und zwar zweimal je 1 kg mit folgenden physikalischen Eigenschaften:

a) d₂₀ = 0.9916, n_D = 1.52429, α_D = + 24° 6'.

b) d₂₀ = 0.9982, n_D = 1.52517, α_D = + 31°.

¹⁾ Je mehr von diesem Ester vorhanden ist, desto zähflüssiger ist das Öl.

Zeigten schon die Dichten des deutschen und des Réunion-Vetiveröls große Unterschiede (deutsches 1.0239, Réunion 0.9916 und 0.9982), so fanden wir bei der Untersuchung die größten Verschiedenheiten; denn im Réunionöl fehlte die Vetivensäure fast vollständig und infolgedessen auch die über 190° siedenden hohen Fraktionen.

Bei der Destillation wurden folgende vier Teile erhalten:

- | | |
|----------------------------|---|
| A. 120—150°, 10 mm, 23%, | C. 165—185°, 10 mm, 31%, |
| B. 150—165°, 10 mm, 43.5%, | D. ein harziger, nicht destillierbarer Rückstand im Kolben. |

Aus A. und B. wurden durch wiederholtes Fraktionieren im Vakuum und Reinigen durch metallisches Natrium schließlich zwei Kohlenwasserstoff-Fractionen mit folgenden Eigenschaften gewonnen:

I. Sdp₉. = 124—127°, d₂₀ = 0.9299, n_D = 1.51300, α_D = - 2°.

0.1020 g Sbst.: 0.3288 g CO₂, 0.1052 g H₂O.

C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.91, » 11.46.

Mol.-Ref. (d = 0.9299, n = 1.513). Gef. 65.93. Ber. f. C₁₅H₂₄ 64.45.
Ber. f. C₁₅H₂₄ 66.15.

II. Sdp₉. = 128—132°, d₂₀ = 0.9322, n_D = 1.52164, α_D = - 12° 36'.

0.1004 g Sbst.: 0.3193 g CO₂, 0.0982 g H₂O.

Gef. C 86.74, H 10.87.

Mol.-Ref. (d = 0.9322, n = 1.522). Gef. 66.73. Ber. f. C₁₅H₂₄ 64.45.
Ber. f. C₁₅H₂₄ 66.15.

Es scheinen demnach auch hier, ähnlich wie beim deutschen Öl, zwei Kohlenwasserstoffe vorzuliegen: ein tricyclisches und ein bicyclisches Vetiven.

Da der Kohlenwasserstoff der Fraktion 124—127° noch nicht einheitlich zu sein schien, so wurde versucht, durch Oxydation mit 5-prozentiger Kaliumpermanganat-Lösung den leicht oxydierbaren bicyclischen Kohlenwasserstoff zu entfernen. Nach der Destillation über Natrium wurde schließlich ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp₉. = 115—121°, d₂₀ = 0.9336, n_D = 1.50480, α_D = + 33°.

Mol.-Ref. (d = 0.9336, n = 1.505). Gef. 64.81. Ber. f. C₁₅H₂₄ 64.45.

Isolierung des Vetivenols, C₁₅H₂₄O.

Aus den Fraktionen von 150° aufwärts wurde eine Alkoholfraktion vom Sdp₉. = 159—167° isoliert; sie hatte folgende Daten: d₂₀ = 1.006, n_D = 1.52657, α_D = + 40° 48'. Diese Fraktion wurde jetzt mit Phthalsäureanhydrid behandelt (siehe oben). Nach Verseifung der Phthalestersäure wurde ein Alkohol mit folgenden Eigenschaften gefunden: Sdp₉. = 161—164°, d₂₀ = 1.0106, n_D = 1.52605, α_D = + 34° 36'.

0.1304 g Sbst.: 0.3890 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.0986 g H₂O.

C₁₅H₂₄O. Ber. C 81.8, H 10.9.
Gef. » 81.36, 81.56, » 10.72, 10.59.

Mol.-Ref. (d = 1.01, n = 1.526). Gef. 66.9. Ber. C₁₅H₂₄O |² 66.0.

Da dieser so gewonnene Alkohol nach Molekularrefraktion und Dichte nicht als einheitlich anzusprechen ist, und da hier scheinbar wieder ein Gemisch des tricyclischen und des bicyclischen Vetivenols vorliegt, so wurde versucht, das reine tricyclische Vetivenol aus den am höchsten siedenden Bestandteilen des Réunion-Öls zu gewinnen. Als Nachlauf der oben angeführten Fraktion 159–167° wurde eine solche vom Sdp. 170–190° gewonnen. Durch wiederholtes Destillieren dieses Teiles des Öls wurde eine Fraktion Sdp. 17 mm 181–192° gewonnen, d₂₀ = 1.014, n_D = 1.53124, α_D = + 65. Mit Phthalsäureanhydrid wurde hier nach der gleichen Methode wie früher ein primärer Alkohol mit folgenden Eigenschaften isoliert: Sdp₁₇. = 179–184°. d₂₀ = 1.012, n_D = 1.52735, α_D = + 56. Es war also auch hier nicht möglich aus den am höchsten siedenden Bestandteilen des Vetiveröls Réunion das tricyclische Vetivenol C₁₅H₂₄O rein zu isolieren.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Alkohol C₁₅H₂₄O und Darstellung künstlicher Vetivene.

I. 5.7 g Phosphorpentachlorid werden in absolutem Petroläther suspendiert; hierzu läßt man durch einen Tropftrichter eine Lösung von 6 g Vetivenol (mit Phthalsäureanhydrid gereinigt) tropfen. Bei langsamem Erwärmen setzt die Reaktion ein. Wenn alles Phosphorpentachlorid in Reaktion getreten ist, wird in Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Bicarbonat neutralisiert. Die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Substanz hat folgende Eigenschaften: Sdp₁₀. = 140–147°, d₂₀ = 0.9679, n_D = 1.52640, α_D = – 24°. Das so erhaltene Chlorid wurde sofort durch Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg in den Kohlenwasserstoff übergeführt. Er hat folgende Eigenschaften: Sdp₉. = 121–127°, d₂₀ = 0.9296, n_D = 1.51491, α_D = – 25° 48'.

0.1175 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.1220 g H₂O.
C₁₅H₂₄. Ber. C 88.24, H 11.76.
Gef. » 87.83, » 11.62.

Mol.-Ref. (d = 0.93, n = 1.515). Gef. 66.1. Ber. f. C₁₅H₂₄ |² 66.07.

II. Ein anderes Resultat erhält man, wenn man folgendermaßen verfährt. 10.5 g Phosphorpentachlorid werden mit Petroläther überschichtet. Hierzu läßt man eine Lösung von 10 g Alkohol fließen. Nach Beendigung der Reaktion wird auf Wasser gegossen, ausgeäthert und der Äther mit Bicarbonat neutralisiert. Nach Abdunsten des Äthers wird das Reaktionsprodukt von den letzten Spuren Äther und Feuchtig-

keit durch Erwärmen auf 70° im Vakuum befreit und ohne vorherige Destillation im Vakuum mit Natrium und Alkohol wie oben reduziert. Nach mehrmaliger Destillation über Natrium resultiert ein Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: $\text{Sdp}_{10} = 123-129^\circ$, $d_{20} = 0.9288$, $n_D = 1.50682$, $\alpha_D = +6^\circ 12'$.

0.1195 g Sbst.: 0.3824 g CO_2 , 0.1272 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 87.26, » 11.82.

Da der so erhaltene künstliche Kohlenwasserstoff, wie aus der Analyse ersichtlich ist, noch nicht rein war, so wurde er mit einer 3-prozentigen Permanganat-Lösung längere Zeit geschüttelt. Der aus der Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Kohlenwasserstoff zeigte, nachdem er zur Entfernung der letzten sauerstoffhaltigen Verunreinigungen über Natrium destilliert worden war, folgende Eigenschaften: $\text{Sdp}_{11} = 118-123^\circ$, $d_{20} = 0.9441$, $n_D = 1.50302$, $\alpha_D = -7^\circ$.

Mol.-Ref. ($d = 0.9441$, $n = 1.5030$). Gef. 63.88. Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ 64.45.

Inwieweit die künstlichen Vetivene mit den natürlichen identisch sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Reduktion des rohen Vetivenols (Fraktion 159–167°) mit Wasserstoff bei Gegenwart von fein verteiltem Platin.

10 g Substanz wurden mit 200 ccm absolutem Äther, in dem 3 g Platinmohr suspendiert waren, in Wasserstoffatmosphäre bei einem Überdruck von einer halben Atmosphäre geschüttelt. Nach einigen Tagen war die Reduktion beendet. Hierauf wurde vom Platin abfiltriert und der Äther abdestilliert. Das Produkt zeigte, im Vakuum destilliert, folgende Eigenschaften:

I. $\text{Sdp}_{11} = 128-140^\circ$, $d_{20} = 0.9184$, $n_D = 1.48849$, $\alpha_D = +2^\circ$.

II. $\text{Sdp}_{11} = 140-160^\circ$, $d_{20} = 0.9597$, $n_D = 1.49822$, $\alpha_D = +1^\circ$.

III. $\text{Sdp}_{11} = 160-165^\circ$, $d_{20} = 0.9949$, $n_D = 1.50803$

Analyse zu III. 0.1055 g Sbst.: 0.3120 g CO_2 , 0.1132 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$. Ber. C 81.03, H 11.7.

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$. » » 80.36, » 12.5.

Gef. » 80.65, » 11.92.

Mol.-Ref. ($d = 0.9949$, $n = 1.50803$). Gef. 66.51. Ber. f. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 66.36.

Nach Analyse und Molekularrefraktion scheint in dieser Fraktion neben dem reduzierten Alkohol, Dihydro-vetivenol (tricyclisch), das bicyclische Tetrahydro-vetivenol, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ vorzukommen.

Die Fraktion 128–140° wird mehrfach über Natrium destilliert: $\text{Sdp}_{10} = 126-132^\circ$, $d_{20} = 0.90734$, $n_D = 1.48685$, $\alpha_D = -1^\circ 48'$.

0.0910 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

C₁₅H₂₈. Ber. C 86.5, H 13.5.

C₁₅H₂₆. » » 87.4, » 12.6.

Gef. » 85.74, » 13.35.

Mol.-Ref. ($d = 0.9073$, $n = 1.487$). Gef. 66.12. Ber. f. C₁₅H₂₈ 66.9.
Gef. 65.49. Ber. f. C₁₅H₂₆ 64.8. Gef. 65.80. Ber. f. C₁₅H₂₇ 65.9.

Aus dem Werte der Molekularrefractionen geht hervor, daß der Körper am besten auf die Formel C₁₅H₂₇, demnach auf ein Gemenge von C₁₅H₂₈ und C₁₅H₂₆ stimmt. Wahrscheinlich ist mehr Kohlenwasserstoff der Formel C₁₅H₂₈ vorhanden, wenigstens der Analyse nach. Darnach muß ursprünglich im rohen Vetivenol, C₁₅H₂₄O, ein tricyclischer Alkohol mit einer Doppelbindung und ein bicyclischer Alkohol mit zwei Doppelbindungen vorhanden sein. Hiermit stimmt auch die Molekularrefraction überein; allerdings scheint hier mehr tricyclischer, einfach ungesättigter Alkohol vorhanden zu sein. Über das Mehr oder Weniger läßt sich schwer Definitives sagen. Die Reduktion ist also in dem Sinne verlaufen, daß der größte Teil des Vetivenols (tricyclisch) zum Dihydro-vetivenol reduziert worden ist, und nur ein geringer Teil durch weitere Reduktion in den Kohlenwasserstoff übergegangen ist. Gerade umgekehrt verhält sich das Vetivenol (bicyclisch); hier ist der größte Teil glatt zum gesättigten Kohlenwasserstoff Tetrahydro-vetiven (bicyclisch) reduziert worden, während nur ein Teil zum Tetrahydro-vetivenol (bicyclisch) abgewandelt worden ist.

Zusammenfassung der bei der Untersuchung des Vetiveröls gefundenen Resultate.

1. Im Réunion-Öl findet sich nicht oder nur in kaum nachweisbarer Menge der höchst siedende Ester, das vetivensaure (tricyclisch) Vetivenol (tricyclisch); an dem Fehlen dieses Esters ist wahrscheinlich die unvollkommene Destillationsmethode an Ort und Stelle schuld.

2. Das Réunion-Öl enthält ebenfalls hauptsächlich das tricyclische Vetivenol, C₁₅H₂₄O, daneben den bicyclischen, ebenfalls primären Alkohol Vetivenol, C₁₅H₂₄O; außerdem kommt im Réunion-Öl das tricyclische Vetiven, C₁₅H₂₄ und das bicyclische Vetiven, C₁₅H₂₄, vor.

3. Das Vetivenol der früheren Forscher mit der Bruttoformel C₁₅H₂₆O und die Vetivensäure mit der Bruttoformel C₁₅H₂₄O₂ konnten weder im Réunion-Öl, noch in dem in Deutschland destillierten aufgefunden werden.

Breslau, Technische Hochschule, Anfang Juli 1912.