

Nicht unmöglich wäre es, daß durch Ersatz des Benzidins durch ein Chromogen, das zu einer Reaktion mit aromatischen Aldehyden allein nicht befähigt ist, auch in diesen Fällen die beim Formaldehyd und Acetaldehyd gefundene »Peroxydase-Reaktion« erzeugt werden könnte. Doch verlief beim Vanillin ein mit dem Guajactinktur-Terpentinöl-Gemisch angestellter Versuch negativ, während das nämliche Gemisch durch Formaldehyd intensiv gebläut¹⁾ wurde.

Bern, Institut für physikalisch-chemische Biologie der Universität.

153. F. W. Semmler und K. E. Spornitz:
Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.
(Notiz über das Sesquiterpen β -Gurjunen.)

(Eingegangen am 9. März 1914.)

Deussen und Philipp²⁾ fanden im Gurjunbalsamöl zwei Sesquiterpene, das α -Gurjunen und das β -Gurjunen. Von letzterem geben sie an, daß sein Siedepunkt bei ca. 122.5—123.5° (bei 12 mm Druck) liegt, und daß es schwach rechts dreht.

Es ist uns nun gelungen, diesen Kohlenwasserstoff β -Gurjunen zu isolieren und seine tricyclische Natur, die auch Deussen und Philipp vermuteten, nachzuweisen.

Wir benutzten hierzu das verschiedene Verhalten von α - und β -Gurjunen gegen Kaliumpermanganat. Während ersteres sich leicht von Permanganat in wäßriger Acetonlösung oxydieren läßt, wird letzteres nur schwer angegriffen.

Die niedrig siedenden Anteile aus den Oxydationsprodukten mit Permanganat in Acetonlösung wurden von uns zur Entfernung der sauerstoffhaltigen Produkte über Natrium destilliert. Zur vollständigeren Trennung dieser niedrig siedenden Sesquiterpene oxydierten wir wiederholt unter Eiskühlung mit einem Atom Sauerstoff auf Permanganat pro Molekül $C_{15}H_{24}$ in wäßriger Lösung und gelangten schließlich zum β -Gurjunen; es hatte die physikalischen Konstanten: S_{Dp} . 113.5—114°, $\alpha_D = +19^\circ$, $d_{20} = 0.9329$, $n_D = 1.50526$ ³⁾.

¹⁾ Erst nach längerer Zeit wird das Guajacblau enthaltende Reaktionsgemisch durch die Weiteroxydation des Farbstoffes entfärbt.

²⁾ A. 374, 105.

³⁾ In Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Jakubowicz fand ich, daß das β -Gurjunen noch stärker nach rechts dreht, wie aus einer im nächsten Heft erscheinenden Publikation ersichtlich ist; im übrigen bleiben die Daten dieselben.

Semmler.

Mol.-Ref. $C_{15}H_{24}$ 1. Ber. 64.44. Gef. 64.90.

0.0939 g Sbst.: 0.3041 g CO_2 , 0.1008 g H_2O .

$C_{15}H_{24}$. Ber. C 88.24, H 11.76.

Gef. » 88.31, » 11.80.

Darstellung des Dihydro- β -gurjunens, $C_{15}H_{26}$.

Um die aus der Molekularrefraktion ersichtliche Doppelbindung auch chemisch nachzuweisen, reduzierten wir das reine β -Gurjunen mit Platinmoör in Eisessig-Lösung zu $C_{15}H_{26}$. Es zeigte die physikalischen Konstanten: $Sdp_7 = 115-117^\circ$, $d_{20} = 0.9239$, $n_D = 1.49490$, $\alpha_D = -37^\circ$.

Mol.-Ref. $C_{15}H_{26}$. Ber. 64.89. Gef. 65.01.

0.1019 g Sbst.: 0.3266 g CO_2 , 0.1188 g H_2O .

$C_{15}H_{26}$. Ber. C 87.38, H 12.62.

Gef. » 87.41, » 12.95.

In seinen physikalischen Daten zeigt das β -Gurjunen annähernde Gleichheit mit den Daten des aus Cedrol hergestellten reinen, tricyclischen Cedrens¹⁾:

	Sdp_7 .	d_{20}	n_D	α_D
	112—113°	0.9342	1.49817	- 85°.
β -Gurjunen:	113.5—114°	0.9321)	1.50526	+ 19°.

Um die Hydrierungsprodukte beider vergleichen zu können, hydrierten wir in Gemeinschaft mit I. Rosenberg künstliches Cedren aus Cedrol zu Dihydro-cedren und erhielten:

	Sdp_8 .	d_{20}	n_D	α_D
	119—120°	0.9247	1.49204	- 6°.
Dihydro-gurjunen:	113.5—114° (7 mm)	0.9239	1.49490	- 37°.

Als wir jedoch die beiden tricyclischen Sesquiterpene auf ihre Gleichheit bei der Oxydation mit Ozon prüfen wollten, machten wir die Erfahrung, daß sich aus dem Gurjunen auf keine Weise ein faßbares Ozonid-Zersetzungsprodukt isolieren ließ, während Cedren (a. a. O.) die charakteristische Ketocarbonsäure ergibt. Eine chemische Ähnlichkeit der beiden Sesquiterpene ist hiernach nicht mehr anzunehmen.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Darstellung des tricyclischen Sesquiterpens β -Gurjunen.
2. Darstellung des Dihydro- β -gurjunens $C_{15}H_{26}$.
3. Die Ähnlichkeit des β -Gurjunens und Dihydro- β -gurjunens mit Cedren und Dihydro-cedren in seinen physikalischen Konstanten, jedoch ihr verschiedenes chemisches Verhalten bei der Oxydation mit Ozon.

Breslau, Technische Hochschule, Mitte Dezember 1913.

¹⁾ Semmler und Spornitz, B. 45, 1554 [1912].