

Bei Ausführung der vorliegenden Arbeit habe ich mich der fleissigen Hülfe meines Assistenten Hrn. Schönwald erfreuen können.

579. H. Thoms: Studien über die Phenoläther.

(IV. Mittheilung.)

[Aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. October 1903.)

Ueber die Phenoläther des ätherischen Oeles aus französischen Petersilienfrüchten¹⁾.

Zur Gewinnung des Apiols benutzt man das aus Petersilienfrüchten durch Destillation gewonnene ätherische Oel, das beim Abkühlen in Folge sich ausscheidenden Apiols krystallinisch erstarrt.

¹⁾ Ueber die Ergebnisse dieser Arbeit habe ich bereits auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in der Abtheilung »Chemie« am 21. September in Cassel kurz berichtet.

Indessen zeigt nur das aus deutschen Petersilienfrüchten gewonnene ätherische Oel diese Eigenschaft, während aus französischen Früchten bereitetes Oel in der Regel sehr viel geringere Ausbeuten an Apiole liefert. Zuweilen lässt sich französisches Oel überhaupt nicht zum Erstarren bringen. Ein solches Oel stellte mir kürzlich die Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig zur Verfügung, mit dem Ersuchen, die Verschiedenheiten in dem Verhalten der Petersilienöle aufzuklären.

Das französische Oel ist ein angenehm riechendes, dünnflüssiges, schwach gelb gefärbtes Liquidum vom specifischen Gewicht 1.017 bei $[\alpha]_D^{20} = -5.7^\circ$.

Das mit dem gleichen Volumen Aether gemischte Oel wurde durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit 5-procentiger Natriumcarbonatlösung, 2-procentiger Kalilauge und concentrirter Natriumbisulfidlösung von Säuren, Phenolen und Aldehyden bezw. Ketonen befreit. Der nach dem Verdampfen des Aethers verbleibende Rest wurde im Vacuum in mehrere Fractionen zerlegt.

Von Natriumcarbonat wurden 0.0804 pCt. Säure extrahirt, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Palmitinsäure (62°) zeigte; eine Mischprobe der Säure mit Palmitinsäure zeigte keine Schmelzpunkterniedrigung. Durch die Kalilauge wurden 0.0516 pCt. einer Substanz isolirt, die einen kresolähnlichen Geruch besass und wahrscheinlich aus einem Gemisch verschiedener Phenole bestand. Die Menge war zu klein, um eine Trennung und Identificirung der Phenole vornehmen zu können. Dasselbe war der Fall bei den Rückständen von der Natriumbisulfitausschüttelung.

Das von Säuren, Phenolen und Aldehyden (Ketonen) befreite Oel wurde bis 160° bei gewöhnlichem Druck, hierauf im Vacuum einer Destillation unterworfen. Zur vorläufigen Orientirung wurden einige besonders aufgefangene Fractionen analysirt und Methoxylbestimmungen mit ihnen ausgeführt:

Fraction: Sdp. $160-163^\circ$. Druck 23 mm.

0.1847 g Sbst.: 0.4600 g CO_2 , 0.1016 g H_2O . — 0.1931 g Sbst.: 0.4787 g CO_2 , 0.1130 g H_2O . — 0.1967 g Sbst.: 0.3107 g AgJ.

Gef. C 67.97, 67.61, H 6.16, 6.55, OCH_3 20.87.

Fraction: Sdp. $163-167^\circ$. Druck 22 mm.

0.1549 g Sbst.: 0.3829 g CO_2 , 0.0846 g H_2O . — 0.1644 g Sbst.: 0.4060 g CO_2 , 0.0956 g H_2O . — 0.2177 g Sbst.: 0.4056 g AgJ.

Gef. C 67.42, 67.35, H 6.12, 6.51, OCH_3 24.62.

Fraction: Sdp. $168-177^\circ$. Druck 23 mm.

0.1981 g Sbst.: 0.4848 g CO_2 , 0.1198 g H_2O .

Gef. C 66.74, H 6.77.

Aus den vorstehenden Analysen geht hervor, dass die höher siedenden Antheile kohlenstoffärmer und methoxylreicher sind, als die niedriger siedenden. Die höheren Fractionen näherten sich mehr und mehr der Zusammensetzung des Apiols, doch erreichten sie dieselbe nicht.

Apiol, $C_{12}H_{14}O_4$. Ber. C 64.82, H 6.36, (OCH_3) 27.93.

Das Oel wurde nunmehr in folgende Fractionen zerlegt:

Fraction	Sdp.	Druck mm	Menge aus 300 g Oel g	Eigenschaften
I	158—160°	760	70	farblos, nach Pinen riechend
II	bis 153°	17	40	gelblich
III	153—157°	17	58	schwach gelb, ölig
IV	158—170°	17	40	etwas dunkler als III
V	153—160°	2	14	klar, gelblich
VI	160—180°	1.4	15	anfangs klar, dann trübe.

Der Rückstand war harzartig, dunkelbraun.

Da es nicht gelang, durch wiederholtes Fractioniren zu einheitlichen Körpern zu gelangen, wurde versucht, auf chemischem Wege eine Charakterisirung des Hauptbestandtheiles des Oeles, der zweifellos in den Fractionen II, III und IV enthalten war, zu ermöglichen. Das wurde erreicht durch Darstellung eines Bromderivates.

Die Fraction I bestand zum grössten Theil aus Pinen, das durch das optische Drehungsvermögen und die Darstellung des bei 105° schmelzenden Nitrosochlorids identificirt wurde.

10 g der Fraction III wurden in 25 g Eisessig gelöst und unter Eiskühlung so lange mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt, bis ein reichlicher Bromüberschuss vorhanden war. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt und das überschüssige Brom mit schwefeliger Säure entfernt. Die sich alsbald abscheidenden Krystalle stellten nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ein weisses, krystallinisches Pulver dar, vom Schmp. 130°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

0.2156 g Sbst.: 0.2016 g CO_2 , 0.0369 g H_2O . — 0.2031 g Sbst.: 0.1932 g CO_2 , 0.0374 g H_2O . — 0.1560 g Sbst.: 0.2295 g AgBr.

$C_{11}H_{10}O_3Br_4$. Ber. C 25.88, H 1.93, Br 62.7.
Gef. » 25.50, 25.90, » 1.92, 2.06, » 62.6.

Eine Methoxylbestimmung bewies, dass der Körper nur eine Methoxylgruppe enthält:

0.1907 g Sbst.: 0.0846 g AgJ.

$C_{10}H_7(OCH_3)O_2Br_4$. Ber. (OCH_3) 6.08. Gef. (OCH_3) 5.86.

Die Zusammensetzung dieses Bromderivates, sein Verhalten und sein Schmelzpunkt zeigten völlige Uebereinstimmung mit dem Dibrommyristindibromid (vergl. die voranstehende III. Mittheilung über die Phenoläther). Wurde dieses aus dem Myristicin des Macisöles erhaltene Bromderivat mit demjenigen aus dem Petersilienöl gemischt, so zeigte sich keine Schmelzpunktsdepression.

Um weitere Beweise für das Vorkommen von Myristicin im Petersilienöl zu erhalten, wurden 4 g der Fraction III mit 10 g Kalilauge und 25 g Alkohol 24 Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser versetzt und der Alkohol verjagt. Beim Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Nach dem Umkrystallisiren zeigte der Körper den Schmelzpunkt des Isomyristicins (44—45°). Auch die Schmelzpunktbestimmung einer Mischprobe dieses und des aus Macisöl erhaltenen Isomyristicins bestätigte die völlige Identität beider Körper.

0.1323 g Subst.: 0.3321 g CO₂, 0.0746 g H₂O.

C₆H₂(C₃H₅)(OCH₃)(O₂CH₂). Ber. C 68.71, H 6.38.

Gef. • 68.46, » 6.47.

Es kann daher keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das französische Petersilienöl zum grossen Theil aus Myristicin besteht. Diese Feststellung erklärt nunmehr auch den Befund Bignami's und Testoni's¹⁾, welche bei der Oxydation einer Fraction eines Petersilienöles Myristicinsäure erhielten. Die genannten Forscher sprachen schon damals die Vermuthung aus, dass das von ihnen untersuchte Petersilienöl (wahrscheinlich französischer Provenienz) zu 50 pCt. aus einem Körper C₆H₂(C₃H₅)(OCH₃)(O₂CH₂) bestehe. Sie haben Recht gehabt, aber es war ihnen unbekannt, dass dieser Körper mit dem Myristicin identisch ist, da für das Letztere eine unzutreffende Formulierung in der Literatur angegeben ist.

Meine weiteren Bemühungen gingen nun dahin, auch noch Apiol in den höheren Fractionen des mir vorliegenden französischen Petersilienöles nachzuweisen. Es gelang mir.

Aus Fraction V konnte kein einheitlicher Körper isolirt werden, wohl aber aus Fraction VI.

Wurde diese Fraction auf — 18° abgekühlt und mit einem Kryställchen Apiol geimpft, so erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfloss. Die

¹⁾ Gaz. chim. Ital. 30, I, 240 [1900] durch Chem. Centralbl. 71, I, 975 [1900].

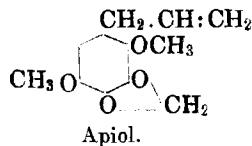
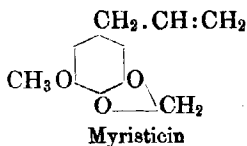
Flüssigkeit wurde abermals abgekühlt, und die ausgeschiedenen Krystalle wurden bei sehr niedriger Temperatur abgesaugt. Nach dem Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol schmolzen sie bei 30° und zeigten volle Identität mit Apiol.

0.1816 g Subst.: 0.4332 g CO_2 , 0.0998 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 64.82, H 6.36.

Gef. » 65.05, » 6.11.

Das französische Petersilienöl besteht daher aus grossen Mengen Myristicin und kleinen Mengen Apiol, während deutsches Petersilienöl grosse Mengen des Letzteren enthält. Das Apiol unterscheidet sich, wie nunmehr feststeht, von dem Myristicin durch das Mehr einer Methoxylgruppe:



Es wird von Interesse sein nachzuforschen, worauf die Unfähigkeit der französischen Petersilie beruht, noch eine zweite Methoxylgruppe in das Molekül des Myristicins einzufügen, denn dass dieses das primäre Product ist, dürfte wohl keinem Zweifel unterliegen. Dass auch in der französischen Petersilie, deren Früchte zur Gewinnung des betreffenden Oeles benutzt wurden, ganz sicher echte »Petersiliensamen« vorliegen, hat Hr. Prof. Gilg bestätigen können. Genannter spricht sich über die ihm unterbreiteten deutschen und französischen Petersilienfrüchte, wie folgt, aus:

»Die französischen Früchte besitzen genau denselben anatomischen Bau wie die deutschen. Nach meiner eingehenden Untersuchung giebt es thatsächlich keine anderen Unterschiede zwischen den beiden Sämereien, als dass die deutschen Früchtchen bedeutend kleiner sind als die französischen, dass jene grünlich sind, während diese einen mehr gelben Ton aufweisen (dies kommt vielleicht daher, dass die deutsche Saat diesjährig, während die französische älter ist). Unter dem Mikroskop zeigen die deutschen Exemplare eine schmalere Fruchtschicht mit sehr starken Stereombündeln, während die Fruchtschicht der französischen Saat dicker erscheint und die mechanischen Elemente etwas schwächer sind. Offenbar liegen hier Früchte zweier nur sehr wenig von einander verschiedener Formen der Art »*Petroselinum sativum*« vor.«

Um festzustellen, ob vielleicht verschiedene Culturbedingungen oder klimatische Einflüsse auf die Petersilienfrüchte derartig einwirken, dass in dem einen Fall Myristicin, in dem anderen ApioI vor-

wiegend gebildet wird, oder ob die verschiedenen Reifezustände der Früchte an dem verschiedenen chemischen Ergebniss betheilt sind, sollen Culturversuche dienen, die ich auf dem zum Pharmaceutischen Institut gehörigen Grundstück eingeleitet habe. Es wurde sowohl deutsche, wie französische und englische Petersiliensaat unter gewissen Bedingungen ausgesät. Ich hoffe, später über den Ausfall dieser Versuche berichten zu können.

Bei Ausführung der vorliegenden Arbeit bin ich in dankenswerther Weise von Hrn. Schönewald unterstützt worden.

580. Ernst Erdmann: Erzeugung hoher Vacua für die chemische Destillation.

[Mittheilung a. d. Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a. S.]
(Eingegangen am 5. October 1903; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. A. Stock.)

Die Destillation unter vermindertem Druck ist ein wichtiges Mittel zur Isolirung und Reinigung hochsiedender Verbindungen, und die Wasserstrahlpumpe ist namentlich für den organisch arbeitenden Chemiker einer der unentbehrlichsten Apparate. Indessen kann man mit dieser handlichsten und einfachsten aller Luftpumpen kein höheres Vacuum erzielen als im Sommer etwa 15 mm und im Winter, wenn das Leitungswasser kalt ist, 8 mm. Diese Grenze der Wirksamkeit der Wasserstrahlpumpe ist zum Theil durch die Wasserdampfension bedingt, zum Theil auch wohl durch die im Wasser gelöste Luft.

Nicht selten sind die Fälle, in denen zur Vermeidung von Zersetzungen oder um überhaupt eine Destillation zu ermöglichen, ein niedrigerer Druck als 8—15 mm gebraucht wird. Mehr und mehr macht sich für wissenschaftliche Arbeiten das Bedürfniss geltend, auf möglichst leichte und bequeme Weise hohe Vacua zu erzeugen, und dieses Bedürfniss wird sich auch für die chemische und physikalische Industrie immer mehr herausstellen.

Die Anwendung der Quecksilberluftpumpe ist aber für chemische Zwecke aus bekannten Gründen wenig geeignet. So schön auch die wissenschaftlichen Resultate sind, welche F. Krafft¹⁾ beim Arbeiten mit der Babo'schen Quecksilberpumpe erzielt hat, so bleibt sie doch ein langsam arbeitender, zerbrechlicher Apparat, welcher bei chemischen Destillationen durch eindringende Dämpfe leicht verunreinigt wird. Der praktische Chemiker arbeitet nicht gerne mit ihr.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2583 [1895]; 29, 1316, 2240 [1896]; 32, 1623 [1899]; 36, 1690 [1903].