

90. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Zusammensetzung des Ayapana-öls [*Eupatorium triplinerve* Vahl bezw. *E. Ayapana* Vent.]).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Februar 1908.)

Eupatorium triplinerve Vahl gehört zu den Kompositen und ist im äquatorialen Amerika einheimisch, findet sich in anderen tropischen Gebieten verwildert und wird in Ostindien als Tee-pflanze angebaut. Über das ätherische Öl dieser Komposite finden wir Angaben im Geschäftsbericht der Firma Schimmel & Co. vom April 1907; das Rohöl zeigte: $d_{15} = 0.9808$, $\alpha_D = + 3^\circ 10'$; über die weiteren Eigenschaften wird angegeben: »Bei der fraktionierten Destillation unter 3.5 mm Druck zeigte sich, daß das Öl, abgesehen von einem geringen, terpenartig riechenden Vorlauf und einem ebenso geringen Rückstand fast einheitlich siedete. Wir erhielten drei Fraktionen mit folgenden Eigenschaften:

- | | | | |
|-------------|--------|-----------------|-----------------------|
| 1. 40—140° | 5.6 % | d_{15} 0.9680 | α_D + 10° 40'. |
| 2. 104° | 51.8 % | d_{15} 0.9825 | α_D + 1° 35'. |
| 3. 104—105° | 28.0 % | d_{15} 0.9848 | α_D + 3° 5'. |

Rückstand 15.9 %.

Bei nochmaliger Destillation über metallischem Natrium wurde die Hauptmenge fast unverändert mit folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp. 237—238° (750 mm Druck), d_{15} 0.9891, α_D + 0° 40', mischbar in jedem Verhältnis mit 90-prozentigem Alkohol.« Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat konnten selbst bei Wasserbadtemperatur nur etwa 25 % des Öls oxydiert werden, während 75 % fast unverändert zurückblieben; bei dieser Oxydation ergab sich eine Säure, die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 93° schmolz; es wurde geschlossen, daß das Öl der Hauptsache nach aus einem einheitlichen Körper besteht. Weitere Angaben finden wir in der Literatur über die Zusammensetzung des Ayapanaöls nicht.

Die Firma Schimmel & Co. überließ mir in liebenswürdiger Weise die Untersuchung des Ayapanaöls, über deren Resultate im folgenden berichtet wird. Hr. Cand. Leysath wird in ausführlicher Weise an anderer Stelle besonders über die experimentellen Untersuchungen berichten.

Das zur Untersuchung kommende Öl zeigte: $d_{20} = 0.9622$, $n_D = 1.50882$, $\alpha_D = + 5^\circ 45'$ (100-mm-Rohr).

0.1032 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.0946 g H₂O.

Gef. C 78.59, H 10.25.

Das Rohöl wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

Fr. I. $\text{Sdp}_{12} = 55\text{--}116^\circ$, 8 %.

Fr. II. $\text{Sdp}_{12} = 116\text{--}119^\circ$, $d_{20} = 0.9659$, 80 %.

Rückstand $\text{Sdp}_{12} = 119\text{--}123^\circ$, 12 %.

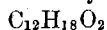
Fr. II wurde wiederholt über Kalium und Natrium destilliert und zeigte schließlich: $\text{Sdp}_{12} = 118^\circ$, $d_{20} = 0.9671$, $n_D = 1.51066$.

0.1066 g Sbst.: 0.3042 g CO_2 , 0.0978 g H_2O .

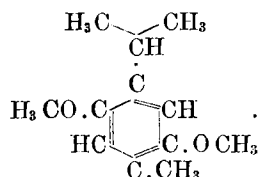
Gef. C 77.83, H 10.26.

Man erkennt hieraus, daß Fr. II nach wiederholtem Destillieren über Natrium sich in der Analyse wenig unterscheidet von dem Rohöl. Hierdurch wird der Eindruck hervorgerufen, als ob man es in dieser konstant siedenden Fraktion mit einem einheitlichen Körper zu tun habe, und als ob dieser alsdann den Hauptbestandteil des Rohöls ausmache. Jedoch zeigte sich alsbald, daß in dieser konstant siedenden Fraktion kein einheitlicher Körper vorliegt, sondern daß neben einem sauerstoffhaltigen Hauptbestandteil ein Kohlenwasserstoff, und zwar wahrscheinlich ein Sesquiterpen, vorliegt.

Dimethyläther des Thymohydrochinons



als Hauptbestandteil des Ayapanaöls,



Zur Trennung und Isolierung des Hauptbestandteils des Ayapanaöls, der in obiger Fr. II enthalten ist, wurden verschiedene Versuche angestellt, bis sich schließlich folgendes Verfahren als das beste erwies: 50 g der Hauptfraktion, die, über Natrium destilliert, schließlich den $\text{Sdp}_{12} = 118^\circ$ zeigte, wurden mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung in der Kälte oxydiert, bis die rote Farbe stehen blieb. Durch das Ganze wurde alsdann Wasserdampf geleitet und auf diese Weise der unangegriffene Bestandteil mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Äther abgesiedet und der Rückstand im Vakuum destilliert unter Hinzufügen von etwas met. Natrium: $\text{Sdp}_{12} = 118^\circ$, $d_{20} = 0.9913$, $n_D = 1.51339$, $\alpha_D = \mp 0$, Mol.-Ref. gef. 58.88, ber. für Dimethyläther $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ $\bar{2}$ 57.42.

0.1391 g Sbst.: 0.3782 g CO_2 , 0.1170 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 74.23, H 9.28.

Gef. » 74.15, » 9.35.

Aus diesen physikalischen Daten und aus der Analyse ergibt sich, daß der von Permanganat in der Kälte nicht angegriffene Anteil gegenüber der ursprünglichen Hauptfraktion ein höheres Volumgewicht, einen höheren Brechungsexponenten zeigt, vollkommen inaktiv ist und einen geringeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt aufweist.

Aus diesem Befunde ist zu schließen, daß dem sauerstoffhaltigen Hauptbestandteil $C_{12}H_{18}O_2$ in der Hauptfraktion ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich ein Sesquiterpen, beigemischt ist, das optisch aktiv ist, denselben Siedepunkt zeigt wie $C_{12}H_{18}O_2$, ein niedrigeres Volumgewicht hat und durch Kaliumpermanganat in der Kälte angegriffen wird.

Da der Hauptbestandteil $C_{12}H_{18}O_2$ gegen Kaliumpermanganat auch bei Wasserbadtemperatur beständig ist, konnte nicht erhofft werden, durch Aboxydation leicht zu einer bekannten Verbindung zu kommen. Das Verhalten gegen metallisches Natrium zeigte, daß eine ätherartige Verbindung wahrscheinlich vorlag, ferner deutete der Wasserstoffgehalt an, daß ein Benzolderivat vorhanden sei, kurzum das ganze Verhalten schien mir für einen Äther eines zweiwertigen Phenols zu sprechen. Aus diesem Grunde wurde diese Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ in die Muttersubstanz, das zugehörige Phenol, überzuführen versucht.

Thymohydrochinon, $C_{10}H_{14}O_2$, und Monomethyläther, $C_{11}H_{16}O_2$. 8 g der Verbindung $C_{12}H_{18}O_2$ wurden mit 15 ccm konzentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor in der Bombe auf ca. 90° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und mit Natriumthiosulfat behandelt. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren ein Reaktionsprodukt, das im Vakuum übergesiedet wurde, wobei zwei Fraktionen erhalten wurden.

Fr. I. $Sdp_{12} = 117-130^\circ$, $d_{20} = 1.0111$, $n_D = 1.5188$.

Fr. II. $Sdp_{12} = 150-160^\circ$, erstarrte vollständig.

Fr. I. 0.1738 g Sbst.: 0.4695 g CO_2 , 0.1392 g H_2O .

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.88.

Gef. » 73.68, » 8.96.

Behandelt man diesen flüssigen Bestandteil von neuem mit Jodwasserstoff und Phosphor in der Bombe, so gelingt es schließlich, nur das hochsiedende Produkt vom $Sdp_{12} = 150-160^\circ$ zu erhalten, das allmählich vollkommen fest wurde. Hieraus ist zu schließen, daß in Fr. I $C_{11}H_{16}O_2$ ein Zwischenprodukt vorliegt zwischen dem Ausgangsmaterial $C_{12}H_{18}O_2$ und dem festen Endprodukt; es stellt einen Monomethyläther des Hydrothymochinons bzw. ein Gemenge beider möglichen Monomethyläther dar.

Fr. II. Die hochsiedenden Anteile, welche allmählich vollständig erstarrten, wurden auf Tonteller abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 143° .

0.1204 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.0894 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 71.92, » 8.36.

Schon diese Analyse und der Schmelzpunkt deuten darauf hin, daß wahrscheinlich Hydrothymochinon, C₁₀H₁₄O₂, für das der Schmp. 143° angegeben wird, vorliegt.

Thymochinon, C₁₀H₁₂O₂. Zur weiteren Aufklärung wurde jedoch dieses zweiwertige Phenol oxydiert. Gleiche Gewichtsmengen dieses Phenols werden in warmer wäßriger Lösung mit gewöhnlichem Chinon behandelt, wobei sich ein fester Körper in gelben Krystallen abschied. Letzterer wurde isoliert, umkrystallisiert und analysiert. Schmp. 48°.

0.0944 g Sbst.: 0.2514 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂. Ber. C 73.17, H 7.32.

Gef. » 72.63, » 7.28.

Das Monoxim, aus diesem Chinon dargestellt, schmilzt bei 160—161°; hiernach ist das vorliegende Chinon vom Schmp. 48° hinreichend als Thymochinon, C₁₀H₁₂O₂, charakterisiert, ebenso andererseits das zweiwertige Phenol C₁₀H₁₄O₂ vom Schmp. 143° als Hydrothymochinon. Hieraus folgt aber fernerhin, daß in dem ursprünglichen, ätherartigen Hauptbestandteil C₁₂H₁₈O₂ nur der Dimethyläther des Hydrothymochinons vorliegen kann.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate: 1. Aus dem Ayapanaöl läßt sich durch fraktionierte Destillation eine Hauptfraktion vom Sdp₁₂. = 118° gewinnen, die durch Destillation über metallischem Natrium ihren Siedepunkt nicht verändert.

2. Diese Hauptfraktion enthält neben einem Kohlenwasserstoff (wahrscheinlich Sesquiterpen) einen sauerstoffhaltigen Hauptbestandteil C₁₂H₁₈O₂ vom Sdp₁₂. = 118°.

3. Dieser Bestandteil C₁₂H₁₈O₂ findet sich im Ayapanaöl zu ca. 75—80 % und ist der Dimethyläther des Hydrothymochinons; dieser Dimethyläther wurde bisher nur im Arnica wurzelöl aufgefunden (vgl. Semmler, Die ätherischen Öle, Bd. IV, S. 94).

4. Im Ayapanaöl ist hiernach mit Sicherheit bisher nur der Dimethyläther des Hydrothymochinons nachgewiesen, daneben dürften sich im Vorlauf ein Terpen und gleichsiedend mit dem Dimethyläther ein Sesquiterpen finden.

Berlin, Anfang Februar 1908.