

300. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle. (Über das Elemicin, einen hochsiedenden Bestandteil des Elemiöls, und über Ersetzung von Alkyloxygruppen am Benzolkern durch Wasserstoff.)

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

(Eingeg. am 9. Mai 1908; vorgetr. in der Sitzung vom 11. Mai vom Verf.)

I. Über Elemicin.

Mit dem Namen Elemiharz bezeichnet man eine außerordentlich große Anzahl von Harzen, die bereits seit langer Zeit im Gebrauch sind. Teilweise zeichnen sich diese Harze dadurch aus, daß aus ihnen mit großer Leichtigkeit krystallisierte Bestandteile (z. B. Amyrin) gewonnen werden. Aus diesem Grunde kann man die Elemiharze einteilen in Elemisorten mit krystallinischen Bestandteilen und in Elemisorten, die unter dem Mikroskop amorph erscheinen¹⁾. Zu der ersten Klasse von Elemiharzen gehört das wichtigste Elemiharz, das Manila-Elemi; die botanische Abstammung der Mutterpflanze war lange Zeit zweifelhaft, man nimmt heute im allgemeinen an, daß das Manila-Elemi von *Canarium commune* L. geliefert wird. Durch Wasserdampfdestillation läßt sich aus dem Manila-Elemi bis zu 30 % ätherisches Öl gewinnen. Je nach der Vollständigkeit der Wasserdampfdestillation schwankt natürlich das Volumgewicht²⁾; letzteres wird angegeben zu 0.87—0.91, Flückiger³⁾ beobachtete 0.860. Das höhere Volumgewicht wird hervorgerufen durch die hochsiedenden, mit Wasserdampf schwerer flüchtigen Bestandteile des Harzes.

Die Zusammensetzung des ätherischen Öls des Elemiharzes schwankt demnach in etwas je nach der mehr oder weniger vollständigen Wasserdampfdestillation. Der Hauptsache nach besteht es aus Kohlenwasserstoffen, die zu den Terpenen gehören, und zwar konnte Wallach *d*-Phellandren nachweisen in den unter 175° siedenden Anteilen des Öls. In geringerer Menge findet sich in den über 175° siedenden Anteilen Dipenten (*i*-Limonen). Über die sonstigen physikalischen Konstanten des Elemiöls ist zu erwähnen, daß es wegen des Gehalts an *d*-Phellandren rechtsdrehend ist; es ist daher zweifelhaft, ob das von Deville⁴⁾ untersuchte linksdrehende

¹⁾ Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1906.

²⁾ Vergl. auch Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle. Leipzig 1899, 633.

³⁾ Pharmakognosie, 3. Aufl., S. 86.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **246**, 233 [1888]; **252**, 102 [1889].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **71**, 353 [1849].

Elemiöl von einem Manila-Elemi stammt. Der Siedepunkt liegt wegen des großen Gehalts an *d*-Phellandren hauptsächlich unter 200°; jedoch finden sich auch Anteile im Elemiöl, die über 200° sieden und der Hauptmenge nach sauerstoffhaltig sind, aber es treten quantitativ diese hochsiedenden Anteile dem Phellandren gegenüber zurück. Wallach (l. c.) fand für ein Elemiöl: $d_{20} = 0.900$, $n_D = 1.48592$, und sagt:

»Außer Phellandren und Dipenten sind im Elemiöl große Mengen höher siedender Anteile vorhanden und zwar neben Polyterpenen augenscheinlich sauerstoffhaltige Produkte. Diese höher siedenden Anteile spalten nämlich beim Destillieren für sich und namentlich mit Kaliumdisulfat reichlich Wasser ab. Außerdem wurde bei der Rektifikation des Öls wiederholt das Auftreten von zarten Krystallnadeln beobachtet. Man wird kaum fehlgehen, wenn man eine Beziehung dieser einstweilen nicht näher untersuchten Körper zu dem neuerdings von Vesterberg (diese Berichte 20, 1242 [1887]) näher studierten Amyrin annimmt.«

Weiterhin finden wir über die hochsiedenden, spezifisch schweren Anteile des Elemiöls im Geschäftsbericht der Firma Schimmel & Co. in Leipzig, Oktober 1896, Seite 95, die Stelle:

»Bei der Darstellung eines größeren Postens Elemiöl wurde zum ersten Male ein Ölanteil wahrgenommen, der schwerer als Wasser war. Getrennt angefangen, wurde er der Destillation im Vakuum unterworfen, wo er bei 10 mm Druck zwischen 153° und 163° überging. Bei weitem die Hauptmenge wurde von 160—161° aufgefangen. Diese Fraktion siedete bei gewöhnlichem Luftdruck bei 279—280°, verhielt sich gegen polarisiertes Licht inaktiv und besaß ein spez. Gewicht von 1.043 bei 15°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde aus der Fraktion eine bei 170° schmelzende Säure erhalten, deren ziemlich lichtbeständiges, durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser gereinigtes Silbersalz analysiert wurde: 0.2508 g Silbersalz gab 0.0742 g Silber = 29.58 %.«

Die nächste Notiz findet sich im Geschäftsbericht, April 1907, Seite 30, woselbst die Angaben teilweise ergänzt werden:

» $d_{15} = 1.025$, $\alpha_D = +2^{\circ}15'$, löslich in 1.5 Vol. 70-prozentigem Alkohol, V. Z. 2.8, V. Z. nach der Acetylierung 81.4. Bei der Fraktionierung zeigte sich jedoch, daß die Fraktion noch unterhalb 100° (5 mm Druck) siedende Bestandteile enthielt, die mit Rücksicht auf ihre hohe Acetylierungszahl wahrscheinlich aus Alkoholen bestanden.« »In Übereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen fanden wir in den hochsiedenden Anteilen eine bei 129—130° (4 mm Druck) destillierende Fraktion vom spez. Gew. 1.0467 und der optischen Drehung $+0^{\circ}51'$. Obwohl konstant bei 277—278° (gewöhnlicher Druck) siedend, erwies sie sich im Laufe der Untersuchung doch als ein Gemenge mehrerer Körper. Mit starker Ameisensäure wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Menge aber zu einer vollständigen Befreiung von noch beigemengten sauerstoffhaltigen Bestandteilen nicht ausreichte. Die Fraktion vom Sdp. 277—278° lieferte bei der Oxydation mit 2-prozentiger Permanganatlösung eine aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisierende

Säure vom Schmp. 167.5—169°. »Ihr Silbersalz kann aus Wasser umkristallisiert werden und schmilzt bei 192—193°. Die Analyse des Salzes und der Säure deutet auf die Formel $C_{12}H_{16}O_6$ hin.«

Weitere Angaben über die hochsiedenden Anteile des Elemiöls, die sich durch hohes Volumgewicht auszeichnen, finden wir in der Literatur nicht. Durch das Entgegenkommen der HHrn. Schimmel & Co. wurden mir diese hochsiedenden Anteile des Elemiöls, die wissenschaftlich von größtem Interesse sind, zur Verfügung gestellt. Die Untersuchung dieser Anteile hat zu folgenden Resultaten geführt.

Rohöl. Die zur Untersuchung übersandten hochsiedenden, spezifisch schweren Anteile zeigten: $d_{20} = 1.031$, $n_D = 1.51880$, Pol. $+1^\circ$ (100-mm-Rohr).

0.0798 g Sbst.: 0.2115 g CO_2 , 0.0657 g H_2O .

C 72.28, H 9.15.

Wenn auch zweifellos in dieser Fraktion ein Gemenge vorlag, so läßt sich doch aus der Analyse entnehmen, daß als Hauptbestandteil ein Abkömmling der Benzolreihe vorliegt. Als weiteren Bestandteil kann man vielleicht einen Sesquiterpenalkohol annehmen, da bei der Behandlung mit Kaliumbisulfat bzw. konzentrierter Ameisensäure Wasser abgespalten wird und in dem Reaktionsprodukt ein Sesquiterpen vorzuliegen scheint. In Folgendem soll zunächst von Mitteilungen über den ev. Sesquiterpenalkohol Abstand genommen werden und nur von dem Hauptbestandteil, dem stark sauerstoffhaltigen Benzolderivat die Rede sein. Zur Trennung dieser beiden Bestandteile wurde versucht, die Rohfraktion über metallischem Natrium zu destillieren. Hierbei stellte es sich heraus, daß zwar eine Einwirkung stattfand, daß jedoch eine vollständige Abtrennung des Hauptbestandteils, den ich »Elemicin« nennen will, bisher nicht glückte. Nach zweimaliger Destillation von 32 g Rohöl über Natrium und Kalium wurden 17 g Substanz zurück erhalten, die ihrerseits im Vakuum fraktioniert wurde.

Fraktion I (Vorlauf): $Sdp_{10} = 120—150^\circ$.

Fraktion II: $Sdp_{10} = 150—156^\circ$ (hauptsächlich $154—155^\circ$).

Letztere Fraktion zeigte: $d_{20} = 1.036$, $n_D = 1.54193$, Pol. -1° (100-mm-Rohr).

0.0876 g Sbst.: 0.2306 g CO_2 , 0.0681 g H_2O .

C 71.79, H 8.64.

Aus dieser Analyse ergibt sich, daß sowohl Kohlenstoff-, als auch Wasserstoffgehalt abgenommen haben. Aber wir erkennen, daß es schwer ist, durch die Behandlung mit Natrium eine Trennung der Bestandteile vorzunehmen.

Reduktion des über Natrium destillierten Elemiöls.

Es muß vorausgeschickt werden, daß bei den folgenden Reaktionen ein über Natrium destilliertes Rohöl Verwendung fand; es ist im Auge zu behalten, daß diese Behandlung event. eine Veränderung hervorgerufen hat, daß z. B. eine Allylgruppe in eine Propenylgruppe umgelagert wurde.

10 g über Natrium destilliertes, hochsiedendes Elemiöl wurde mit 15 g Natrium und absolutem Alkohol in der üblichen Weise reduziert. Hierbei resultierte ein Rohöl; $Sdp_{10} = 125-126^\circ$, $d_{20} = 0.9855$; $n_D = 1.50974$, Pol. $-1^\circ 30'$. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Produkt über Natrium destilliert und zeigte nunmehr: $Sdp_{10} = 125.5^\circ$, $d_{20} = 0.994$, $n_D = 1.51200$, Pol. $\pm 0^\circ$.

0.0787 g Sbst.: 0.2132 g CO_2 , 0.0664 g H_2O .

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.23, H 9.28.

$C_{12}H_{20}O_2$. » » 75.00, » 9.61.

Gef. » 73.88, » 9.37.

Aus dieser Analyse ergibt sich, daß der Siedepunkt, das Volumgewicht und der Brechungsexponent z. T. ganz bedeutend abgenommen haben, daß die Substanz vollständig inaktiv ist, daß fernerhin eine Zunahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts stattgefunden hat, daß mit anderen Worten Sauerstoff ausgetreten sein muß, also eine Reduktion stattgefunden hat. Der glatte Siedepunkt dürfte dafür sprechen, daß nunmehr ein einheitliches Produkt vorliegt. Da sich dieses Reduktionsprodukt weiterhin unverändert über Natrium destillieren läßt, so muß gefolgert werden, daß eine ätherartige Verbindung der Benzolreihe vorliegt, daß also auch der Hauptbestandteil des hochsiedenden Elemiöls ebenfalls einen Alkyläther der Benzolreihe darstellt.

Aber sowohl die Destillation des Rohöls über Natrium, als auch die eben erwähnte Reduktion lassen uns nicht klar erkennen, wieviel Sauerstoffatome vorhanden sind, welche Seitenkette vorliegt usw.; aus diesem Grunde wurde eine

Oxydation des über Natrium destillierten Elemiöls mit Kaliumpermanganat ausgeführt.

Säure $C_{10}H_{12}O_5$ (Trimethyl-gallussäure).

10 g über Natrium destilliertes Öl wurden mit ca. 30 g $KMnO_4$ in Acetonlösung bis zum Stehenbleiben der Färbung oxydiert; alsdann wurde mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand vom Manganschlamm abgesaugt, das wäßrige Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterläßt eine Säure, die sofort erstarrt.

Schmp. 169° (aus verd. Alkohol), $Sdp_{10} = 225-227^\circ$.

0.1147 g Sbst.: 0.2370 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₅. Ber. C 56.60, H 5.66.

Gef. » 56.35, » 5.64.

Titration der Säure: 0.1850 g Sbst. verbrauchten $\frac{1}{10}$ -KOH 8.675 ccm, während C₁₀H₁₂O₅ 8.73 verlangt. Die Säure ist außerordentlich beständig, so daß sie weder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, noch beim Kochen mit Salzsäure wesentlich verändert wird.

Das Silbersalz der Säure, C₁₀H₁₁O₅Ag, zersetzt sich bei 233°.

Der Ester der Säure, C₁₁H₁₄O₅, wurde über das Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt und zeigt: Sdp₁₀. = 166—167°, Schmp. 84°.

0.0961 g Sbst.: 0.2054 g CO₂, 0.0552 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.41, H 6.20.

Gef. » 58.29, » 6.38.

Es sei vorausgeschickt, daß der Schmelzpunkt der Trimethylgallussäure zu 169° angegeben wird und der Schmelzpunkt des Methylesters letzterer Säure zu 84°. Um jedoch einen weiteren Einblick in die Säure C₁₀H₁₂O₅ zu gewinnen, wurde sie der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen, da sich ja herausgestellt hatte, daß auch das Rohöl bei dieser Behandlung sauerstoffärmer wurde.

m-Methoxy-benzoesäure, C₈H₈O₃, (entstanden durch Reduktion der Säure C₁₀H₁₂O₅ mit Natrium und Alkohol).

8 g Säure C₁₀H₁₂O₅ wurden mit 15 g Natrium und Alkohol reduziert und nach beendigter Reduktion der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Beim Ansäuern der zurückbleibenden wäßrigen Lösung fiel eine Säure aus, die mit Äther aufgenommen wurde; nach dem Abdestillieren des letzteren hinterbleibt eine Säure von folgenden Eigenschaften: Schmp. 105°, Sdp. = 170—172°.

0.1037 g Sbst.: 0.2395 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₈H₈O₃. Ber. C 63.16, H 5.26.

Gef. » 62.99, » 5.44.

Titration der Säure C₈H₈O₃: 0.1650g verbrauchten 10.65 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, während 10.85 ccm für C₈H₈O₃ verlangt werden.

Ester der Säure, C₉H₁₀O₃, über das Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt, zeigt: Sdp₁₀. = 121—124°, d₂₀ = 1.131, n_D = 1.52236, Mol.-Refr. gef. 44.73, ber. für Ester C₉H₁₀O₃ = 43.72.

0.0881 g Sbst.: 0.2084 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 65.06, H 6.02.

Gef. » 64.51, » 6.45.

In der Literatur wird der Schmelzpunkt der *m*-Methoxybenzoesäure, C₈H₈O₃, zu 105° angegeben.

m-Oxy-benzoesäure, $C_7H_6O_3$, (dargestellt aus Säure $C_8H_8O_3$).

Um die Natur der Säure $C_7H_6O_3$ bezw. des dritten Sauerstoffatoms aufzuklären, habe ich sie mit Jodwasserstoff behandelt, wobei Methyljodid abgespalten wurde. Schon hieraus folgt, daß eine Methyläthersäure vorliegt. Um die zugehörige Oxybenzoesäure zu gewinnen, verfuhr ich folgendermaßen: 10 g Säure wurden mit überschüssiger Eisessig-Bromwasserstoffsäure¹⁾ 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach der Entfernung des Äthers hinterbleibt die Säure, die sofort erstarrt und zur Reindarstellung mehrfach umkrystallisiert wurde. Schmp. 200°.

0.1363 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.0570 g H_2O .

$C_7H_6O_3$. Ber. C 60.87, H 4.35.

Gef. » 60.99, » 4.65.

Ester der Säure, $C_8H_8O_3$, wurde dargestellt, indem eben erwähnte Säure $C_7H_6O_3$ in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt wurde, und zeigte: Sdp₁₀. = 159—161°, Schmp. 68—69°.

0.1152 g Sbst.: 0.2658 g CO_2 , 0.0550 g H_2O .

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.16, H 5.26.

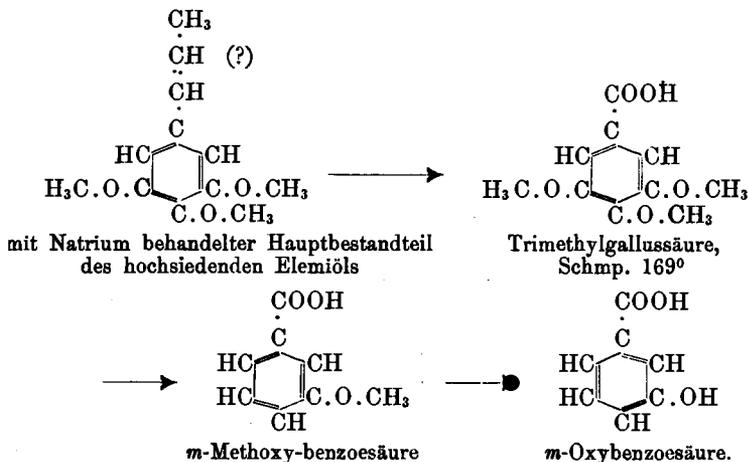
Gef. » 62.93, » 5.30.

In der Literatur wird der Schmelzpunkt des Methylesters der *m*-Oxybenzoesäure zu 68—69° und der Schmp. der *m*-Oxybenzoesäure selbst zu 200° angegeben.

Nach diesen ausführlichen Untersuchungen unterliegt es keinem Zweifel, daß in dem Oxydationsprodukt des hochsiedenden Elemiöls in der Tat der Trimethyläther der Gallussäure vorliegt. Es sei zunächst hervorgehoben, daß diese Säure sowohl aus dem Rohöl selbst, als auch aus dem mit Natrium behandelten Rohöl entsteht. Diese Untersuchung zeigt, daß in dem Hauptbestandteil des hochsiedenden Elemiöls ein Abkömmling der Trimethylgallussäure vorliegt; unentschieden ist die Natur der Seitenkette, welche die Carboxylgruppe bei der Oxydation liefert. Es hat den Anschein, als ob die Allylgruppe ursprünglich vorliegt, die bei der Behandlung mit Natrium in die Propenylgruppe übergeht. Für eine Allylgruppe spricht ev. die von Schimmel u. Co. erhaltene, oben erwähnte Säure $C_{12}H_{16}O_6$, deren Schmp. zu 167.5—169° angegeben wird. Jedoch ist die Natur dieser Seitenkette nicht aufgeklärt — es kann event. auch eine Seitenkette

¹⁾ Vergl. über diese Methode Störmer, diese Berichte 41, 341 [1908].

mit höherem Kohlenstoffgehalt vorliegen ---; nur zum besseren Verständnis seien folgende Übergänge angeführt:



Die Aufklärung der Konstitution der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ gelang erst durch diese Methode der Reduktion, nachdem die übrigen Versuche fehlgeschlagen waren. Auffallend blieb nunmehr die Reduzierbarkeit der Trimethylgallussäure durch Natrium und Alkohol, da eine derartige Reduktion bisher niemals beobachtet wurde. Zu diesem Zweck mußte natürlich die Trimethylgallussäure selbst der gleichen Operation unterworfen werden.

II. Ersetzung von Methoxylgruppen am Benzolkern durch Wasserstoff.

a) Reduktion der Trimethoxy-benzoesäure zu *m*-Methoxybenzoesäure mit Natrium und Alkohol.

Zur Darstellung der Trimethylgallussäure wurden 20 g Gallussäure mit 130 g Dimethylsulfat, 90 g Wasser und 100 ccm konzentrierter Natronlauge gemischt und stark geschüttelt. Nach dem Vernichten des überschüssigen Dimethylsulfats durch Erhitzen auf 100° wurde alkalisch ausgeäthert. Dieser Äther hinterlies nach dem Verdunsten den Methyl ester der Trimethylgallussäure vom Schmp. $83-84^\circ$; beim Verseifen dieses Esters wurde die Trimethylgallussäure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ vom Schmp. 169° erhalten. Weitere Mengen dieser Säure lassen sich aus obiger alkalischer Lösung erhalten, nachdem angesäuert worden war.

Die auf diese Weise dargestellte Trimethylgallussäure vom Schmp. 169° wurde in analoger Weise reduziert mit Natrium und Alkohol wie die durch Oxydation des Elemiöls entstandene Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Auch in diesem Falle ergab sich die *m*-Methoxybenzoesäure vom

Schmp. 105°, die, mit der gleichen Säure aus dem Elemiöl gemischt, ebenfalls glatt bei 105° schmolz.

0.1022 g Sbst.: 0.2336 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 63.16, H 5.26.

Gef. » 62.71, » 5.15.

Hieraus folgt, daß in der Tat Trimethylgallussäure durch Reduktion mit Natrium und Alkohol glatt zwei Methoxygruppen durch Wasserstoff ersetzen läßt, und zwar wird die in *p*- und eine in *m*-Stellung befindliche Methoxygruppe reduziert.

b) Weitere Reduktionsversuche mit Äthersäuren der Benzolreihe.

Nachdem die Reduktionsfähigkeit der Trimethylgallussäure mit Natrium und Alkohol erwiesen war, lag natürlich die Frage nahe, ob sich auch andere Äthersäuren reduzieren lassen. Es sei an dieser Stelle nur erwähnt, daß sich bisher nach gleicher Methode weder die Methylsalicylsäure, noch die Veratrumsäure, noch die Asaronsäure, noch die Myristicinsäure reduzieren ließen, sondern im großen und ganzen unverändert zurückerhalten wurden. Die Versuche mit weiteren Säuren werden fortgesetzt, um die Frage zu entscheiden, einmal welche Stellung die Methoxygruppen zur Carboxylgruppe einnehmen müssen, alsdann, welche Anhäufung der Methoxygruppen vorliegen muß.

Die Reduzierbarkeit des Hauptbestandteils des Elemiöls selbst zeigt aber, daß der Ersatz von OR durch Wasserstoff nicht nur auf Säuren beschränkt ist, allerdings scheint hier nur eine Methoxygruppe eliminiert zu werden; jedoch sollen auch hierüber erst weitere Versuche entscheiden.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate. 1. Der Hauptbestandteil des schweren hochsiedenden Elemiöls liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Trimethylgallussäure und ist demnach event. stellungsisomer dem Asaron, wenn die Seitenkette, welche die Carboxylgruppe liefert, ebenfalls eine C₃H₅-Gruppe ist.

2. In der Trimethylgallussäure lassen sich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei Methoxygruppen durch Wasserstoff ersetzen, so daß die *m*-Methoxybenzoesäure resultiert; analoge Reduktionsversuche an anderen Methyläthersäuren haben bisher zu negativen Resultaten geführt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Berlin, Anfang Mai 1908.