

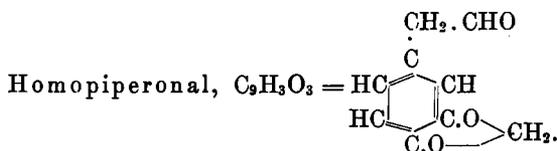
**465. F. W. Semmler und K. Bartelt: Zur Kenntnis der Bestandteile der ätherischen Öle (Homopiperonal und seine Derivate).**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität.]

(Eingegangen am 25. Juli 1908.)

Zur Unterscheidung derjenigen Bestandteile der ätherischen Öle, welche zur Benzolreihe gehören und in der Seitenkette eine Allyl- bzw. Propenylgruppe aufweisen, besitzen wir verschiedene Mittel: wir können nach Balbiano<sup>1)</sup> durch Behandlung mit Quecksilberacetat usw. zu verschiedenen Derivaten kommen, je nachdem die Allyl- oder Propenylgruppe vorliegt; hierbei wird jedoch das Molekül als solches zuweilen angegriffen, und es gelingt nicht immer, das Ausgangsmaterial leicht zu regenerieren; nach Semmler<sup>2)</sup> kann man durch Behandlung mit konzentrierter Ameisensäure Propenylderivate zerstören, während sich die Allylverbindungen beim Kochen mit konzentrierter Ameisensäure nur wenig verändern.

Oxydiert man hierher gehörige Propenylverbindungen, wie Anethol, Asaron, Isosafrol usw., mit Ozon, so erhält man die zugehörigen Aldehyde, also Anisaldehyd, Asaronaldehyd, Piperonal usw. Wir konnten nun feststellen, daß bei Oxydation der Bestandteile ätherischer Öle, die eine Allylgruppe aufweisen, wie Safrol, Eugenol usw., durch Ozon das Molekül ebenfalls an der doppelten Bindung angegriffen wird und die Oxydation unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln nicht weiter geht. Hiernach lassen sich also die korrespondierenden Homoverbindungen, wie Homopiperonal, Homovanillin usw., gewinnen; nebenher entstehen natürlich die zugehörigen Säuren.



Je 7 g Safrol werden in der gleichen Menge Benzol gelöst und mit ca. 3 g Wasser vermischt. Hierauf wird ein lebhafter Ozonstrom ca. 4 Stunden lang hindurchgeleitet; alsdann treibt man durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf, wobei Benzol und unangegriffenes Safrol übergehen. Der durch Zersetzung des Ozonids zurückbleibende Aldehyd wird unter Aussalzen ausgeäthert und im Vakuum destilliert; die gleichzeitig entstandene Säure wird dem Äther durch Soda entzogen.

<sup>1)</sup> Azione della soluzione aquosa di acetato mercurico, Rom 1905.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2185 [1908].

Eigenschaften des Homopiperonals:  $Sdp_{10} = 143-144^{\circ}$ ,  $d_{20} = 1.295$ ,  $n_D = 1.57117$ , Mol.-Ref. gef. 41.67, ber. für  $C_9H_9O_3$   $\bar{3}$  = 41.69. Der Aldehyd erstarrt alsbald und schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei  $69^{\circ}$  (Piperonal hat Schmp.  $37^{\circ}$ ).

Der Geruch des Aldehyds ist von jenem des Piperonals deutlich verschieden, aber jedenfalls angenehm.

Das Semicarbazon,  $C_9H_8O_2:N.NH.CO.NH_2$ , in der üblichen Weise dargestellt, schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei  $189^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt des Piperonal-semicarbazons liegt bei  $236-238^{\circ}$ .

Das Oxim,  $C_9H_8O_2:N.OH$ , zeigt den  $Sdp_{10} = 180-181^{\circ}$  und schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei  $124-125^{\circ}$ .

Das Homopiperonylsäurenitril wurde durch Kochen dieses Oxims mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid dargestellt und zeigt folgende Eigenschaften:  $Sdp_{10} = 153-156^{\circ}$ ,  $d_{20} = 1.231$ ,  $n_D = 1.53698$ . Aus diesem Nitril wurde durch Verseifen (1 g Nitril in 35 g 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge) übergeführt in die

Homopiperonylsäure,  $C_9H_8O_4$ .

0.0998 g Sbst.: 0.2202 g  $CO_2$ , 0.0420 g  $H_2O$ .

$C_9H_8O_4$ . Ber. C 60.00, H 4.44.

Gef. » 60.17, » 4.67.

Die Säure wurde aus Wasser umkrystallisiert und schmolz alsdann bei  $127^{\circ}$ .

Ein Teil des Nitrils wurde reduziert zum

Amin  $C_9H_{11}O_2N$ :  $Sdp_{10} = 146-148^{\circ}$ ,  $d_{20} = 1.225$ ,  $n_D = 1.5620$ .

Die ätherische Lösung diesesamins gab mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure ein sofort ausfallendes Pikrat, das bei  $160^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

Der Methylester der Homopiperonylsäure,  $C_{10}H_{10}O_4$ , wurde aus der letzteren in Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff gewonnen; diese Homopiperonylsäure war gleichzeitig neben dem Homopiperonal bei der Oxydation des Safrols mit Ozon entstanden. Der Methylester zeigte folgende Eigenschaften:  $Sdp_{10} = 153-155^{\circ}$ ,  $d_{20} = 1.246$ ,  $n_D = 1.534$ , Mol.-Ref. gef. 47.73, ber. für Ester  $C_{10}H_{10}O_4$   $\bar{3}$  = 47.98. Dieser Ester wurde zum

Homopiperonylalkohol,  $C_9H_{10}O_3$ , in absolutem Alkohol mit Natrium reduziert:  $Sdp_{10} = 156^{\circ}$ ,  $n_D = 1.54780$ .

0.1272 g Sbst.: 0.3046 g  $CO_2$ , 0.0748 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_3$ . Ber. C 65.06, N 6.03.

Gef. » 65.31, » 6.53.

Der Alkohol erinnert im Geruch an Ylang-Ylangöl.

Das auf diese Weise dargestellte Homopiperonal ist frei von Piperonal, so daß die Oxydation des Safrols und analoger Allylverbindungen mit Ozon unter Lösung der doppelten Bindungen Ozonide liefert, welche sich beim Kochen mit Wasser in die zugehörigen Aldehyde spalten. Jedoch scheint eine weitere Abspaltung von Kohlenstoff, also z. B. in dem vorliegenden Falle beim Safrol, unter Bildung von Piperonal bezw. Piperonylsäure nicht stattzuhaben. Die Ausbeute an Homopiperonal bezw. Homopiperonylsäure beträgt ca. 80 % der Theorie.

Berlin, Ende Juli 1908.

---

**466. H. Thoms: Über französisches Petersilienöl und einen darin entdeckten neuen Phenoläther, ein 1-Allyl-2.3.4.5-Tetramethoxy-benzol.**

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Juli 1908.)

In einem mir vor einigen Jahren von der Firma Schimmel & Comp., Miltitz bei Leipzig, übersandten französischen Petersilienöl konnte ich neben großen Mengen Myristicin nur kleine Mengen Apiol nachweisen, während deutsches Petersilienöl große Mengen des letztgenannten Phenoläthers enthält. Ich habe hierüber in diesen Berichten im Jahre 1903 ausführlichere Mitteilungen gemacht<sup>1)</sup>. Da die französischen Petersilienfrüchte, die zur Gewinnung des ätherischen Öles benutzt wurden, nach der Untersuchung Professor Gilgs nur geringfügige anatomische Unterschiede von den deutschen Petersilienfrüchten zeigen, so lag die Vermutung nahe, daß vielleicht verschiedene Kulturbedingungen oder klimatische Einflüsse sich derartig geltend machen, daß in dem einen Fall Myristicin, in dem anderen Apiol in den Petersilienfrüchten vorwiegend gebildet wird. Vielleicht auch konnten die verschiedenen Reifeszustände der Früchte an dem verschiedenen chemischen Untersuchungsergebnis Anteil haben. Um diese Fragen zu beantworten, stellte ich Kulturversuche in Aussicht, die auf dem zum Pharmazeutischen Institut gehörigen Gartengrundstück vorgenommen werden sollten. Das ist inzwischen geschehen. Über das Ergebnis dieser Versuche berichte ich im Folgenden.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3451 [1903] und Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin, 1, 23 (Verlag von J. Springer, Berlin 1904).