

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.

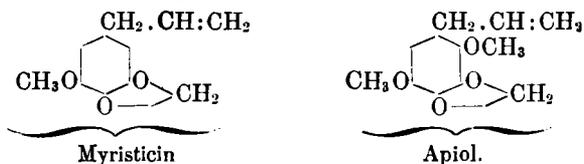
[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(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 gemacht¹⁾. 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.

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

Vorweg bemerken will ich, daß ich mich keiner übertriebenen Hoffnung hingab, die vorstehenden Fragen während einer Kulturperiode lösen zu können. Würde durch die erwähnten Faktoren eine Beeinflussung der chemischen Bestandteile des ätherischen Öles überhaupt möglich sein, so ließ sich erwarten, daß sich derartige Veränderungen erst allmählich, d. h. nach wiederholten Kulturversuchen, bemerkbar machen. Der Ausfall der Versuche spricht für diese Annahme. Zwar haben sich Verschiedenheiten gezeigt in der Zusammensetzung der ätherischen Öle, die von auf deutschem und auf französischem Boden aus gleicher französischer Saat erzielten Samen gewonnen wurden. Diese Unterschiede sind indes nur unwesentlicher Art. Jedenfalls haben sich keine Anzeichen dafür ergeben, daß die auf deutschem Boden gewachsene französische Petersilie Früchte reifen läßt, deren ätherisches Öl eine erheblichere Zunahme von Methoxygruppen zeigt, d. h. also, daß Apiol gegenüber Myristicin in reichlicher Menge entstanden wäre. Apiol ist von dem Myristicin durch das Plus einer Methoxygruppe unterschieden:



Eine von der Firma Schimmel & Comp. in Miltitz bei Leipzig im Frühjahr 1904 freundlichst überwiesene größere Menge Petersiliensaat französischer Herkunft wurde zum Teil zur Gewinnung von ätherischem Öl benutzt, zum Teil in durch Dünger gut vorbereiteten lehmhaltigen Boden des Gartengrundstücks des Pharmazeutischen Instituts im Frühjahr 1904 ausgesät. Die Petersilie entwickelte sich gut, überwinterte 1904—1905 und blühte sehr reich im Sommer 1905. Im Herbst 1905 wurden die Früchte geerntet.

Aus 10 kg der von Schimmel & Comp. erhaltenen Saat wurden im Dezember 1904 unter Benutzung des größeren Destillationsapparates des Instituts 240 g ätherisches Öl gewonnen. Die aus der gleichen Saat durch Anbau gewonnenen Früchte wurden im Februar 1906 auf ätherisches Öl verarbeitet. 10 kg Früchte lieferten 210 g Öl. Die Untersuchung dieser beiden Öle geschah in folgender Weise:

Je 100 g wurden in dem doppelten Volumen Äther gelöst und nach einander mit 2-prozentigen Lösungen von Soda und Kalilauge ausgeschüttelt. Erstere nahm die Säuren, letztere die Phenole auf, und nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ließen sich durch abermaliges Ausschütteln mit Äther Säuren und Phenole getrennt gewinnen.

Die von diesen befreiten ätherischen Lösungen der Öle wurden vom Äther durch Abdestillieren getrennt, sodann bis 157° unter normalem Luftdruck abdestilliert, wobei je ca. 5 g Terpene resultierten, und dann weiter im Vakuum fraktioniert.

Hierbei wurden die folgenden Daten ermittelt:

	Französisches Öl:	Dahlemer Öl:
Spez. Gewicht	1.03 bei 15°	1.07 bei 15°
Terpengehalt	ca. 5 %	ca. 5 %
Säuregemisch (hauptsächlich Palmitinsäure)	0.1746 %	0.876 %
Phenole	0.184 »	2.51 »
Hauptfraktionen bei 15 mm		
a) 160—165°	28 %	25 %
b) 165—170°	47 »	35 »

Aus den Hauptfraktionen wurden durch starke Abkühlung kleine Mengen Apiol (je ca. 0.4 g) abgeschieden.

Analysen der Hauptfraktionen des französischen Öles
nach Abscheidung des Apiols.

a) Sdp. 160—165° bei 15 mm.

0.1140 g Sbst.: 0.2792 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1203 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.2006 g Sbst.: 0.5464 g AgJ nach Zeisel.
Gef. C 66.8, 66.8, H 6.6, 6.6, OCH₃ 35.9.

b) Sdp. 165—170° bei 15 mm.

0.1170 g Sbst.: 0.2857 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1211 g Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.2412 g Sbst.: 0.6856 g AgJ nach Zeisel. — 0.2360 g Sbst.: 0.6663 g AgJ nach Zeisel.

Gef. C 66.6, 66.4, H 6.8, 6.9, OCH₃ 37.5, 37.3.

Analysen der Hauptfraktionen des Dahlemer Öles
nach Abscheidung des Apiols.

a) Sdp. 160—165° bei 15 mm.

0.1162 g Sbst.: 0.2841 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1130 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.2466 g Sbst.: 0.6592 g AgJ nach Zeisel.
Gef. C 66.6, 66.7, H 6.4, 6.5, OCH₃ 35.3.

b) Sdp. 165—170° bei 15 mm.

0.1118 g Sbst.: 0.2717 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 0.2952 g CO₂, 0.0709 g H₂O. — 0.2405 g Sbst.: 0.6495 g AgJ nach Zeisel. — 0.2300 g Sbst.: 0.6230 g AgJ nach Zeisel.

Gef. C 66.2, 66.4, H 6.7, 6.5, OCH₃ 35.6, 35.7.

Der Ausfall der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Methoxylbestimmungen beweist, daß die Zusammensetzung der vier Fraktionen annähernd die gleiche ist. Auffallend erscheint der hohe Methoxylgehalt der Fraktionen, welcher sich mit den bisher im Petersilienöl aufge-

fundenen Körpern Myristicin und Apiol nicht in Einklang bringen läßt. Vermutlich liegt ein Gemisch eines dieser bekannten und eines sehr methoxylreichen Phenoläthers vor. Um die Anwesenheit von Myristicin in diesem Gemisch festzustellen, habe ich je 10 g der vier Fraktionen in essigsaurer Lösung bromiert und die Lösungen in offenen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach 12 Stunden erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei, der mit einem nicht krystallisierenden Öl durchsetzt war. Die Krystalle erwiesen sich identisch mit dem früher von mir dargestellten und studierten Dibrom-myristicin-dibromid¹⁾. An Ausbeuten wurden erhalten aus den Fraktionen des französischen Öles: a) 5.5 g, b) 3.3 g, aus denjenigen des Dahlemer Öles: a) 5.3 g, b) 3.1 g.

Die Fraktionen enthielten also Myristicin, welches mit einem methoxylreicheren Phenoläther gemischt sein mußte. Zur Ermittlung dieses Begleitkörpers wurden zunächst einige Versuche unternommen, welche feststellen sollten, ob durch Umlagerung der Fraktionen mit alkoholischem Kali, also durch Umwandlung von Allyl- in Propenylgruppen, vielleicht gut abscheidbare Isoverbindungen entstehen würden, oder ob durch Hydrierung der umgelagerten Produkte bei gleichzeitiger Aufspaltung zu Phenolen und nachfolgender Methylierung eine Aufklärung zu erwarten war.

Umlagerung des Öles mit alkoholischem Kali.

12 g der Fraktion b des französischen Öles (Sdp. 165—170° bei 15 mm) wurden mit einer Lösung von 30 g Kalilauge in 20 g Wasser und 70 g Alkohol 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol abdestilliert, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl lieferte bei starkem Abkühlen ca. 1 g Isapiol. Aus der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit ließen sich durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure geringe Mengen eines dunkel gefärbten Phenols gewinnen.

Das nach Abscheidung des Isapiols destillierte Öl siedete bei 168—170° bei 19 mm Druck.

0.1142 g Sbst.: 0.2813 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0775 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 0.5702 g AgJ nach Zeisel.

Gef. C 67.2, 66.9, H 7.1, 7.1, OCH₃ 36.7.

Hydrierung des umgelagerten Öles.

Das umgelagerte Öl wurde in der üblichen Weise durch Eintragen von metallischem Natrium in die alkoholische Lösung hydriert, nach Entfernung des Alkohols mit Wasser verdünnt und ausgeäthert.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3446 [1903].

Die ausgeätherte, klare, wäßrige Lösung wurde angesäuert und abermals ausgeäthert. Die Mengen des entstandenen Hydrokörpers und des Phenols verhielten sich etwa wie 2 : 1.

Nach mehrmaligem Destillieren des Hydrokörpers im Vakuum ging er schließlich bei 156—160° bei 17 mm Druck als schwach gelb gefärbtes Öl über.

0.1156 g Sbst.: 0.2761 g CO₂, 0.084 g H₂O. — 0.2322 g Sbst.: 0.6812 g AgJ nach Zeisel.

Gef. C 65.09, H 8.1, OCH₃ 38.7.

Methylierung des aus dem umgelagerten Öl erhaltenen hydrierten Phenols.

Das Phenol wurde durch Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr auf 140° methyliert. Das Produkt destillierte bei 160—165° bei 19 mm Druck.

0.1136 g Sbst.: 0.2754 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.2185 g Sbst.: 0.6312 g AgJ nach Zeisel.

Gef. C 66.1, H 8.6, OCH₃ 38.1.

Aus dem umgelagerten Öl, dem Hydrokörper, und auch aus dem methylierten Phenol ließen sich durch Einstellen in Kältemischung keine festen Anteile abscheiden. Zwar erstarrten in fester Kohlensäure und in flüssiger Luft die drei Substanzen gleichmäßig, um aber bei geringer Temperaturerhöhung wieder zu zerfließen.

Da die vorstehend beschriebenen Versuche über die in den Fraktionen vorliegenden Körper keinen Aufschluß gebracht hatten, wurde versucht, ob ein solcher durch das Studium der Einwirkung von Salpetersäure auf den hydrierten Körper wie auf das methylierte Phenol zu erwarten war.

Nitrierung des Hydrokörpers und des methylierten Phenols.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf diese Körper geschah in essigsaurer Lösung. Die erhaltenen Produkte wurden aus Petroläther umkrystallisiert.

Sowohl das Nitroprodukt aus dem Hydrokörper wie das aus dem methylierten Phenol schmolzen scharf bei 65°. Auch beim Erhitzen eines Gemisches beider Nitrokörper trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. Beide Körper sind identisch.

0.1007 g Sbst.: 0.2078 g CO₂, 0.0612 H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 5.6 ccm N (21.5°, 760 mm). — 0.2146 g Sbst.: 0.5788 g AgJ nach Zeisel.

Ber. C 56.42, H 6.73, N 5.5, OCH₃ 35.68.

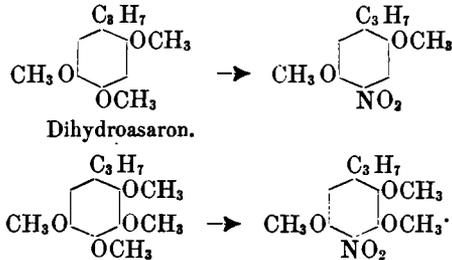
Gef. » 56.27, » 6.81. » 5.5, » 35.60.

Zusammensetzung und Schmelzpunkt dieser Körper zeigen volle Übereinstimmung mit einem früher von mir aus dem Apiol erhaltenen Nitroprodukte¹⁾, dem 1-Propyl-2.3.5-trimethoxy-4-nitro-benzol.

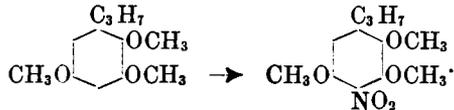
¹⁾ Diese Berichte **36**, 1714 [1903].

Auch mit diesem Körper gemischt, zeigten die Nitroprodukte keine Schmelzpunkterniedrigung.

Die Entstehung der gleichen Nitrokörper aus dem hydrierten Produkt einerseits und dem methylierten Phenol andererseits ist vermutlich nur so zu erklären, daß in dem ersteren Falle aus einem tetramethoxylierten Propylbenzol das in *p*-Stellung zur Propylgruppe befindliche Methoxyl in analoger Weise durch die Nitrogruppe eliminiert ward, wie Herzog und ich ¹⁾ dies bei dem Dihydroasaron festgestellt haben:



In dem zweiten Fall war vermutlich aus vorhandenem Apiol bezw. Dihydroapiol die Methylendioxygruppe aufgespalten und beim nachfolgenden Methylieren ein 1-Propyl-2.3.5-trimethoxybenzol erhalten worden, in dessen freie 4-Stellung dann die Nitrogruppe eintrat, wie das früher bereits von mir festgestellt war. Es wurde so der gleiche Nitrokörper gebildet:



Die Richtigkeit dieser Deutung konnte durch die Charakterisierung der bei der Oxydation entstehenden Säuren erwiesen werden.

Oxydationen der Fraktionen mit Permanganat.

Eine solche wurde unter Berücksichtigung der für die Oxydation des Asarons ²⁾ bekannt gegebenen Vorschrift bewirkt.

Aus 5 g Öl konnten nach Entfernung der nicht angegriffenen Substanz durch Ausäthern der angesäuerten, wäßrigen Lösung durchschnittlich 2.5 g eines Öls erhalten werden, das in Kältemischung erstarrte. Durch Aufstreichen auf gekühlten Ton ließen sich die Kristalle isolieren, die aus Petroläther, später aus Alkohol umkrystallisiert, lange, derbe, sternförmig gruppierte Nadeln lieferten, die bei 87° schmolzen.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 854 [1903].

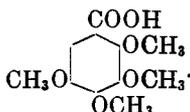
²⁾ Diese Berichte **39**, 3680 [1906].

0.1012 g Sbst.: 0.2030 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 0.6323 g Ag nach Zeisel.

C₆H(OCH₃)₄.COOH. Ber. C 54.5, H 5.7, OCH₃ 51.2
Gef. » 54.6, » 5.8, » 50.9.

Als Nebenprodukt entstand bei der Oxydation Myristicinsäure und in geringer Menge auch Apiolsäure.

Die Oxydation lieferte also in der Hauptmenge eine Säure, in welcher 4 Methoxylgruppen nachgewiesen werden konnten. Die gleiche Säure haben bereits Bignami und Testoni¹⁾ durch Oxydation einer Petersilienöl-Fraktion erhalten. Sie stellten aus der Säure das von Ciamician und Silber²⁾ beschriebene Tetramethyl-apionol dar. Durch die vorstehend mitgeteilten Beziehungen dieser Säure zu dem früher von mir hinsichtlich seiner Konstitution bestimmten 1-Propyl-2.3.5-trimethoxy-4-nitrobenzol ist zugleich auch die Anordnung der 4 Methoxylgruppen im Benzolkern und die Stellung der Carboxylgruppe festgelegt. Der tetramethoxylierten Säure, welche Bignami und Testoni zuerst dargestellt haben, kann daher nur die folgende Konstitution zuerteilt werden:



Um den Phenoläther, aus welchem diese Säure durch Oxydation erhalten wurde, zu fassen, habe ich eine Abscheidung desselben aus den methoxylreichen Fraktionen durch starke Abkühlung mittels fester Kohlensäure versucht.

Behandlung der methoxylreichen Petersilienfraktion mit fester Kohlensäure.

Beim Umgeben der Fraktion mit fester Kohlensäure erstarrten die Öle vollkommen. Stieg die Temperatur nur wenige Grade, so verflüssigte sich ein Teil, während ein anderer Teil fest blieb. Die halbflüssige Masse wurde auf gekühlten Ton gestrichen und in einer Kältemischung 24 Stunden aufbewahrt. Es blieben beträchtliche Mengen auf dem Ton zurück, die sich dann auch bei Zimmertemperatur nicht mehr verflüssigten.

Die Reinigung des Körpers geschah in der Weise, daß er bei gewöhnlicher Temperatur in absolutem Alkohol gelöst und der Lösung vorsichtig Wasser zugesetzt wurde, bis Trübung erfolgte. Aus einer

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **30**, **1**, 245 durch Chem. Zentralbl. **1900**, **I**, 975.

²⁾ Chem. Zentralbl. **1889**, **II**, 590.

Kältemischung krystallisierten dann wohl ausgebildete, farblose Tafeln, die bei 25° schmolzen.

0.1019 g Sbst.: 0.2450 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 0.5871 g AgJ nach Zeisel.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.5, H 7.5, OCH₃ 52.1.
Gef. » 65.6, 65.6, » 7.6, 7.7 » 51.8.

Nach den Analysen ist der Körper also ein Phenoläther der Formel C₆H(OCH₃)₄(C₃H₅).

Bei der Oxydation mit Permanganat in wäßriger Lösung entstand daraus in guter Ausbeute die oben beschriebene Tetramethoxybenzocarbonsäure. Wurde der Phenoläther mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler gekocht und mit metallischem Natrium hydriert, so lieferte Salpetersäure in Eisessiglösung den Nitrokörper vom Schmp. 65°: C₆H(1)C₃H₇(2.3.5)(OCH₃)₃(4)NO₂. Die in 4-Stellung befindliche Methoxygruppe wird also, wie vermutet, durch die Nitrogruppe substituiert.

Die Stellung der Methoxygruppen in dem neuen Phenoläther ist durch die vorstehenden Versuche klar ersichtlich. Es bleibt nunmehr nur noch die Natur der C₃H₅-Gruppe aufzuklären.

Versuche zur Feststellung der Natur der Gruppe C₃H₅ in dem neuen Phenoläther C₁₃H₁₈O₄.

Die mit alkoholischem Kali versuchte Umlagerung des Phenoläthers ergibt kein höher schmelzendes Produkt, wie es bei dem Übergang der Allyl- in die Propenylgruppe meist beobachtet wird. Wahrscheinlich ist die Umlagerung nur eine teilweise. Hierfür spricht das Verhalten des Phenoläthers und seines Umlagerungsprodukts gegen Phloroglucin und Salzsäure. Mit diesen Reagenzien geben die Körper der Allylreihe nach K. Kobert¹⁾ eine lebhaft Rotfärbung. Der Phenoläther vom Schmp. 25° zeigt diese Rotfärbung in der Tat ausgezeichnet; mit dem Umlagerungsprodukte konnte indes nur eine vorübergehende Rotfärbung erhalten werden, weil in dem Umlagerungsprodukt wohl noch Anteile der Allylverbindung vorhanden sind.

Nach Semmler²⁾ geben die Phenoläther der Propenylreihe mit Pikrinsäure feste Additionsprodukte, und nach Vorländer³⁾ entstehen aus den Propenylabkömmlingen mit Salzsäure gefärbte Additionsprodukte. Der ursprüngliche Phenoläther zeigte beide Anlagerungen nicht; das Umlagerungsprodukt wurde durch Salzsäure auch nicht gefärbt, lieferte aber mit Pikrinsäure eine deutliche Bräunung, die bisweilen

¹⁾ Ztschr. für analyt. Chem. 1908, 711.

²⁾ Die ätherischen Öle Bd. IV, 163.

³⁾ Ann. d. Chem. 341, 1.

an Stelle der festen Additionsprodukte bei Propenylderivaten auftreten soll, besonders wenn Gemische vorliegen.

Nach Eykman¹⁾ sind aus der Refraktion und Dispersion hingegen sichere Schlüsse über die Natur der C₃H₅-Gruppe in Phenoläthern zu ziehen. Das refraktometrische Verhalten des Phenoläthers wurde mit Hilfe des Pulfrichschen Refraktometers bestimmt.

Es ergaben sich folgende Werte:

iC 35° 7.8'	nC 1.51022
iD 35° 1.7'	nD 1.51462
iF 35° 36.9'	nF 1.52595
iG 35° 52.2'	nG 1.53579.

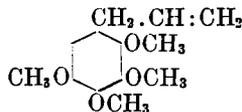
Die Beobachtungen wurden bei der Temperatur von 25° vorgenommen; spezifisches Gewicht des Phenoläthers bei dieser Temperatur 1.087. Daraus berechnet sich die Molekularrefraktion für die rote Wasserstofflinie nach der Formel: $M.R. = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{M}{d}$ zu 65.7. Aus der Formel ergibt sich der Wert = 64.77.

Die Berechnung der Dispersion liefert folgende Werte:

nG — nC 0.02557,
nF — nC 0.01573,
nD — nC 0.00440,

Diese Zahlen stimmen gut mit den bei Allylderivaten beobachteten Werten überein, während Propenylderivate ungleich höhere Dispersion aufweisen.

Die vorstehenden Versuche haben somit den Beweis geliefert, daß in den Hauptfraktionen des französischen Petersilienöls sowie des aus französischer Saat in Dahlem kultivierten Öles neben kleinen Mengen Apiol und Myristicin auch ein bisher unbekannter Phenoläther, ein 1-Allyl-2.3.4.5-tetramethoxy-benzol:



vom Schmp. 25° enthalten ist.

Bei der Ausführung vorliegender Arbeit hat mich mein Assistent Hr. Dr. Winter in ausgezeichneter Weise unterstützt.

¹⁾ Diese Berichte 23, 855 [1890].
