

377. F. W. Semmler und E. Schoßberger:

Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

(Zusammensetzung des ätherischen Öles von *Xanthoxylum aubertia* Cordemoy [*Evodia aubertia* Cordemoy] und *Xanthoxylum alatum* Roxb.)

(Eingegangen am 1. August 1911.)

Das ätherische Öl von *Xanthoxylum aubertia* (*Evodia aubertia* Cordem.) wurde von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> näher untersucht; es wurde festgestellt, daß die Zusammensetzung der Öle und ihre Eigenschaften nicht immer konstant sind. So wurde ein Öl erhalten, das  $d_{15} = 0.9052$ ,  $\alpha_D = -62^\circ 10'$  zeigte; ein anderes Ölmuster ergab:  $d_{15} = 0.9708$ ,  $\alpha_D = -19^\circ 20'$ .

Das ätherische Öl von *Xanthoxylum alatum* Roxb. wird aus Früchten eines zu den Rutaceen gehörigen Strauches zu 3.7 % gewonnen, der in den Gebirgen des nördlichen Bengalen, sowie in China vorkommt; bei weiterer Destillation wurden noch 0.9 % einer kristallinen Substanz gewonnen. Das Öl zeigte:  $d = 0.8653$ ,  $\alpha_D = -23^\circ 35'$ ,  $n_D = 1.48131$ .

»Die bei der Destillation erhaltene Substanz bildete nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol farb- und geruchlose, optisch inaktive Nadeln oder Blättchen vom Schmp.  $83^\circ$ . Sie löste sich äußerst leicht in Äther, Chloroform und Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol, Benzol und Petroläther, die sich alle drei sehr gut zum Umkrystallisieren der Substanz eignen; in Wasser war sie unlöslich. Mit einer Säure hat man es hier nicht zu tun, vielmehr scheint eine phenol- oder lactonartige Verbindung vorzuliegen, wie daraus hervorgeht, daß die Substanz nicht mit Alkalicarbonatlösung reagiert, wohl aber mit den Lösungen der kaustischen Alkalien, aus denen sie durch Ansäuern wieder abgeschieden wird. Mit Benzoylchlorid trat zwar beim Erwärmen lebhaftere Reaktion ein, doch war die Ausbeute an der erhaltenen Benzoylverbindung nur gering, der größere Teil der Substanz war unverändert geblieben. Die Benzoylverbindung bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol derbe, bei  $89^\circ$  schmelzende Kristalle.«

Die ätherischen Öle von *Xanthoxylum aubertia* (*Evodia aubertia*) und von *Xanthoxylum alatum* wurden uns von der Firma Schimmel & Co. in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Ätherisches Öl von *Xanthoxylum aubertia* (*Evodia aubertia*).

Das Öl wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach mehrfachem Fraktionieren wurden folgende Hauptfraktionen gewonnen:

<sup>1)</sup> Schimmel & Co., Ber. April 1907, 112.

I. Sdp<sub>16</sub>. 70—80° (2—3%), II. Sdp<sub>16</sub>. 115—130° (80—90%), III. Als Rest hinterblieb ein Körper (ca. 10%), der alsbald erstarrte.

Fraktion I wurde mehrere Male über Natrium destilliert und zeigte alsdann folgende Konstanten:  $d_{20} = 0.8248$ ,  $n_D = 1.49775$ ,  $\alpha_D = + 30^\circ$ .

0.1357 g Sbst.: 0.4334 g CO<sub>2</sub>, 0.1464 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 88.2, H 11.80.

Gef. » 87.08, » 12.07.

Wir haben es in vorliegendem Körper mit einem Terpen zu tun, das, seinen Konstanten nach, zweifellos zu den *aliphatischen Terpenen* gehört. Seine physikalischen Konstanten stellen es in die Nähe des Ocimens oder Allo-Ocimens; die geringe Menge gestattete eine weitere Untersuchung nicht. Das Terpen zeigt große Polymerisationsfähigkeit. Ein großer Teil des über Kalium und Natrium destillierten Öls hatte alsdann den Sdp<sub>16</sub>. = 140—150°,  $d_{20} = 0.8248$ ,  $n_D = 1.47751$ .

0.1462 g Sbst.: 0.4641 g CO<sub>2</sub>, 0.1592 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 86.57, H 12.18.

Fraktion II.  $d_{20} = 0.9781$ ,  $n_D = 1.52030$ ,  $\alpha_D = - 21^\circ$ .

Die Untersuchung der zweiten Fraktion gestaltete sich sehr schwierig, da sich die Bestandteile durch weitere fraktionierte Destillation nicht trennen ließen und die Analyse kein einheitliches Resultat ergab.

0.1324 g Sbst.: 0.3805 g CO<sub>2</sub>, 0.1122 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 78.38, H 9.42.

Erst folgendes Verfahren gestattete es, einen näheren Einblick in die Zusammensetzung dieses Gemenges zu erhalten.

8 g der Fraktion II werden mit 14 g verdünnter Kaliumpermanganatlösung in 500 g Wasser unter Eiszusatz vorsichtig 3 Stunden geschüttelt. Nach vollendeter Oxydation wurde mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat unter Aussalzen mit Äther verschiedene Male ausgezogen. Der Äther hinterließ ein Öl, das, im Vakuum destilliert, folgende Konstanten zeigte: Sdp<sub>9</sub>. = 116—125°,  $d_{20} = 0.9192$ ,  $n_D = 1.50618$ ,  $\alpha_D = - 45^\circ$ . Auch diese Konstanten sprachen noch nicht für die Reinheit der Fraktion. Aus diesem Grunde wurde sie wiederholt über Natrium destilliert; nunmehr wurde eine Fraktion von folgenden Eigenschaften erhalten: Sdp<sub>9</sub>. = 119—123°,  $d_{20} = 0.8781$ ,  $n_D = 1.49900$ ,  $\alpha_D = - 58^\circ$ .

Zweifelloos liegt noch ein Sesquiterpen vor.

Mol.-Ref. ber. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> 67.76, gef. 68.19.

0.1401 g Sbst.: 0.3350 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Ber. C 12.52, H 87.76.

Gef. » 11.8, » 82.2.

Danach gehört dieses Sesquiterpen ohne Zweifel zu den monocyclischen Sesquiterpenen und in eine Reihe mit dem Carlinen, Zingiberen und Limen. Von den 3 doppelten Bindungen, die in dem Molekül enthalten sind, stehen keine benachbart, wie ein vorläufiger Versuch mit Natrium und Alkohol zeigte, da das Sesquiterpen größtenteils unverändert erhalten wurde. Mit Salzsäure wurde kein fester Körper erhalten, wonach das »Evoden«, wie dieses Sesquiterpen bezeichnet werden soll, mit Limen nicht identisch zu sein scheint. Dieses Sesquiterpen dürfte in dem Rohöl zu ca. 20—30% enthalten sein. Selbstverständlich wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieses Sesquiterpen ebenfalls angegriffen, so daß leider keine größere Menge zur weiteren Untersuchung zur Verfügung stand.

Viel eher aber als das Sesquiterpen wird der zweite Körper, der in der Fraktion II enthalten ist, von Kaliumpermanganat angegriffen, seine Oxydationsprodukte sind hauptsächlich saurer Natur und finden sich in der alkalischen, vom Braunstein abgesaugten, wäßrigen Lösung.

Als diese wäßrige Lösung angesäuert wurde, fiel eine Säure aus, die sich als identisch erwies mit der Veratrumsäure,  $C_9H_{10}O_4$ . Als Schmelzpunkt ergab sich 180—181°, während für die Veratrumsäure (3,4-Dimethoxy-benzoesäure) 179—180° angegeben wird<sup>1)</sup>.

0.1290 g Sbst.: 0.2817 g  $CO_2$ , 0.0658 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.34, H 5.49.

Gef. » 59.56, » 5.67.

Danach ist in der Hauptfraktion II zweifellos ein Körper vorhanden, der bei der Oxydation Veratrumsäure liefert. Es lag nahe, anzunehmen, daß entweder Methyleugenol oder Methylisoeugenol vorhanden ist; da diese Fraktion aber, wie wir oben zeigten, ein Sesquiterpen enthält, so ist aus den physikalischen Konstanten schwer zu ersehen, welcher von diesen Körpern vorliegt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir die Fraktion mit amyalkoholischer Kalilauge zwei Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Danach zeigte diese Fraktion nunmehr folgende Daten:  $Sdp_s = 127—132^\circ$ ,  $n_D = 1.55416$ ,  $\alpha_D = -8^\circ$ ,  $d_{20} = 1.0210$ . Dieser Versuch zeigte, daß der Brechungsexponent ganz bedeutend zugenommen hat, woraus folgt, daß im Öl Methyl-eugenol und nicht Methylisoeugenol vorliegt.

Zur weiteren Charakterisierung wurde aus der ursprünglichen Fraktion II ein Bromid dargestellt; es wurde erhalten das Tribrom-methyl-eugenol,  $C_6H_7Br(OCH_3)_2 \cdot C_3H_5Br_2$ <sup>2)</sup>, vom Schmp. 78°, während

<sup>1)</sup> Graebe und Borgmann, A. 158, 282.

<sup>2)</sup> Bertram und Gildemeister, J. pr. [2] 39, 354.

reines Brom-methylisoeugenol-dibromid ebenfalls bei 78° schmilzt.

Die mit amylnalkolischem Kali behandelte Fraktion ergab mit Brom ein Bromid vom Schmp. 101—102°, welches Methylisoeugenol-dibromid darstellt<sup>1)</sup>.

Hieraus folgt unzweifelhaft, daß in der Fraktion II Methylisoeugenol vorhanden ist, und zwar findet sich dieser Körper zu ungefähr 40—60% in dem Rohöle.

Fraktion III. Der Rückstand, wie oben erwähnt, erstarrte zum Teil. Es läßt sich nunmehr durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge diesem Rückstande sowohl wie dem eigentlichen Rohöle ein Körper entziehen. Angesäuert scheidet die alkalische Lösung Krystalle ab, die, mehrmals umkrystallisiert, den Schmp. 85° zeigen. Bromiert gab dieser feste Körper ein gelbes, krystallisiertes Bromid vom Schmp. 187°, das die Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}O_2Br$  zeigt. Die erwähnten Krystalle vom Schmp. 85° erweisen sich, wie später festgestellt wurde, als identisch mit Phloracetophenon-dimethyläther,  $C_{10}H_{12}O_2$  (vergl. weiter unten).

#### Ätherisches Öl von Xanthoxylum alatum.

Das uns übersandte Rohöl zeigte:  $d_{20} = 0.8632$ ,  $n_D = 1.4795$ ,  $\alpha_D = -23^\circ$ . Dieses ätherische Öl enthält einen festen Körper vom Schmp. 85°, der uns von den HHrn. Schimmel & Co. abgetrennt ebenfalls zur Verfügung gestellt wurde.

Nachdem dem Rohöle dieser feste Körper durch verdünnte Alkali-lösung entzogen war, wurde es fraktioniert destilliert. Es wurden im wesentlichen 2 Fraktionen erhalten.

Fraktion I. Sdp<sub>9</sub>. 50—60°; ca. 80% destillierten über.

0.1160 g Subst.: 0.3739 g CO<sub>2</sub>, 0.1254 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{16}$ . Ber. C 88.2, H 11.8.

Gef. » 87.91, » 12.01.

Fraktion II. Sdp<sub>15</sub>. 90—120°.

Drittens ergibt sich eben jener erwähnte feste Körper vom Schmp. 85°, der dem Öl noch nicht ganz entzogen war.

Die Daten ergaben:  $d_{20} = 0.840$ ,  $n_D = 1.47457$ ,  $\alpha_D = -26^\circ$ .

Diese Daten stimmen auffallend mit dem Sabinen überein, nur, daß das Sabinen rechts dreht ( $\alpha_D$  ca. + 61°).

Monohydrochlorid,  $C_{10}H_{16}, HCl$ . Um weitere Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zur Charakterisierung zu gewinnen, haben wir trockne Salzsäure in das Terpen, das in Schwefelkohlenstoff gelöst war, eingeleitet. Es wurde erhalten eine Fraktion vom Sdp<sub>10</sub>.

<sup>1)</sup> Ciamician und Silber, B. 23, 1165 [1890].

= 83–87°,  $d_{20} = 0.959$ ,  $n_D = 1.4824$ ,  $\alpha_D = -11^\circ$ . Das Sabinenhydrochlorid hatte folgende Daten:  $Sdp_{10} = 83-86^\circ$ ,  $d_{20} = 0.97^\circ$ ,  $n_D = 1.48337$ ,  $\alpha_D = +5.5^\circ$ ).

Also auch hier wieder wurde ein Produkt erhalten, daß entgegengesetzt drehte. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol ergab sich, daß obiges Hydrochlorid einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  mit folgenden Eigenschaften enthielt:  $Sdp_9 = 52-58^\circ$ ,  $d_{20} = 0.8275$ ,  $n_D = 1.4582$ ,  $\alpha_D = -17^\circ$ . Das Sabinenhydrochlorid gibt reduziert einen Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften:  $Sdp_9 = 57-60^\circ$ ,  $d_{20} = 0.8184$ ,  $n_D = 1.4566$ ,  $\alpha_D = -12^\circ 30'$  (10-mm-Rohr)<sup>2)</sup>.

Den Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  haben wir dann ozonisiert, um ein Spaltungsprodukt zu erhalten. Das zersetzte Ozonid gab eine Säure vom  $Sdp_{10} = 174-180^\circ$ .

Um eventl. das Sabinenketon aus dem Terpen, das »Xanthoxylen« bezeichnet werden soll, zu erhalten, haben wir dieses Terpen ozonisiert; das Ozonid ergab zuletzt einen Körper vom  $Sdp_{14} = 102-106^\circ$ ,  $d_{20} = 0.9612$ ,  $n_D = 1.47064$ ,  $\alpha_D = +14^\circ$ ; das Sabinenketon zeigt:  $d_{20} = 0.955$ ,  $n_D = 1.470$ ,  $\alpha_D = -24.41^\circ$ <sup>3)</sup>. Das vorliegende Keton gab ein Semicarbazon vom Schmp.  $123^\circ$ , während das Semicarbazon des Sabinenketons bei  $141^\circ$  schmilzt.

Aus allen diesen Versuchen, die angestellt wurden, konnte die Identität des im Rohöl vorkommenden Terpens mit Sabinen nicht festgestellt werden, wengleich es sehr nahe liegt anzunehmen, daß eventl. *l-Sabinen* vorliegt.

Weitere Untersuchungen, die mit dem geringen Material nicht weiter ausgeführt werden konnten, müssen diese Frage erst entscheiden.

Fraktion II. Diese Fraktion, die nur in geringer Menge (ca. 5–10%) im Rohöl vorkommt, lieferte ein Semicarbazon vom Schmp.  $210-211^\circ$  und ein Semicarbazon von  $221^\circ$ . Im ersten Semicarbazon dürfte das des Cuminaldhyds vorliegen.

Fraktion III des Rohöls enthält, wie oben erwähnt, einen festen Körper vom Schmp.  $85^\circ$ , der einer näheren Untersuchung unterworfen wurde.

0.1214 g Sbst.: 0.2702 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ . — 0.1105 g Sbst.: 0.2461 g  $CO_2$ , 0.0625 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. C 61.22, H 6.12.  
Gef. » 60.70, 60.74, » 6.04, 6.28.

1) Eigene Bestimmung; vergl. auch Semmler, B. 40, 2963.

2) Semmler, B. 40, 2963 [1907]. 3) Wallach, A. 359, 267.

