Zur Chemie der ätherischen Öle

I. Untersuchung des Öls von Skimmia laureola Von Heinrich Wienhaus und Tara Chand Rajdhan

(Eingegangen am 31. August 1936)

Skimmia laureola Hook. fil. (Limonia laureola D. C.), aus der Familie der Rutaceen, wächst als etwa 1,5 m hoher immergrüner Strauch in den gemäßigten Regionen des Himalaja in Höhenlagen von 2000-3000 m. Man trifft die Pflanze auch in Szetschwan (China) und als Varietät in Japan und baut sie oft in botanischen Gärten an. In Kaschmir streut man zum Schiwa-Gottesdienst die grünlich-weißen, lederartigen Blätter aus und wirft die grünen Zweige auf glühende Kohlen, um einen aromatischen Rauch hervorzurufen. J. L. Simonsen gibt an, daß die verriebenen Blätter in Indien als Heilmittel und Gewürz verwendet werden. Im Jahre 1920 war es wohl das erste Mal, daß man das Öl aus den Blättern und Zweigen destillierte.

Eigenschaften des Öls

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Öls sind in folgender Tab. 1 vereinigt.

Es sind untersucht worden: Öl I von Roure Bertrand Fils 1) in Grasse, II von J. L. Simonsen 2) in Dehra Dun (Indien), III und IV von Schimmel & Co.3) in Miltitz b. Leipzig, V und VI von uns ebendort bzw. später im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.

Über die Gewinnungsweise des Öls I fehlen nähere Angaben; nach unseren Erfahrungen deutet die Rechtsdrehung auf besonders hohen Gehalt an Terpenen (vgl. die Tab. 2) hin, durch deren Autoxydation oder Polymerisation die Dichte wieder angestiegen sein könnte; die

¹⁾ Bull. Roure Bertrand Fils, Okt. 1920, 24.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 40, T 126 (1921).

³⁾ Bericht von Schimmel & Co. 1922, 61; 1923, 72.

Nr.	Dichte	n_{D}	α_{D}	SZ.	VZ.	Ester- gehalt	VZ. nach Acety- lierung	Alko- hol- gehalt
I	0,8931 (18 °)		+4028'	0	81,1	28,4		_
II	0,9041 (30°)	1,4648 (30°)		3,6	197,9	69,3	238,5	10,4
Ш	0,8876 (15 °)	1,4726 (20°)	-2022	0	128,8	45,1		
IV	0,8875 (15°)	1,4715 (20°)	-2051'	0	128,8	45,1		
V	0,8969 (15°)	1,4647 (20°)	-1042'	0,9	181,2 ¹)	63,4	247,0 2)	18,8
VI	0,9220 (20°)	1,4757 (20°)	-4,1°	3,7	195,0 ¹)	68,2	244,5 2)	13,0

Tabelle 1

Der Estergehalt ist auf Acetat $C_{10}H_{17}O.CO.CH_3$, der Alkoholgehalt auf $C_{10}H_{18}O$ berechnet.

auffallend niedrige Verseifungszahl weist in dieselbe Richtung, nämlich daß die Destillation des Pflanzenmaterials entweder unvollständig oder von Zersetzung des Esterbestandteils begleitet war. Das Öl II stammt aus Blättern, die Simonsen im Schatten getrocknet und danach mit Wasserdampf destilliert hatte; aus der hohen Verseifungszahl zu schließen, ist die Destillation kunstgerecht ausgeführt worden, nach der hohen Dichte scheint aber beim Trocknen ein Teil der Terpene verloren gegangen zu sein. Natürlich können auch Unterschiede der Jahreszeit, des Klimas und des Standortes die Abweichung der Öle Nr. I und II voneinander und von den folgenden mitbedingt haben.

Die Öle Nr. III, IV, V und VI hat der eine von uns (R.) aus frischen (unzerkleinerten) Blättern und Zweigen destilliert, die in den Wäldern von Gulmarg (Kaschmir) gesammelt waren, und zwar die Öle Nr. III und IV, von denen die Regierung von Jammu und Kaschmir Proben nach Miltitz gesandt hatte, mit Wasser über freiem Feuer, die Öle Nr. V und VI aber mit Wasserdampf, der in einem besonderen Kessel erzeugt war. Untersuchungen in Srinagar (Kaschmir) hatten schon wechselnde

¹) Die auf 1,50 g Öl üblichen 10 ccm n/2-alkoh. Lauge reichten hier nicht aus; wir nahmen 20 ccm. Über den Estergehalt vgl. S. 116.

²) Die Acetylierung wurde in Xylollösung ausgeführt. Über das Verfahren vgl. E. Gildemeister, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. (1928), I, 729.

Werte, besonders für die Verseifungszahl, je nach dem zur Ölgewinnung angewandten Verfahren ergeben. Aus der Tab. 1 ist das Gleiche zu ersehen. Man wird also, um an dem wertvollsten Bestandteil des Öles - Linalylacetat - möglichst wenig einzubüßen, die Regel zu beachten haben, die früher von Schimmel & Co.1) für die beste Gewinnung des Lavendelöls aufgestellt worden ist, nämlich durch das ganz frische Material möglichst rasch Wasserdampf zu senden. Im vorliegenden Falle wird man die harten Blätter und Zweige erst gründlich zerkleinern müssen. Das Material aufzuspeichern wäre verfehlt, weil es alsbald unter starker Selbsterwärmung in Gärung gerät.

Bestandteile des Öls

Auf seine Bestandteile hat das Öl bisher nur J. L. Simonsen geprüft. Er zerlegte es unter 200 mm Druck in 10 Fraktionen und ermittelte als Siedegrenzen 130 und 190°. Die drei ersten, bis 150° übergegangenen Fraktionen machten nicht viel mehr als 5% aus. Seine Vermutung, daß sie Terpinen enthielten, fand er nicht bestätigt. (Hier sei bemerkt, daß bei diesen Temperaturen β-Phellandren sich schon stark polymerisiert.) Als Hauptbestandteile wies er l-Linalool und l-Linalylacetat nach. Den höher siedenden Anteil sprach er als kompliziertes Gemisch von Sesquiterpenalkoholen und Estern an.

Das von uns untersuchte Öl war braun, nach dem Entsäuern gelb. Es roch eigenartig, weniger gut als reines Linalylacetat, das allerdings im Geruch stark hervortrat. Eine verseifte Probe roch angenehm nach Linalool und Kölnischem Wasser. Von dem Öl V destillierten wir 1 kg über eine 1 m hohe, mit Glasabschnitten gefüllte Kolonne. Zuvor trockneten wir es mit wasserfreiem Natriumsulfat. Am Anfang verminderten wir den Druck nur so weit, daß Verluste an Terpenen noch vermieden blieben. Menge und Eigenschaften der Fraktionen zeigt die folgende Tab. 2.

Das allererste Destillat roch nach Essigsäure. Sie wird durch Spaltung von etwas Linalylacetat neben Myrcen entstanden sein, auf dessen Anwesenheit die besonders niedrige

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co., April 1907, 71.

Dichte der beiden ersten Fraktionen hindeutete. Die größten Fraktionen 7, 8, 9, auch 10 mit den höchsten Esterzahlen rochen rein nach Linalylacetat. Die letzten drei Fraktionen waren tief blaugrün, weshalb an ihnen $\alpha_{\rm D}$ nicht bestimmt werden konnte. Am Schluß der Destillation erstarrte das Öl im Ableitungsrohr krystallin.

Öl V	Menge Siede- in g bereich		mm	d ₁₅	n 2 0	α_{D}^{20}	Ester- gehalt					
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13	33,0 96,0 40,0 36,0 54,4 113,0 215,0 136,0 24,4 24,4 17,0	55 bis 62% ,, 64 ,, 75 ,, 90 ,, 95 ,, 95 ,, 95 ,, 96 ,, 100 ,, 110 ,, 120 ,, 140	22 17 15 15 15 12 11 11 11 11 5 5	0,846 0,839 0,842 0,877 0,883 0,895 0,904 0,905 0,906 0,908 0,927 0,929 0,944	1,4739 1,4796 1,4809 1,4651 1,4627 1,4618 1,4545 1,4545 1,4549 1,4720 1,4781 1,4887	+25°16′ +15 9 + 6 4 - 4 47 - 6 31 - 6 48 - 6 39 - 6 58 - 6 17 - 2 35	62,7 °/ ₀ 87,6 92,4 93,4 92,4					
14	50,0	Rückstand		ĺ								

Tabelle 2

Nachweis von α-Pinen

Die 1. Fraktion befreiten wir mit Sodalösung von der Essigsäure. Unter Atmosphärendruck siedete sie dann zwischen 155 und 162°. Ein dreimal über Natrium destillierter Teil zeigte:

Sdp. 157—160°, d₂₀ 0,8467, n_D²⁰ 1,4662, α_D^{20} + 26° 25′, Mol.-Refr. gef. 44,54, auf C₁₀H₁₆ \top Vierring ber. 43,91.

0,1012 g Öl: 0,3273 g CO₂, 0,1076 g H_2O .

 $C_{10}H_{16}$ Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 88,20 H 11,90

Für ein inaktives Pinen (aus dem Nitrosochlorid) hat O. Wallach 1) angegeben:

Sdp. 155—156°, d_{20} 0,858, $n_D^{\,2\,0}$ 1,4655.

Die Abweichungen unserer Zahlen und die hohe Molekularrefraktion erklären sich durch einen geringen Gehalt der Fraktion an Myrcen, dessen Konstanten lauten:

Sdp. 167°, d_{20} 0,798, $n_D^{2\circ}$ 1,4673, Mol.-Refr. 47,36.

¹⁾ Ann. Chem. 258, 344 (1890).

Bekanntlich gibt Pinen unter den üblichen Bedingungen festes Nitrosochlorid in um so größerer Menge, je schwächer optisch aktiv es ist. Dementsprechend entstand aus unserem ziemlich stark rechtsdrehenden Material sowohl nach dem Verfahren von O. Wallach 1) wie nach dem von P. Ehestädt 2) das Nitrosochlorid nur in unbedeutender Menge. Mit Methylalkohol aus der Chloroformlösung abgeschieden, schmolzen die weißen Blättchen bei 102°.

Als wir 20 g des Kohlenwasserstoffs mit einer eiskalten Lösung von 45 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser oxydierten, das Filtrat eindampften und mit Semicarbazidmischung versetzten, fiel Pinonsäure-semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 204° schmolz.

Nachweis von B-Phellandren

Eine Probe der 2. Fraktion siedete unter Atmosphärendruck von 174 bis 180°. Als ein Teil rasch über Natrium destilliert wurde, bildete sich viel Harz; das Destillat zeigte:

Sdp. 168—170°, d_{20} 0,830, n_D^{20} 1,4706, α_D + 14° 44′, $[\alpha]_D$ + 17,87°, Mol.-Refr. gef. 45,81, auf C₁₀H₁₆ | ber. 45,24 (die Exaltation weist auf Konjugation der beiden Äthylenbindungen hin).

0,1142 g Öl: 0,3677 g CO₂, 0,1244 g H₂O.

C10H18 Ber. C 88,15 H 11,85 Gef. C 87,81 H 12,19

Die Angaben von O. Wallach³) über β -Phellandren aus Wasserfenchelöl lauten:

Sdp., 57°, d20 0,852 und 0,848, n2° 1,4788 und n18 1,4759, $[\alpha]_{p} + 18,54^{\circ}$ und $14^{\circ} 45'$.

Auf 20 g der 2. Fraktion, die mit 80 g Ligroin verdünnt wurden, ließen wir in üblicher Weise langsam und unter guter Kühlung salpetrige Säure einwirken. Es schied sich reichlich festes Nitrit aus. Mit Wasser und Äther gewaschen und aus Chloroform mit Alkohol und Äther umkrystallisiert, bildete es eine schneeweiße, wollige Krystallmasse und schmolz wie das β-Nitrit des β-Phellandrens bei 97-98°.

¹⁾ Ann. Chem. 245, 251 (1888).

²⁾ Bericht von Schimmel & Co., Okt. 1910, S. 165.

³) Ann. Chem. 336, 43 (1904); 340, 2 (1905).

40 g derselben Fraktion schüttelten wir mit einer eiskalten $1^{\circ}/_{\circ}$ igen Lösung von 26 g Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung und behandelten die unangegriffenen 20 g Terpen nochmals mit Permanganat, wobei 7 g übrig blieben. Die wäßrigen Filtrate gaben nach dem Einengen an Chloroform etwas Glykol ab. Wir behandelten es mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampf und setzten das überdestillierte Öl von Aldehydgeruch mit Semicarbazidmischung um. Das entstandene Semicarbazon schmolz bei 195°. — Nach O. Wallach¹) entstehen auf diesem Wege aus β -Phellandren Tetrahydrocuminaldehyd (Semicarbazon Schmp. 204—205°) und Dihydrocuminalkoholneben 1-Isopropyl-cyclohexenon-(4):

50 g derselben Terpenfraktion schüttelten wir bei 20° in einer 3 Literflasche mit Sauerstoff in Gegenwart von 50 ccm Wasser. Nach 3 Tagen war das Öl ziemlich dick geworden und nahm von dem ständig durchgeleiteten Gase kaum mehr etwas auf. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil reagierte in kurzer Zeit mit Semicarbazid. Wir destillierten von dem zunächst öligen Semicarbazon noch vorhandenes Terpen mit Wasser-

¹⁾ Ann. Chem. 340, 12 (1905); 343, 29 (1905).

dampf ab, wuschen den Rückstand mit etwas Äther und Ligroin und krystallisierten ihn aus Methylalkohol um. Der Schmp. 1870 (185°) bestätigte die Erwartung, daß das Semicarbazon des 1-Isopropyl-cyclohexen-2-ons-(4) vorlag.

Das somit erwiesene, nicht geringe Vorkommen des β -Phellandrens im Skimmiaöl hat darum eine gewisse Bedeutung, weil in den meisten phellandrenhaltigen Ölen das α-Phellandren weit überwiegt und das Wasserfenchelöl, das bisher als Quelle des β-Phellandrens gedient hat, eine Seltenheit ist 1). Ob allerdings das Skimmiaöl seiner anderen wertvollen Bestandteile wegen künftig in größeren Mengen und regelmäßig destilliert wird, bleibt abzuwarten.

Bestätigung von Linalool

Die 4. Fraktion roch nach Linalool und glich auch in ihren physikalischen Eigenschaften (I) dem Linalool aus anderen Ölen $(II)^2$).

Nach dem Verfahren von H. Walbaum und O. Hüthig³) erhielten wir das Phenylurethan in Nadeln vom Schmp. 65°, das auch J. L. Simonsen zum Nachweis dargestellt hat, und weiterhin das α-Naphthylurethan vom Schmp. 53°.

Daß Linalool vorlag, zeigte schließlich auch das Verhalten gegen Ameisensäure (vgl. S. 121).

Bestätigung von Linalylacetat

Wiesen schon der Geruch und die Verseifungszahlen auf hohen Gehalt der 7.-10. Fraktion an Linalylacetat hin, so lagen auch ihre physikalischen Daten (I, vgl. Tab. 2, S.116) in den für l-Linalylacetat (II) angegebenen Grenzen4):

¹⁾ Neuerdings ist noch ein reichlicher Gehalt an l-β-Phellandren im Nadelöl von Abies nobilis Lindl. und anderen Coniferen aus Washington festgestellt worden.

²⁾ Vgl. Gildemeister, 3. Aufl., I, 423.

³⁾ Dies. Journ. [2] 67, 323 (1903).

⁴⁾ Vgl. Gildemeister I, 641.

Wir verseiften 20 g der 9. Fraktion mit alkoholischer Kalilauge und wiesen als Produkte Essigsäure vom Sdp. 118° (vgl. S. 122) und Linalool vom Sdp. $_7$ 82° durch Geruch, Dichte d $_{15}$ 0,869 und das Phenylurethan vom Schmp. 65° nach.

Nachweis von Azulen (C₁₅H₂₄)

Die 11., 12. und 13. Fraktion waren blau bis blaugrün.

J. L. Simonsen fand bei sorgfältiger Prüfung seiner höheren Fraktionen, die blau fluorescierten, keinen Anthranilsäuremethylester.

Bei der Destillation einer neuen Portion Öl unter 7 mm Druck erhielten wir 11 g einer Fraktion von 140—170°, die praktisch den ganzen blauen Stoff enthielt. Wir verdünnten mit 30 ccm Petroläther, kühlten auf — 10° ab und schüttelten rasch mit ebenfalls stark gekühlter Phosphorsäure (d₁₅ 1,70) durch. Die Petrolätherschicht wurde farblos, die Phosphorsäure rotbraun. Mit Petroläther gewaschen und auf Eis gegossen, gab diese das Azulen wieder frei. Wir trennten es mit Äther ab, trockneten mit Natriumsulfat und erhielten etwa 1 g tief blaugrünes Öl. In absolutem Alkohol gab es mit heiß gesättigter, alkoholischer Lösung von Pikrinsäure nach dem Eindunsten glänzend schwarze Nadeln, die bei 118° schmolzen. A. E. Sherndal¹), der dieses Verfahren zur Abtrennung von Azulen angegeben hat, verzeichnet für Azulenpikrat denselben Schmelzpunkt.

Nachweis von Bergapten

Am Schluß der Destillation war im Kühlrohr ein Sublimat von Kryställchen aufgetreten. Mit diesen geimpft, erstarrte die 13. Fraktion krystallin. Wir entfernten das anhaftende Öl durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol auf dem Saugfilter und krystallisierten aus Alkohol um. Die zarten weißen Nadeln verfilzten sich beim Schütteln im Glase zu kleinen Ballen und schmolzen bei 188°. Eine Mischung mit Bergapten aus Bergamottöl schmolz nicht niedriger. Beim Erhitzen an der Flamme trat aromatischer Geruch auf.

¹) Journ. Amer. chem. Soc. 37, 167, 1537 (1915).

4,332 mg Subst.: 10,560 mg CO₂, 1,590 mg H₂O.

Ber. C 66,64 H 3,70 Gef. C 66,48 H 4,11.

Bergapten ist bisher nur in wenigen anderen Rutaceen. nämlich im Bergamottöl und in den Früchten von Ruta graveolens L. und Fagara xanthoxyloides Lam., aufgefunden worden. Es ist nach C. Pomeranz ein Cumaron-Cumarin-Derivat und hat nach H. Thoms und H. Baetcke 1) die Formel

Die Meinung früherer Autoren, Bergapten sei durch Luftoxydation der im Bergamottöl enthaltenen Kohlenwasserstoffe erzeugt worden, ist hinfällig, weil Bergapten nun auch im Öl von Skimmia laureola nachgewiesen ist, dessen Terpene andere als die des Bergamottöls sind. Wir wissen überdies jetzt, daß die Autoxydationsprodukte von Terpenen ganz anderer Art und keinesfalls Abkömmlinge des Cumarins sind.

Andere Versuche

Die Prüfung von 250 g terpenfreiem und verseiftem Öl auf primäre und sekundäre Alkohole mittels Phthalsäureanhydrid (in Benzol bzw. ohne Lösungsmittel und auch in Pyridin) ergab nur ganz wenig Öl, dessen Geruch an Geraniol erinnerte. Dieses konnte auch ein Umwandlungsprodukt des Linalools sein.

150 g desselben Öls vermischten wir mit der gleichen Menge konz. Ameisensäure²). Die Mischung erhitzte sich bis 95°, färbte sich erst rosa, dann tiefrot und schließlich hellgelb und trennte sich in zwei Schichten. Aus der oberen Schicht entführte Wasserdampf Terpene und Formiate, während viel Polyterpen zurückblieb. Aus dem flüchtigen Teil destillierten wir die Terpene ab, um danach den von 190-210° siedenden Rest mit alkoholischer Natronlauge zu verseifen. Den so aus

¹⁾ Ber. 45, 3705 (1912).

²⁾ Vgl. J. Bertram u. H. Walbaum, Dies. Journ. [2] 45. 601 (1892).

dem Formiat freigewordenen Alkohol destillierten wir mit Wasserdampf über und bestimmten in einer Probe der erhaltenen 6 g Öl durch Acetylierung in Xylol und Verseifung den Gehalt zu $70^{\circ}/_{\circ}$ (berechnet auf Alkohol $C_{10}H_{18}O$). Aus anderen 3 g des Öls ließ sich ein Phenylurethan vom Schmp. 112° darstellen, das den Schmelzpunkt des α -Terpineol-phenylurethans nicht herunterdrückte. Ob dieses α -Terpineol frei oder als Ester schon im Skimmiaöl vorhanden oder erst in bekannter Weise aus Linalool entstanden war, ist fraglich. Jedenfalls verlief ein Versuch, den wir mit Linalool aus Linaloöl anstellten, ganz ähnlich.

Veranlaßt durch Simonsens Angabe, die höheren Fraktionen enthielten u. a. Sesquiterpenalkohole, vereinigten wir die 11. und 12. Fraktion und die öligen Anteile der 13. und setzten 25 g in Äther im Laufe mehrerer Tage mit 5 g Natriumdraht, weiterhin mit Phthalsäure-anhydrid in Äther um. Die erhaltene geringe Menge öliger Phthalestersäure lieferte bei der Verseifung mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das nur zu einer Mikroanalyse reichte, die auf eine Formel $C_{15}H_{26}O_2$ passende Zahlen ergab. — In dem von Natrium unangegriffenen Teil Sesquiterpene vermutend, sättigten wir ihn mit Chlorwasserstoff. Statt eines festen Hydrochlorids entstand ein schwarzes Öl.

Zur Prüfung auf Aldehyde und Ketone eignete sich das Verfahren mit Hydroxylamin-chlorhydrat¹) wegen des Estergehalts nicht. Wir schüttelten 250 g des ursprünglichen Öls 6 Stunden lang mit 100 g Natriumbisulfitlösung und erhielten aus dieser Lösung und den zugehörigen Waschwässern mit Soda sehr wenig Öl, das ähnlich wie Citral roch und nur spurenweise festes Semicarbazon bildete. Vermutlich handelte es sich nur um Isopropyl-cyclohexenon, das Autoxydationsprodukt des β -Phellandrens.

Die bei der Verseifung von 250 g Öl erhaltenen Säuren erwiesen sich, mit Wasserdampf gereinigt, durch das einheitliche Aussehen ihres Bariumsalzes, den scharfen Sdp. 118° und das Äquivalentgewicht 59,8 (ber. 60,0) als ziemlich reine Essig-

Literatur und n\u00e4here Angaben vgl. Berichte von Schimmel & Co-1928, 19—21; 1929, 20 und 152—153.

säure. — Der neutrale Teil bestand, wie zu erwarten war und eine fraktionierte Destillation zeigte, ganz überwiegend aus Linalool (Sdp.₈ 80-85°, d.₅ 0,867-0,869)¹).

Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Öl enthält ungefähr 13% Terpene, und zwar d-α-Pinen und in ungleich größerer Menge d-\(\beta\)-Phellandren. Die Hauptbestandteile sind l-Linalool mit etwa 18 und l-Linalylacetat mit etwa 63°/o. Im höchstsiedenden Rest finden sich Azulen und Bergapten; Azulen entsteht erst bei der Destillation. Andere Säuren als Essigsäure sind an der Esterbildung nicht beteiligt; in geringer Menge erscheint Essigsäure im Vorlauf. Primäre oder sekundäre Alkohole, Aldehyde oder Ketone sind nicht oder nur spurenweise vorhanden.

Die Versuche sind während des Jahres 1929 im Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig ausgeführt worden.

Tharandt bei Dresden, Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Technischen Hochschule Dresden, Abt. Forstliche Hochschule Tharandt.

¹⁾ Einzelheiten in der Dissertation von T. Ch. Rajdhan, "Untersuchungen über Inhaltstoffe zweier in Kaschmir heimischer Pflanzen", Leipzig 1930.