101. F. W. Semmler: Zusammensetzung des ätherischen Oels der Eberwurzel (Carlina acaulis L.).

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Febr. 1906; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die trockne Wurzel von Carlina acaulis liefert bei der Wasserdampfdestillation (vergl. Semestralbericht von Schimmel & Co. Leipzig, April 1889, 44) ca. 2 pCt. eines schweren, narkotisch riechenden, ätherischen Oels. Erwähnte Firma fand, dass die Hälfte dieses Oels zwischen 265—300° siedet, worauf Zersetzung eintritt und die andere Hälfte total verharzt; das Volumgewicht des Rohöls beträgt $d_{18} = 1.030$. — Die erste eingehende Untersuchung wurde von Semmler (Chem.-Ztg. 13, 1158 [1889]; Centralbl. 1889, II, 595) ausgeführt. Das Oel stammte aus der 1880er Ernte und war ebenfalls von der Firma Schimmel & Co. geliefert worden. Semmler constatirte $d_{21.9} = 1.0286$; die Analyse des Rohöls ergab 84.89 pCt. C, 6.75 pCt. H, 7.36 pCt. O. Durch fractionirte Destillation wurde ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das Carlinen, abgeschieden, das schliesslich über metallischem Natrium gereinigt wurde: $Sdp_{20.} = 139 - 141°$, $d_{23.8} = 0.8733$; ist zu ca. 12 pCt. im Rohöl enthalten. Der Hauptbestandtheil des Rohöls, der sauerstoffhaltig ist, zeigt: $Sdp_{21.} = 169 - 171°$; er ist specifisch schwerer als Wasser. Als dritten Bestandtheil des Carlinaöls konnte Semmler einen in einer Kältemischung in weissen Blättchen auskrystallisirenden Körper in geringer Menge constatiren. —

H. Haensel in Pirna (vergl. Bericht des ersten Quartals 1902) erhielt ebenfalls durch Abkühlung einen weissen, krystallinischen Körper, der bei 61° schmilzt; Haensel fand für das Rohöl schwache Linksdrehung (— 3.5°) und $d_{15} = 1.042$. —

Gadamer (Arch. d. Pharm. 1903, 44) beschäftigte sich mit dem Carlinaöl, um eventl. gelegentlich seiner Atractylol-Untersuchung nach einem Sesquiterpenhydrat in diesem Oel zu forschen; jedoch konnte er ein solches nicht finden. Gadamer constatirte für das Rohöl $d_{15/4} = 1.047$, ferner erhielt er aus 60 g Rohöl 0.1 g eines phenolartig riechenden Syrups, der schwach sauer reagirte und sich mit Eisenchlorid schwach orange färbte. Durch fractionirte Destillation wurde das von diesem Phenol befreite Oel in mehrere Theile zerlegt, von denen der erste das Carlinen Semmler's enthalten musste. Für den Hauptantheil fand Gadamer: $Sdp._{17-16} = 158 - 160°$, $d_{20/4} = 1.059$, $n_D^{20} = 1.58083$. Aus den Elementaranalysen und im Verein mit der Molekulargewichtsbestimmung glaubte Gadamer, soweit ein derartiger Schluss nach der blossen Reinigung durch fractionirte Destillation

überhaupt möglich war, eine Formel $C_{14}H_{12}O$ für diesen Hauptbestandtheil des Carlinaöls in Betracht ziehen zu können. Gegen Aldehyd- resp. Keton- und gegen Alkohol-Reagentien erwies sich dieser Hauptbestandtheil als indifferent.

Resultate der jetzigen Untersuchung.

Die grosse Indifferenz, die dieser Hauptbestandtheil des Carlinaöls gegen alle Reagentien zeigte, wie von Gadamer und mir gefunden wurde, liessen zunächst keinen anderen Weg übrig, als durch fractionirte Destillation sorgfältigste Trennung vorzunehmen. Meine Versuche wurden mit einem Destillat der 1893er Ernte im Jahre 1894 wieder aufgenommen. Dieses Rohöl zeigte: $d_{19} = 1.0333$, $n_D = 1.56960$; die Analyse des Rohöls ergab 85.2 pCt. C, 6.7 pCt. H. Auch diesmal konnte ein Gehalt von ca. 12—15 pCt. Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ festgestellt werden. Dieses Carlinen zeigte $Sdp_{20.} = 139 - 141^0$, $d_{23.8} = 0.8733$, $n_D = 1.492$; hieraus berechnet sich eine Molekularrefraction, welche zwei doppelte Bindungen verlangt, sodass wir demnach eins der seltenen monocyclischen, zweifach ungesättigten Sesquiterpene vor uns haben. Schon 1889 (a. a. O.) betonte ich das anomale, niedrige Volumgewicht dieses Sesquiterpens und folgerte, dass es sich wesentlich von sämmtlichen, bis dahin bekannten Sesquiterpenen in der Constitution unterscheiden müsse. Das Carlinen gehört mit dem inzwischen entdeckten Zingiberen in die Reihe der monocyklischen Sesquiterpene.

Als zweiten Bestandtheil konnte ich wiederum in geringen Mengen ein Stearopten constatiren, das den Schmp. 62—62.5° zeigte und als Palmitinsäure (Schmp. 62°) charakterisirt wurde; 0.1177 g gaben 0.3231 g CO_2 und 0.1337 g H_2O = 74.86 pCt. C und 12.62 pCt. H, während sich für $C_{16}H_{32}O_2$ 75.00 pCt. C und 12.50 pCt. H berechnen. Die Palmitinsäure scheidet sich besonders dann aus, wenn man die hochsiedenden Antheile in strenger Winterkälte oder in einer Kältemischung längere Zeit stehen lässt; auch lässt sie sich mit Soda resp. Alkalien extrahiren.

Der dritte, und zwar der Hauptbestandtheil des Carlinaöls, wurde durch wiederholte fractionirte Destillation im Vacuum abgeschieden; ich nenne ihn »Carlinaoxyd«, $Sdp_{20.} = 167 - 168^0$, $d^{17}/_{17} = 1.066$, $n_D = 1.586$, optisch inactiv. Von den sehr zahlreich angestellten, übereinstimmenden Analysen seien zwei erwähnt:

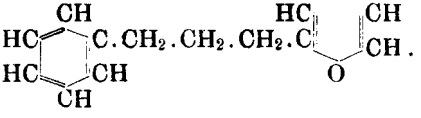
0.1768 g Sbst.: 0.5547 g CO_2, 0.0892 g H_2O = 85.57 pCt. C und 5.61 pCt. H. — 0.2706 g Sbst.: 0.8465 g CO_2, 0.1416 g H_2O = 85.31 pCt. C und 5.81 pCt. H.

$C_{14}H_{12}O$. Ber. C 85.71, H 6.12.
$C_{13}H_{10}O$. » » 85.67, » 5.53.
$C_{12}H_{10}O$. » » 84.71, » 5.88.

Wenn man in Betracht zieht, dass man es nur mit einer Fraction zu thun hat, die allerdings, trotzdem sie in mehrere Theile zerlegt wurde, immer dieselben analytischen Resultate ergab, so ist aus den Analysen auf einen Körper $C_{13}H_{10}O$ zu schliessen.

Zur Feststellung der Natur des Sauerstoffatoms wurde versucht, ein Semicarbazon, Oxim, Phenylhydrazon, Thiosemicarbazon, Oxamazon zu erhalten, aber die Versuche verliefen resultatlos; ebensowenig gelang es, mit Carbanil, Phtalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid u. s. w., eine Hydroxylgruppe nachzuweisen. Aber auch gegen Natrium war der Körper nicht indifferent, sodass auch die Oxydnatur ausgeschlossen zu sein schien. Der hohe Brechungsexponent und das hohe Volumgewicht sprachen für die Anwesenheit vieler doppelter Bindungen. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergab grosse Mengen Benzoesäure, sodass zweifellos die Anwesenheit eines Phenylrestes in dem Hauptbestandtheil anzunehmen war. Aber erst die Reduction mit Natrium und Alkohol brachte Klarheit in die Natur dieser Verbindung.

Tetrahydro-carlinaoxyd = 1-Phenyl-3-α-furyl-propan,



10 g der Hauptfraction werden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, dazu allmählich 20 g metallisches Natrium gesetzt unter weiterem Hinzufügen von absolutem Alkohol, sobald Alkoholat sich auszuscheiden beginnt. Das Reactionsproduct wird mit Wasserdampf abgetrieben und ausgeäthert, der Aether mit Wasser gewaschen, um den Alkohol zu entfernen. Nach dem Absieden des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches im Vacuum unter Hinzufügen von etwas metallischem Natrium unter 10 mm Druck bei ca. 135°, unter gewöhnlichem Druck bei ca. 262° (uncorr.) siedet.

$C_{13}H_{14}O$. Ber. C 83.87, H 7.53.
Gef. » 83.87, » 7.70.

Danach ist der ursprüngliche Körper unzweifelhaft unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in ein Tetrahydroproduct übergegangen.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat (6 At. O) führte das Tetrahydroproduct in γ-Phenyl-n-buttersäure, $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$, vom Schmp. 52° über.

0.1403 g Sbst.: 0.3753 g CO_2, 0.091 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17, H 7.3.
Gef. » 72.98, » 7.2.

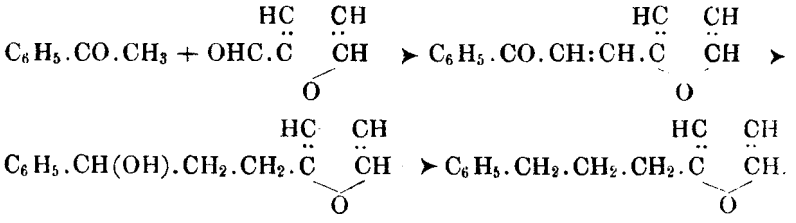
Die Säure siedet unter 10 mm Druck bei ca. 165°, zeigt im flüssigen Zustande das Volumgewicht $d_{20} = 1.1366$ und bildet silberglänzende Blättchen; der Schmelzpunkt der auf anderem Wege gewonnenen Säure wird zu 51.7° angegeben. Durch weitere Oxydation wird aus dieser Säure Benzoësäure erhalten. Bei der Titration verbrauchte die Säure $C_{10}H_{12}O_2$ für 0.0351 g Sbst. 2.1 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge, während die Theorie 2.13 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge verlangt.

Durch Ueberführung der Tetrahydroverbindung $C_{13}H_{14}O_2$ in die γ-Phenyl-*n*-buttersäure war für dieses Molekül die Gruppirung $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.C$, also $C_{10}H_{11}$ festgelegt; es erübrigte, C_3H_3O hiermit zu verbinden. Das Volumgewicht betrug 1.005, $n_D = 1.529$, woraus Mol.-Ref. zu 57.3 berechnet; da sich die Tetrahydroverbindung unzersetzt über metallischem Natrium destilliren lässt, so konnte nur ein Oxyd vorliegen; Mol.-Refr. berechnet sich aus den gefundenen Zahlen zu 57.3, während ein Oxyd $C_{13}H_{14}O_5 = 57.4$ verlangt. Hieraus ergiebt sich, dass der Rest C_3H_3O eine Oxydbindung und zwei doppelte Bindungen aufweisen musste. Alle diese Eigenschaften liessen vermuthen, dass dieser Rest mit $C_{10}H_{11}$ als Furanring verbunden ist. Da der Furanring bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zerstört, auch bei der Oxydation mit Ozon glatt γ-Phenylbuttersäure erhalten wurde, so wurde zur Entscheidung der Frage nach der Constitution des Tetrahydroxyds zur Synthese geschritten.

Synthese des 1-Phenyl-3-α-furyl-propans.

Zunächst wurde das 1-Benzoyl-2-α-furyl-äthylen synthetisirt. Es liegt eine Notiz von Kostanecki (diese Berichte 29, 2248 [1896]) vor, nach welcher dieser Körper aus Acetophenon und Furfurol mit Kalilauge dargestellt wurde. Um die Ausbeute zu erhöhen und die Reaction schneller zu beendigen, löste ich molekulare Mengen von Acetophenon und Furfurol in absolutem Alkohol und setzte diese Lösung zu einer kalten alkoholischen Natriumäthylatlösung. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das Condensationsproduct zeigte die Zusammensetzung eines Benzoylfuryläthylens, $C_{13}H_{10}O_2$, und siedete constant unter 11 mm Druck bei 187°, $d_{20} = 1.1140$. Jedoch nicht immer verläuft die Condensation in diesem Sinne, sondern besonders bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung erstarrt das Ganze zu Nadeln, und es entsteht ein festes Condensationsproduct. — Reducirt man das Keton $C_{13}H_{10}O_2$ mit Natrium und Alkohol, so erhält man ein Gemenge von Reductionsproducten, von denen 1. ca. 10 pCt. Vorlauf sind. 2. ca. 30 pCt. Alkohol $C_{13}H_{14}O_2$; $Sdp_{10.} = 163°$, $d_{20} = 1.1002$, $n_D = 1.5483$.

Wir haben folgende Reactionen:



Der Vorlauf wurde über metallischem Natrium destillirt und siedete glatt unter 10 mm Druck bei 135°; das Volumgewicht betrug 1.005, $n_D = 1.529$.

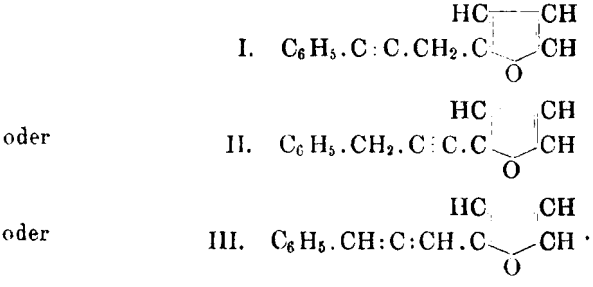
Angew. Sbst.: 0.0921 g. Gef. 0.2824 g CO_2, 0.0649 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O$. Ber. C 83.87, H 7.53.

Gef. » 83.62, » 7.83.

Dieses Oxyd ist in nichts von dem durch Reduction aus dem Hauptbestandtheil des Carlinaöls erhaltenen Oxyd zu unterscheiden. —

Constitution des Hauptbestandtheils, des Oxyds $C_{13}H_{10}O$, des Carlinaöls. Durch Aufklärung der Constitution des Reductionsproductes, des Oxyds $C_{13}H_{14}O$, ist die Anordnung der Kohlenstoffatome auch für $C_{13}H_{10}O$ gegeben; es erübrigt, festzustellen, ob die zwischen der Phenyl- und der Furyl-Gruppe stehenden drei Kohlenstoffatome durch zwei doppelte Bindungen oder durch eine Acetylen- und eine einfache Bindung mit einander verbunden sind. Es liegen drei Möglichkeiten vor:



Es ist von Hause aus sehr unwahrscheinlich, dass eine acetylenartige Verbindung vorliegt, sondern wir werden es mit der Verbindung III zu thun haben. Für diese Auffassung spricht auch die Molekularrefraction des Carlinaoxyds, indem sich aus dem oben mitgetheilten Volumgewicht und dem Brechungsexponenten M.-R. zu 57.3 berechnet, während $C_{13}H_{10}O$ [7] 56.7 verlangt, dagegen $C_{13}H_{10}O$ [5] 55.7 erfordert. Kommt dem Carlinaoxyd $C_{13}H_{10}O$ die Formel III zu, so hätten wir es mit einem 1-Phenyl-3-α-furyl-allen zu thun.

In Gemeinschaft mit Hrn. Ascher, mit dem ich die weitere Ausarbeitung der Synthese des Tetraoxyds $C_{13}H_{14}O$ sowie die nach verschiedenen Richtungen hin unternommenen Synthesen des Carlinaoxyds $C_{13}H_{10}O$ in Angriff genommen habe, werde ich an anderer Stelle ausführlicher über alle diese Verbindungen berichten.

Schon jetzt unterliegt es keinem Zweifel, dass in dem Carlinaoxyd in der That ein Furanring vorkommt, der mit einem Phenylrest durch drei Kohlenstoffatome verbunden ist. Furanringe sind in ätherischen Oelen mit Sicherheit als Bestandtheile der Letzteren, d. h. bereits fertig gebildet in der Pflanze, nicht nachgewiesen worden. Zuweilen ist man in ätherischen Oelen auf Furfurol gestossen, z. B. im Nelken- und Nelkenstiel-Oel, ferner im Bayöl-Vorlauf, im Ceylon-Zimmt-, Cypressen- und Lavendel-Oel, auch in den Destillationswassern des westindischen Sandelholz- und Vetiver-Oels; ferner giebt das Petitgrainöl Furfurolreaction. Man war bisher der Ansicht, dass das Furfurol seine Entstehung der Zersetzung einer zu den Kohlehydraten gehörigen Verbindung verdankt (vergl. auch »Die ätherischen Oele« von Gildemeister und Hoffmann, S. 219). Durch den Nachweis, dass der Hauptbestandtheil des Carlinaöls (über 80 pCt.) aus dem Furanderivat besteht, erscheint das Vorkommen des Furfurols in ätherischen Oelen, sowie der Furanabkömmlinge überhaupt, in einem neuen Lichte; Letztere gehören demnach zweifellos zu den bereits in der Pflanze vorkommenden, fertig gebildeten Bestandtheilen, die bei der Wasserdampfdestillation als ätherisches Oel übergehen. Wenn demnach das Furfurol in vielen Fällen zweifellos auch von Zersetzungsproducten, die den Kohlehydraten nahe stehen, herrührt, so können wir doch mit Sicherheit annehmen, dass auch ein Theil des Furfurols von derartigen Verbindungen, wie es das Carlinaoxyd ist, herstammt; durch Wasseranlagerung an das Carlinaoxyd und Aufspaltung des Moleküls könnten z. B. glatt Furfurol und Styrol entstehen.

Berlin, Anfang Februar 1906.