

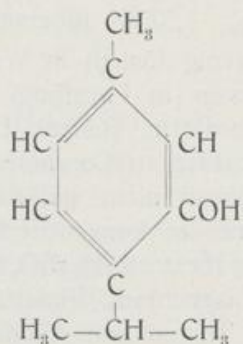
geranioladiëncarbonsäure und Δ^4 -Cyclogeraniumsäure, die nach besonderem Verfahren¹⁾ in's zugehörige Δ^4 -Cyclocitral umgewandelt wird.

Phenole und Phenoläther.

Die Phenole und ihre Äther werden in ätherischen Ölen häufig angetroffen und haben auch vielfach eine bedeutende praktische Verwertung erlangt, was zu ihrer Darstellung im Großbetriebe geführt hat. Thymol findet beispielsweise wegen seiner antiseptischen Wirkung Verwendung, Anethol wird in der Pharmazie und Likörfabrikation viel gebraucht, aus Eugenol und Safrol werden die wertvollen Riechstoffe Vanillin und Heliotropin bereitet.

Die einfacheren Vertreter dieser Verbindungen kommen in den ätherischen Ölen seltener vor.

Thymol.



Thymol (Isopropyl-m-kresol), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, wird häufig von Carvacrol begleitet. Neben p-Cymol und Terpenen findet es sich in größter Menge im Ajowanöl und kommt außerdem vor im Öle von *Ocimum viride*, *Monarda punctata*, *Satureja Thymbra*, *Origanum floribundum*, Thymianöl, Öl von *Thymus capitatus*, Quendelöl, Öl von *Mosla japonica* und wahrscheinlich im canadischen Minzenöl und Cunilaöl. Manchmal scheidet es sich aus den Ölen schon bei gewöhnlicher Temperatur fest ab.

¹⁾ Merling, Berl. Berichte 41 (1908), 2064.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Thymol dient im Großbetriebe meist Ajowanöl.

Künstlich kann es auf verschiedene Weise dargestellt werden; interessant ist seine Bildungsweise aus Dibrommenthon durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin¹⁾.

Thymol bildet farblose, durchsichtige, monokline oder hexagonale, nach Thymian riechende Kristalle, die bei 50,5 bis 51,5° schmelzen und bei 232° (752 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf) sieden. Thymolkristalle sinken im Wasser unter, sind also schwerer als 1, geschmolzenes Thymol ist dagegen leichter und schwimmt auf der Oberfläche des Wassers; es kann erheblich unter seinem Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden. An überschmolzenem Thymol hat Perkin²⁾ folgende spezifische Gewichte ermittelt:

$d_{40} 0,9872$, $d_{15} 0,9790$, $d_{20} 0,9757$, $d_{25} 0,9723$, $d_{50} 0,9624$.

Den Brechungsindex ($n_{D24,40}$) geben Nasini u. Bernheimer³⁾ zu 1,51893 an.

Schimmel & Co. fanden:

$d_{15} 0,9760$ und $n_{D20} 1,52269$ (überschmolzen).

Thymol ist nur wenig löslich in Wasser (1:1200) und in Glycerin (1:1000), besser in Paraffinöl (etwa 1:20), leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, flüchtigen und fetten Ölen. Im Gegensatz zu Carvacrol wird die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, dagegen zeigen die beim Lösen von Thymol in konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Thymolsulfosäuren, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3)(C_3H_7)(OH)$, in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid Violett färbung.

Als Phenol bildet Thymol mit Alkalien in Wasser lösliche Salze und kann aus den ätherischen Ölen durch Schütteln mit verdünnten (5- bis 10-prozentigen) Laugen isoliert werden, ein Verfahren, das auch zur quantitativen Bestimmung des Thymols benutzt wird (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Phenolbestimmung).

Von Derivaten des Thymols sind hervorzuheben das Phenylurethan vom Smp. 107° und die durch Einwirkung von salpetriger

¹⁾ Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte 29 (1896), 420.

²⁾ Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1183.

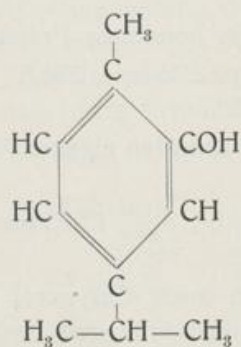
³⁾ Gazz. chim. ital. 15 (1885), 59; Jahresber. d. Chem. 1885, 314.

Säure entstehende Nitrosoverbindung vom Smp. 160 bis 162¹⁾. Durch Oxydation kann es in Thymochinon übergeführt werden.

Wie seine Derivate besitzt Thymol stark desinfizierende Eigenschaften, die jedoch durch Einwirkung oxydierender Fermente bei Gegenwart von Luft aufgehoben werden können²⁾.

Weder vom Thymol noch vom Carvacrol sind Äther in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Guillaumin³⁾ hat Isomere des Thymols dargestellt und beschrieben, doch ist noch nichts darüber bekannt, ob diese auch in ätherischen Ölen vorkommen.

Carvacrol.



Carvacrol (Isopropyl-o-kresol), $C_{10}H_{14}O$, findet sich hauptsächlich in Ölen von Labiaten. Bisher ist es nachgewiesen worden im Campheröl, Schinusöl, Öl von *Monarda punctata* (?), *M. fistulosa*, *M. citriodora*, Bohnenkrautöl, Öl von *Satureja montana*, Dostenöl (?), Triester, Smyrnaer, cyprischen und syrischen Origanumöl, Thymianöl, Quendelöl und im Öl von *Thymus capitatus* (?).

Künstlich kann es aus dem isomeren Carvon durch Behandeln mit Kali, Schwefel- oder Phosphorsäure, aus Campher durch Erhitzen mit Jod, aus Cymolsulfosäure durch Verschmelzen mit Kali, ferner aus einer Reihe von Terpendervaten dargestellt

¹⁾ Über die Darstellung vgl. Klages, Berl. Berichte 32 (1899), 1518.

²⁾ Cousin u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 26 (1907), 487.

³⁾ Étude chimique et pharmacologique des thymols synthétiques dérivés des acides crésotiniques. Inaug.-Dissert., Paris 1909; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 137.

werden, z. B. aus Thujon, Carvenon, Carvotanacetone, Dihydrocarvon, Nitrosopinen, Ketoterpin und Terpinenerythrit.

Carvacrol ist, frisch destilliert, ein farbloses, mit der Zeit dunkler werdendes, dickflüssiges Öl, das in der Kälte erstarrt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Als Konstanten werden angegeben:

Smp. $+ 0,5$ bis $+ 1^{\circ}$, Sdp. 236 bis 237° (korr.), $d_{15^{\circ}}$ $0,981$, n_D $1,525^1$).

Sdp. 119° (16 mm), $d_{20^{\circ}}$ $0,9782$, n_D $1,5228^2$).

Für Carvacrol aus Origanumöl fand Gildemeister³⁾:

Smp. $+ 0,5^{\circ}$, Sdp. $235,5$ bis $236,2^{\circ}$ (742 mm), $d_{15^{\circ}}$ $0,980$, $d_{20^{\circ}}$ $0,976$, $n_{D20^{\circ}}$ $1,52338$

und für ein aus Carvon bereitetes Präparat:

Smp. $+ 0,5^{\circ}$, Sdp. 236 bis $236,5^{\circ}$ (742 mm), $d_{15^{\circ}}$ $0,983$, $d_{20^{\circ}}$ $0,979$, $n_{D20^{\circ}}$ $1,52295$.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachteten Schimmel & Co.:

$d_{15^{\circ}}$ um $0,98$, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ $1,523$ bis $1,524$, löslich in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Wie Thymol kann auch Carvacrol den Ölen durch Ausschütteln mit Alkalilaugen entzogen und der Menge nach bestimmt werden (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Phenolbestimmung). Zu beachten ist dabei, daß das Carvacrol der alkalischen Lösung durch Schütteln mit Äther wieder vollständig entzogen werden kann⁴⁾; ebenso läßt es sich selbst aus stark alkalischer Lösung durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden, eine Eigenschaft, die von den Phenolen nur noch Thymol zeigt⁵⁾.

Anhaltendes mäßiges Erhitzen mit Ätzkali führt das Carvacrol in die mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, bei 93° schmelzende Isooxycuminsäure, $(CH_3)_2 CH C_6 H_3 (OH) CO_2 H$ (4-Methoxyäthylphenol-2-methylsäure-1), über⁶⁾. Bei der Oxydation mit

¹⁾ Jahns, Berl. Berichte 15 (1882), 817.

²⁾ Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3353.

³⁾ Arch. der Pharm. 233 (1895), 188.

⁴⁾ Jahns, Berl. Berichte 15 (1882), 817.

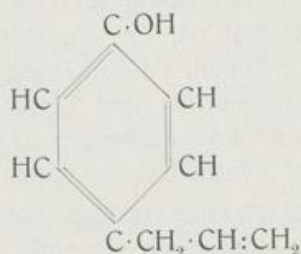
⁵⁾ Klages, ibidem 32 (1899), 1517.

⁶⁾ Jacobsen, Berl. Berichte 11 (1878), 573, 1061.

Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon, das in gelben Tafeln vom Smp. $45,5^{\circ}$ kristallisiert¹⁾. Durch Reduktion nach Sabatier und Senderens erhält man ein Gemisch zweier isomerer Alkohole, α - und β -Carvacromenthol, und aus letzterem durch Oxydation mit Chromsäure i-Tetrahydrocarvon²⁾.

Zum Nachweis des Carvacrols eignen sich das Phenylurethan³⁾, Smp. 140° , sowie das Nitrosocarvacrol, zu dessen Darstellung man am besten nach der Vorschrift von Klages⁴⁾ verfährt, indem man Carvacrol in der vierfachen Menge bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure löst und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit eine konzentrierte Natriumnitritlösung eintröpfen läßt. Nach einigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei der Nitrosoverbindung, die zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Sie bildet gelbe Nadeln vom Smp. 153° . Die Benzoylverbindung des Nitrosocarvacrols schmilzt bei 110° .

Chavicol.



Chavicol (p-Allylphenol), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$, kommt in einzelnen Betelblätterölen und im Bayöl vor und besitzt stark antiseptische Eigenschaften.

Es ist eine farblose, bei etwa 237° siedende Flüssigkeit, die nach Eykman⁵⁾ d_{15}° 1,033 und n_D 1,5441 besitzt.

¹⁾ Reychler, Bull. Soc. chim. III. 7 (1892), 34; Chem. Zentralbl. 1892, I. 380.

²⁾ Brunel, Compt. rend. 141 (1905), 1245; 145 (1907), 1427.

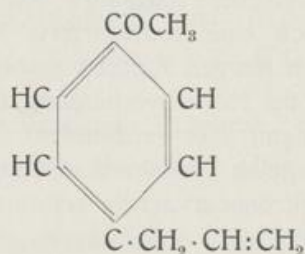
³⁾ Goldschmidt, Berl. Berichte 26 (1893), 2086, Anm.; vgl. auch Gildemeister, Arch. der Pharm. 233 (1895), 188.

⁴⁾ Berl. Berichte 32 (1899), 1518.

⁵⁾ Berl. Berichte 23 (1890), 862.

Zu seinem Nachweis werden aus den durch Lauge abgetrennten Rohphenolen des Betelblätteröls die von 235 bis 240° siedenden Anteile herausfraktioniert und durch Methylieren in das unten beschriebene Methylchavicol übergeführt, dessen Identifizierung leicht gelingt. Die wäßrige Lösung von Chavicol wird durch Eisenchlorid intensiv blau, die alkoholische kaum blau gefärbt.

Methylchavicol.



Methylchavicol (Estragol, Isoanethol, p-Allylanisol), $C_{10}H_{12}O$, ist zuerst im Anisrindenöl, später auch im Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl (?), Öl von *Persea gratissima*, Bayöl, Anisöl, Kerbelöl, Fenchelöl, Öl von *Pseudocymopterus anisatus*, im deutschen, französischen und japanischen Basilicumöl, im Esdragonöl und im amerikanischen Holzterpentinöl gefunden worden. Auch auf synthetischem Wege hat man es erhalten.

Methylchavicol ist eine farblose, optisch inaktive, schwach anisartig riechende Flüssigkeit, die nicht den intensiv süßen Geschmack wie Anethol besitzt. Es siedet bei 215 bis 216° (korr.)¹⁾ und hat bei 11,5° $d_{15} 0,979$ und $n_D 1,5244$ ²⁾. Der aus Esdragonöl isolierte Äther hat nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften:

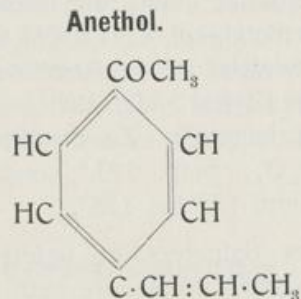
Sdp. 97 bis 97,5° (12 mm), 86° (7 mm), $d_{15} 0,9714$ bis 0,972, $n_{D16} 1,52355$ bis 1,52380.

Zu charakterisieren ist das Methylchavicol durch seine Umwandlung in das feste Anethol beim Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Überführung in die bei 86° schmelzende

¹⁾ Grimaux, Compt. rend. 117 (1893), 1091.

²⁾ Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

Homoanissäure (p-Methoxyphenylessigsäure)¹⁾, neben der sich aber auch Anissäure vom Smp. 184° bildet, was zu beachten ist, da letztere auch aus Anethol entsteht. Die verschiedenen physikalischen Konstanten der beiden Phenoläther dürften jedoch Verwechslungen ausschließen. Auch das bei 62,4° schmelzende Monobrommethylchavicolbromid²⁾ kann zur Identifizierung benutzt werden.



Das Anethol (p-Propenylanisol), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, macht den Hauptbestandteil des Anis- und Sternanisöles aus und ist auch in beträchtlichen Mengen im Fenchelöl enthalten; ferner ist es im Öl von *Osmorrhiza longistylis* und im Kobuschiöl nachgewiesen worden. Zu seiner Darstellung geht man gewöhnlich vom Anis-, Sternanis- oder Fenchelöl aus, indem man es aus den Ölen oder entsprechenden Fraktionen durch Ausfrieren abscheidet. Auch synthetisch ist es auf verschiedene Weise gewonnen worden.

Anethol bildet eine weiße, kristallinische, nach Anis riechende und intensiv süß schmeckende Masse, die zu einer farblosen, optisch inaktiven, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt. Seine Eigenschaften werden folgendermaßen angegeben:

Smp. 21°, d_{25}^0 0,986, n_{D18}^0 1,56149³⁾;
 $d_{11,5}^0$ 0,999, n_D 1,5624⁴⁾.

Schimmel & Co. ermittelten an eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten folgende Werte:

¹⁾ Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 235 (1897), 179, 182.

²⁾ Hell u. Gaab, Berl. Berichte 29 (1896), 344.

³⁾ Stohmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Leipzig 1892, 318.

⁴⁾ Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

Smp. 22,5 bis 23°, Erstp. 21 bis 22°, Sdp. 233 bis 234° (751 mm), d_{25}^0 0,984 bis 0,986, n_{D25}^0 1,559 bis 1,561, löslich in 2 bis 3 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Von charakteristischen Bromderivaten des Anethols sind das Anetholdibromid, $C_6H_4OCH_3C_3H_5Br_2$, Smp. 67°¹⁾, und das Monobromanetholdibromid, $C_6H_3BrOCH_3C_3H_5Br_2$, Smp. 107 bis 108°²⁾, zu nennen, die sich je nach den Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von Brom auf Anethol bilden. Durch Behandlung des Anetholdibromids mit alkoholischem Kali in der Kälte entsteht Anetholglykol, $C_6H_4OCH_3C_3H_5(OH)_2$ ³⁾, das durch 20-prozentige Schwefelsäure in Anisketon übergeführt werden kann. Das gleiche Glykol bildet sich auch beim Behandeln von Anethol mit Mercuriacetat⁴⁾. Zu erwähnen sind auch Anetholnitrit, $C_{10}H_{12}O \cdot N_2O_3$, Smp. 121°, und Anetholnitrosochlorid, $C_{10}H_{12}O \cdot NOCl$, Smp. 127 bis 128°.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert Anethol Anisaldehyd. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht es in Anisaldehyd und Anissäure, mit Kaliumpermanganat in p-Methoxyphenylglyoxylsäure $C_6H_4 \cdot (OCH_3)^{(1)} \cdot CO \cdot COOH$ ⁴⁾ (Smp. 89°) über, deren Oxim bei 145 bis 146° schmilzt.

Durch Einwirkung von Licht und Luft⁵⁾ vermindert sich allmählich das Kristallisationsvermögen des Anethols und schließlich erstarrt es überhaupt nicht mehr. Gleichzeitig wird es dickflüssiger und nimmt eine gelbliche Farbe sowie einen unangenehmen, bitteren Geschmack an, der, ebenso wie der Geruch, nicht mehr an Anis erinnert. Hand in Hand hiermit geht eine Zunahme der Löslichkeit und eine Erhöhung des spezifischen Gewichts, das größer als 1 werden kann. Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Oxydations-⁶⁾ (Anisaldehyd, Anissäure)

¹⁾ Hell u. v. Günthert, Journ. f. prakt. Chem. II. 52 (1895), 198.

²⁾ Hell u. Gärtner, Journ. f. prakt. Chem. II. 51 (1895), 424; Hell u. v. Günthert, loc. cit. 194.

³⁾ Varenne u. Godefroy, Compt. rend. 140 (1905), 591.

⁴⁾ Balbiano u. Paolini, Berl. Berichte 35 (1902), 2997.

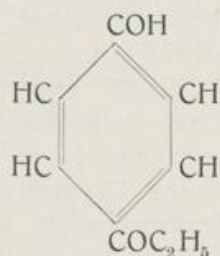
⁵⁾ Nach Grimaux verliert Anethol auch durch längeres Erhitzen seine Kristallisationsfähigkeit. Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 778.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38.

und anderen Produkten zurückzuführen, von denen de Varda¹⁾ eine Photoanethol genannte Verbindung isolierte, die er für ein polymeres Anethol hielt. Nach Hoering und Gräler²⁾ trifft diese Annahme de Vardas nicht zu, das Photoanethol ist vielmehr identisch mit Di-p-methoxystilben, einem Körper, der sich durch große Unlöslichkeit auszeichnet und vielleicht die Ursache ist, weshalb sich frisch dargestelltes Anethol bisweilen beim Stehen trübt.

Di-p-methoxystilben bildet, aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert, glänzende Kristallblättchen vom Smp. 214 bis 215°, die sowohl fest wie in Lösung eine blaue Fluorescenz zeigen. Wahrscheinlich bildet sich das Di-p-methoxystilben nicht direkt aus Anethol, sondern aus dem intermediär entstehenden Anisaldehyd.

p-Hydrochinonäthyläther.



p-Hydrochinonäthyläther (p-Oxyphenetol), $C_8H_{10}O_2$, kommt in geringer Menge im Sternanisöl vor. Er läßt sich synthetisch darstellen durch Kochen von p-Diazophenetolsulfat mit verdünnter Schwefelsäure³⁾ oder aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd am Rückflußkühler⁴⁾.

Das synthetische Produkt bildet dünne, atlasglänzende Blättchen, die in heißem Wasser leicht löslich sind, bei 66° schmelzen und bei 246 bis 247° sieden.

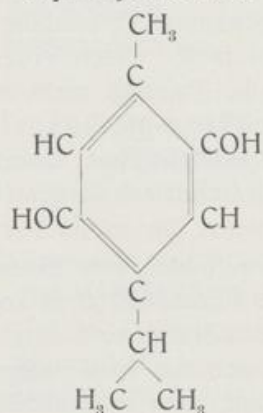
¹⁾ Gazz. chim. ital. 21 (1891), 183; Chem. Zentralbl. 1891, I. 788.

²⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 1204.

³⁾ Hantzsch, Journ. f. prakt. Chem. II. 22 (1880), 462.

⁴⁾ Wichelhaus, Berl. Berichte 12 (1879), 1501, Anm.; vgl. Hesse, Liebigs Annalen 200 (1880), 254.

Thymohydrochinon.

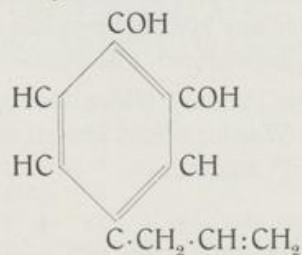


Das Vorkommen des Thymohydrochinons, $C_{10}H_{14}O_2$, beschränkt sich auf das Öl von *Callitris quadrivalvis*, das algerische Fenchelöl(?) und das Öl von *Monarda fistulosa*. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Thymochinon mit schwefliger Säure¹⁾.

Thymohydrochinon bildet vierseitige, glänzende Prismen, die nach Carstanjen¹⁾ bei $139,5^\circ$, nach Ciamician und Silber²⁾ bei 143° schmelzen und bei 290° siedend; es löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer dagegen in kaltem. Durch Oxydation entsteht Thymochinon.

Der Dimethyläther des Thymohydrochinons bildet den Hauptbestandteil des Arnica-wurzelöls sowie des Ayapanaöls. Er siedet bei 248 bis 250° und hat $d_{22^\circ} 0,998^3)$.

Allylbrenzcatechin.



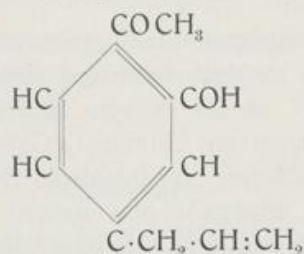
¹⁾ Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. II. 3 (1871), 54.

²⁾ Atti della Reale Accademia dei Lincei Rendiconti (5) 10, I. (1901), 96.

³⁾ Reychler, Bull. Soc. chim. III. 7 (1892), 33.

In einem javanischen Betelblätteröl wiesen Schimmel & Co.¹⁾ Allylbrenzcatechin, $C_9H_{10}O_2$, nach, ein Phenol, das man bisher weder auf synthetischem Wege dargestellt, noch im Pflanzenreich angetroffen hatte. Es findet sich in dem bei 137 bis 139° (4 mm) siedenden Anteil der dem Betelöl durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogenen Phenole und bildet, aus Benzol und Petroläther gereinigt, lange, farblose, filzige Nadeln vom Smp. 48 bis 49° und Sdp. 139° (4 mm). Der Geruch ist ziemlich schwach und erinnert entfernt an Kresosot. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt. Eine alkalische Lösung des Phenols färbt sich sehr schnell dunkelrot. Die Dibenzoylverbindung (nach Schotten-Baumann dargestellt) schmilzt bei 71 bis 72°, die Diacetylverbindung ist ein farbloses Öl vom Sdp. 229° (157° bei 7 mm). Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat wird das Phenol in Eugenolmethyläther übergeführt.

Betelphenol.



Betelphenol²⁾ (Allylguajacol), $C_{10}H_{12}O_2$, ist bisher nur im Betelöl gefunden worden, aus dem es sich, auf die für Phenole übliche Weise, durch Ausschütteln mit Natronlauge isolieren läßt. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 254 bis 255°, 131 bis 133° (12 bis 13 mm), d_{15° 1,067³⁾.
 Sdp. 107 bis 109° (4 mm), d_{15° 1,0690, n_{D20° 1,54134⁴⁾.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

²⁾ Die von den Entdeckern Betelphenol benannte Verbindung wurde später von anderer Seite mit dem wenig geschmackvollen Namen Chavibetol bezeichnet.

³⁾ Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 350.

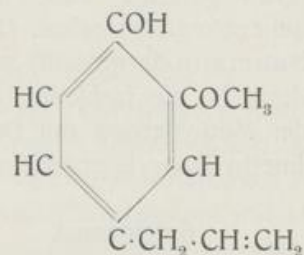
⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

Im Kältegemisch erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, die bei $+ 8,5^{\circ}$ schmilzt.

Zum Nachweis dient die bei 49 bis 50° schmelzende Benzoylverbindung. Die Acetylverbindung schmilzt bei $- 5^{\circ}$; Sdp. 275 bis 277° .

In alkoholischer Lösung gibt Betelphenol mit Eisenchlorid eine intensiv blaugrüne Färbung.

Eugenol.



Das dem Betelphenol stellungsisomere Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2$, kommt besonders in Myrtaceen und einigen Lauraceen vor. In größter Menge ist es im Nelken- und Nelkenstielöl enthalten, findet sich aber auch im Calmusöl, Galgantöl, Öl von *Asarum arifolium*, *A. Blumei*, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl, Ylang-Ylangöl, Canangaöl aus gelben Blüten, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium* und *C. pedunculatum*, Seychellen-Zimtrindenöl, Öl der Blätter und des Stammes von *Cinnamomum Loureirii*, Campheröl, Culilawanöl, Nelkenzimtöl (?), Sassafrasöl, Massoyrindenöl, Lorbeerblätteröl, Apopinöl, californischen Lorbeeröl, Rosenöl, Öl von *Geum urbanum*, Cassieblütenöl, Myrrhenöl, Cascarillöl, Weißzimtöl, Pimentöl, Bayöl, Bermuda-Baybeerenöl, japanischen Basilicumöl, Öl einer aus Mayotta stammenden *Basilicum*-Art und Patchouliöl.

In den Pflanzen ist das Eugenol manchmal in Form eines Glucosids enthalten, das dann eine fermentative Spaltung erleidet.

Es ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende und brennend schmeckende, optisch inaktive Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 252° (749,5 mm), 123° (12 bis 13 mm)¹⁾;
 $d_{14,5^\circ}$ 1,072, n_D 1,5439²⁾.

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Präparaten eigener Fabrikation:

d_{15° 1,0713 bis 1,074, n_{D20° 1,541 bis 1,542, löslich in 5 bis 6 Vol. 50-, in 2 bis 3 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Eugenol gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Blaufärbung und liefert bei der Oxydation (am besten als Essigsäureester) Vanillin und Vanillinsäure, neben geringen Mengen Homovanillinsäure.

Zur Charakterisierung eignet sich der mit Benzoylchlorid darstellbare Benzoessäureester vom Smp. 69 bis 70°, ferner das Phenylurethan, Smp. 95,5°³⁾, und das Diphenylurethan, Smp. 107 bis 108°⁴⁾. Von Bromderivaten verdienen das Dibromid, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$, Smp. 80°, und das Tetrabromid vom Smp. 118 bis 119° erwähnt zu werden. Über quantitative Bestimmung von Eugenol vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Eugenol wird sowohl in der Parfümerie wie in der Pharmazie gebraucht, die bei weitem größten Mengen werden aber zur Vanillinfabrikation verwendet.

Aceteugenol.

Neben Eugenol findet sich im Nelkenöl auch etwas Aceteugenol, $CH_3COOC_6H_3 \cdot C_3H_5 \cdot OCH_3$, nicht dagegen im Nelkenstielöl. Für diese Verbindung, die vom Eugenol durch Behandeln mit verdünnten Laugen in der Kälte befreit werden kann, und die sich leicht durch Kochen von Eugenol mit dem gleichen Teil Essigsäureanhydrid darstellen läßt, wurden folgende physikalische Konstanten ermittelt:

Erdmann⁵⁾: Smp. 29°, Sdp. 281 bis 282° (752 mm), 145 bis 146° (8,5 mm), d_{15° 1,0842 (unterkühlt).

¹⁾ Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II, 56 (1897), 146.

²⁾ Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

³⁾ Snape, Berl. Berichte 18 (1885), 2432.

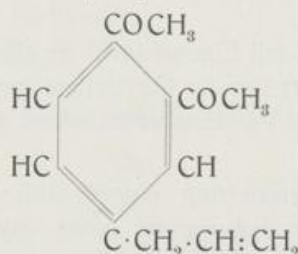
⁴⁾ Herzog, Berl. Berichte 40 (1907), 1834.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. II, 56 (1897), 147.

Schimmel & Co.¹⁾: Smp. 29°, Sdp. 142 bis 143° (6 mm), d_{15}° 1,087, n_{D20}° 1,52069.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden Acethomovanillinsäure, Acetvanillinsäure und Acetvanillin erhalten.

Methyleugenol.



Ein häufiger auftretender Begleiter des Eugenols ist dessen Methyläther, das Methyleugenol (Allylveratrol), $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, das im Citronellöl, japanischen Calmusöl, Maticoöl (?), Betelöl, canadischen Schlangenzwurzöl, Haselwurzöl (?), Champacablütenöl (?), Paracotorindenöl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*, Culilawanöl, Lorbeerblätteröl, californischen Lorbeeröl, Cassieblütenöl, Öl von *Evodia simplex*, Bayöl und im Pimentöl vorkommt.

Es besitzt einen an Eugenol erinnernden, aber schwächeren Geruch, siedet bei 248 bis 249° (128 bis 129° bei 11 mm)²⁾ und hat d_{11}° 1,041 und n_D 1,5373³⁾.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten ermittelt:

d_{15}° 1,04 bis 1,043, n_{D20}° 1,534 bis 1,540, löslich in 4 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Methylisoeugenol. Mit Brom liefert Methyleugenol das in schönen Nadeln kristallisierende Tribrommethyleugenol $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ vom Smp. 78°⁴⁾; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in die bei 179 bis 180°⁵⁾ schmelzende Dimethoxybenzoe-

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 51, Anm.

²⁾ Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 354.

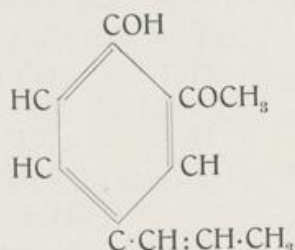
³⁾ Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

⁴⁾ Wassermann, Jahresber. d. Chem. 1879, 520; Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 354.

⁵⁾ Siehe dazu Wallach u. Rheindorff, Liebigs Annalen 271 (1892), 306.

säure (Veratrumsäure) übergeführt, die aber auch bei der Oxydation des Methylisoeugenols erhalten wird. Beide Verbindungen sowie das bei 125° schmelzende Methyleugenolnitrit¹⁾ sind zum Nachweis des Methyleugenols geeignet.

Isoeugenol.



Durch Erhitzen von Eugenol mit überschüssigem Kali in Substanz²⁾ oder in amyalkoholischer Lösung³⁾ oder durch Erhitzen von trockenem Eugenolkalium bei Luftabschluß auf ca. 200°⁴⁾ entsteht das isomere Isoeugenol, das auch im Ylang-Ylangöl und Muskatnußöl als Bestandteil aufgefunden wurde. Seine Konstanten werden folgendermaßen angegeben:

Sdp. 261° (nicht korr.)⁵⁾, d_{18}° 1,09, n_D 1,5680⁶⁾;

Sdp. 111 bis 112° (3,5 mm), d_{15}° 1,087 bis 1,091, n_{D20}° 1,570 bis 1,576, löslich in 5 bis 6 Vol. 50-prozentigen Alkohols⁷⁾.

Isoeugenol erstarrt im Kältegemisch zu strahlenförmig gruppierten Nadeln, die sich bei Zimmertemperatur wieder verflüssigen⁸⁾.

Bei der Oxydation liefert es Vanillin und wird daher in ausgedehntem Maße technisch verarbeitet.

Zum Nachweis geeignete Derivate findet man im Monobromisoeugenoldibromid, Smp. 138 bis 139°, in der bei 79 bis 80° schmelzenden Acetylverbindung, der bei 103 bis 104° schmelzenden

¹⁾ Wallach, Liebigs Annalen 271 (1892), 307.

²⁾ Einhorn u. Frey, Berl. Berichte 27 (1894), 2455.

³⁾ Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2870.

⁴⁾ D. R. P. 179948.

⁵⁾ Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2872.

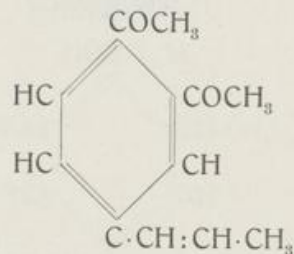
⁶⁾ Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

⁷⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

⁸⁾ Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2872.

Benzoylverbindung und in dem Diphenylurethan vom Smp. 112 bis 113°. In alkoholischer Lösung gibt Isoeugenol mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung, während bei Eugenol Blaufärbung eintritt.

Methylisoeugenol.

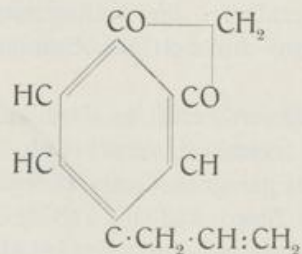


Methylisoeugenol ist bisher nur im Öl von *Asarum arifolium* aufgefunden worden. Künstlich wird es durch Methylieren von Isoeugenol und durch Umlagern von Methyleugenol erhalten. Von Eigenschaften werden angegeben:

Sdp. 263°¹⁾, $d_{11.5^\circ}$ 1,064, n_D 1,5720²⁾.

Es gibt ein charakteristisches Dibromid, Smp. 101 bis 102°, und läßt sich zu Veratrumsäure oxydieren.

Safrol.



Das Safrol, $C_{10}H_{10}O_2$, bildet den Hauptbestandteil des Sassafrasöles und ist in beträchtlicher Menge im Campheröl, aus dem das in der Technik verwendete Safrol gewonnen wird, enthalten. Außerdem ist es gefunden worden im Öl von *Asarum arifolium*, *A. Blumei*, amerikanischen Wurmsamenöl, japanischen Sternanisöl,

¹⁾ Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 23 (1890), 1165.

²⁾ Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

gewöhnlichen Sternanisöl (Spuren), Apopinöl, Ylang-Ylangöl (?), Muskatnußöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Mercadoi*, Pichurimbohnenöl (?), californischen Lorbeeröl und Massoyrindenöl. Safrol ist der Methylenäther des m-Allylbrenzcatechins.

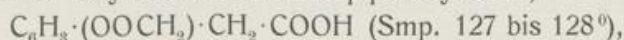
Es ist eine farblose oder schwach gelbliche, optisch inaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer Kristallmasse erstarrt und im übrigen folgende Eigenschaften hat:

Erstp. etwa $+11^{\circ}$, Sdp. 91° (4 mm), 233° (759 mm), $d_{15^{\circ}}$ 1,105 bis 1,107, $n_{D20^{\circ}}$ 1,536 bis 1,540¹⁾.

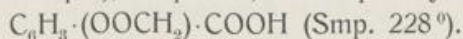
Eykman²⁾ fand:

Smp. $+8^{\circ}$, Sdp. 229 bis 231° (unkorr.), $d_{15^{\circ}}$ 1,0960, $d_{12^{\circ}}$ 1,110, n_D 1,5420.

Der vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, bildet sich zunächst ein Glykol (Smp. 82 bis 83°), das bei weiterer Oxydation in α -Homopiperonylsäure,

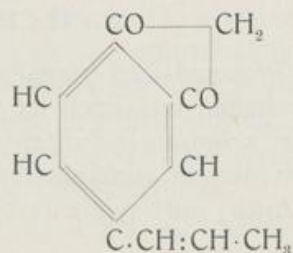


übergeht; oxydiert man mit Chromsäuregemisch, so erhält man Piperonal (Heliotropin), Smp. 37° , und Piperonylsäure,



Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung, sowie mit Nickel im Wasserstoffstrom geben sowohl Safrol als auch das isomere Isosafrol ein Dihydroprodukt $C_{10}H_{12}O_2$ (Sdp. 228°) und m-Propylphenol (Sdp. 228°)³⁾.

Isosafrol.



¹⁾ Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

²⁾ Recueil des trav. chim. des P.-B. 4 (1885), 32; Berl. Berichte 23 (1890), 862.

³⁾ Henrard, Chem. Weekblad 4 (1907), 630; Chem. Zentralbl. 1907, II, 1512.

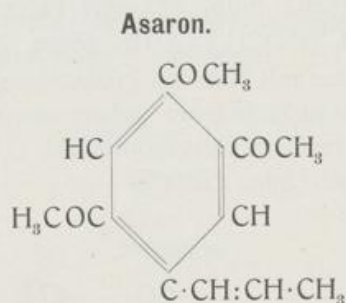
Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht Safrol in Isosafrol über.

Für diese Verbindung, die vielleicht im Ylang-Ylangöl vorkommt, wurden folgende Konstanten ermittelt:

$d_{15^{\circ}}$ 1,124 bis 1,129, $n_{D20^{\circ}}$ 1,580¹⁾;
Sdp. 253 bis 254⁰, $d_{11,5^{\circ}}$ 1,126²⁾.

Mit überschüssigem Brom liefert Isosafrol ein Pentabromid vom Smp. 196,5 bis 197^{0,3)}. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in Piperonal (Heliotropin) übergeführt.

Hoering und Baum⁴⁾ haben im technischen Isosafrol zwei geometrisch-isomere Formen nachweisen können, die sie als α - und β -Isosafrol bezeichnen und von denen letzteres weitaus überwiegt. Sie unterscheiden sich nur durch den Geruch und die physikalischen Eigenschaften, die des α -Isosafrols liegen zwischen denen des Safrols und β -Isosafrols; in chemischer Beziehung konnte zwischen den beiden Isoverbindungen kein Unterschied festgestellt werden.



Das Asaron (4-Propenyl-1,2,5-trimethoxybenzol), $C_{12}H_{16}O_3$, ist im Haselwurzöl enthalten und auch im Calmusöl, Maticoöl und im Öl von *Asarum arifolium* gefunden worden, aus denen es, falls es in größeren Mengen vorhanden ist, beim längeren Stehen auskristallisiert. Auch auf synthetischem Wege ist Asaron dargestellt worden.

¹⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

²⁾ Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 859.

³⁾ Hoering, Berl. Berichte 38 (1905), 3466; 40 (1907), 1101.

⁴⁾ Berl. Berichte 42 (1909), 3076.

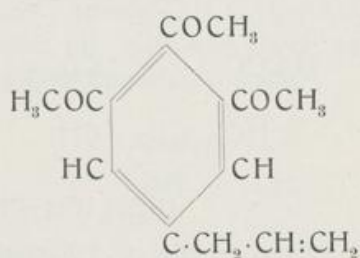
Die in reinem Zustande geruch- und geschmacklose Verbindung besitzt folgende Eigenschaften:

Smp. 61° ¹⁾, $d_{11^{\circ}}$ 1,091, n_D 1,5719²⁾.

Durch Bromieren liefert es ein gut kristallisierendes Dibromid, $C_{12}H_{10}Br_2O_3$, Smp. 86° , das beim Behandeln mit Natrium-methylat in der Kälte in die bei $77,5^{\circ}$ schmelzende Verbindung $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CH \cdot (OCH_3) \cdot CHBrCH_3$ übergeht.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus Asaron Asarylaldehyd, $C_{10}H_{12}O_4$, Smp. 114° , der auch bei der Oxydation mit Permanganat neben Asaronsäure (Trimethoxybenzoesäure, $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COOH$, Smp. 144°) gebildet wird.

Elemicin.



Elemicin (4-Allyl-1,2,6-trimethoxybenzol), $C_{12}H_{16}O_3$, bildet den Hauptbestandteil des Manila-Elemiöls, in dem es von Semmler³⁾, der ihm auch den Namen gegeben hat, entdeckt wurde. Die Verbindung findet sich in den von 277 bis 280° siedenden Fraktionen des Elemiöls⁴⁾. Um daraus Elemicin zu gewinnen, wird die Fraktion mit Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei, wie Semmler durch Versuche mit Anethol und Safrol feststellte, die Allylverbindungen unangegriffen bleiben, während Propenylverbindungen zerstört werden. Ein auf diese Weise gereinigtes Elemicin zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp. 144 bis 147° , $d_{20^{\circ}}$ 1,063, n_D 1,52848.

¹⁾ Gattermann u. Eggers, Berl. Berichte **32** (1899), 290.

²⁾ Eykman, ibidem **23** (1890), 862.

³⁾ Berl. Berichte **41** (1908), 1768, 1918, 2183, 2556.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 95; April 1907, 30 Oktober 1908, 39.

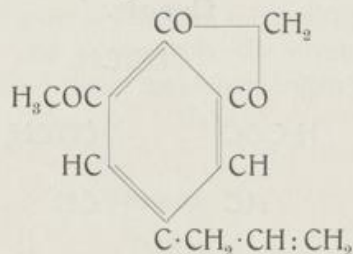
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entsteht Trimethylgallussäure, $C_{10}H_{12}O_5$, Smp. 169° , Sdp. 225 bis 227° .

Durch Erhitzen des Elemicins mit Natrium oder durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das mit Asaron stellungsisomere Isoelemicin, 4-Propenyl-1,2,6-trimethoxybenzol, ein Körper mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 153 bis 156° (10 mm), d_{20° 1,073, n_D 1,54679.

Dieses Isoelemicin ist charakterisiert durch ein bei 88 bis 89° schmelzendes Dibromid. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht dieselbe Trimethylgallussäure wie beim Elemicin.

Myristicin.

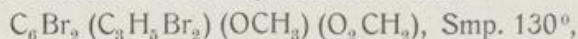


Myristicin (4-Allyl-6-methoxy-1,2-methylenedioxybenzol)¹⁾, $C_{11}H_{12}O_3$, ist bis jetzt nur im Muskat- und Macisöl sowie im französischen Petersilienöl aufgefunden worden. Zu seiner Charakterisierung können folgende Angaben dienen:

Sdp. 171 bis 173° (40 mm), d_{20° 1,1437, n_{D20° 1,54032, $n_{D45.5^\circ}$ 1,52927²⁾;

Sdp. $149,5^\circ$ (15 mm), d_{19° 1,1425³⁾.

Myristicin wird auch im Kältegemisch nicht fest. Durch Bromieren entsteht Dibrommyristicindibromid,



durch Oxydation Myristicaldehyd und Myristicinsäure (s. u.).

¹⁾ Nicht zu verwechseln mit dem „Myristicin“ genannten Stearopten von John und von Mulder, das bisweilen aus alten Ölen auskristallisiert und, wie Flückiger [Pharmaceutical Journal III. 5 (1874), 136] nachwies, aus Myristinsäure besteht.

²⁾ Power u. Salway, Journ. chem. Soc. 91 (1907), 2054.

³⁾ Thoms, Berl. Berichte 36 (1903), 3447.

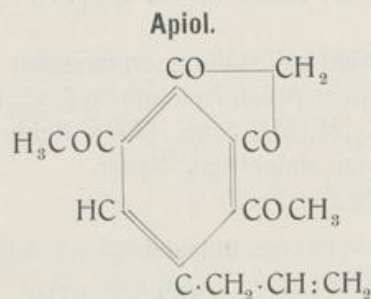
Beim Kochen von Myristicin mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Natrium lagert sich die Allylgruppe in die Propenylgruppe um und es entsteht das feste Isomyristicin, für das Power und Salway¹⁾ nachstehende Konstanten angeben:

Smp. 44°, Sdp. 166° (18 mm), $n_{D_{45.5}^{\circ}}$ 1,56551¹⁾.

Charakteristische Derivate sind ein Dibromid vom Smp. 109° und das Dibromisomyristicindibromid vom Smp. 156°. Wie aus Myristicin, entstehen auch aus dem Isomeren bei der Oxydation mit Permanganat Myristicinaldehyd, Smp. 130°, und Myristicinsäure, Smp. 210°.

Beide Phenoläther geben auch Additionsprodukte mit salpetriger Säure, von denen sich eine Reihe von Derivaten ableitet.

Als Derivate eines vierwertigen ungesättigten Phenols erscheinen die isomeren **Apiole** $C_6H_2 \cdot C_3H_5 \cdot (O_2CH_2) \cdot (OCH_3)_2$, die nach ihrem Vorkommen als Apiol und als Dillapiol unterschieden werden sowie das Allyltetramethoxybenzol.



Apiol (4-Allyl-3,6-dimethoxy-1,2-methylenedioxybenzol), $C_{12}H_{14}O_4$, ist im Petersiliensamenöl und dem Öle aus venezuelanischem Campherholz enthalten und scheidet sich daraus beim Abkühlen als feste Masse ab. Das Vorkommen im Maticoöl ist noch zweifelhaft. Mit der Untersuchung des Apiols haben sich besonders v. Gerichten²⁾, Ginsberg³⁾, Ciamician und Silber⁴⁾, sowie Thoms⁵⁾ beschäftigt. Von Ciamician und

¹⁾ Power u. Salway, Journ. chem. Soc. 91 (1907), 2055.

²⁾ Berl. Berichte 9 (1876), 258, 1477.

³⁾ Ibidem 21 (1888), 1192, 2514; 23 (1890), 323.

⁴⁾ Ibidem 21 (1888), 913, 1621; 22 (1889), 2481; 23 (1890), 2283.

⁵⁾ Ibidem 36 (1903), 1714.

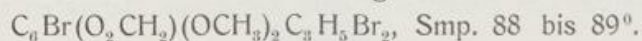
Silber wurde die recht komplizierte Konstitution dieses Körpers fast vollständig aufgeklärt, aber erst Thoms ist es gelungen, die Frage endgiltig dahin zu entscheiden, daß der Verbindung die oben angegebene Formel zukommt.

Apiol bildet lange, farblose Nadeln von schwachem Petersilien-geruch und folgenden Konstanten:

Smp. 30°, Sdp. 294°, (gew. Druck), 179° (33 bis 34 mm)¹⁾;
 d_{14}^0 1,176, n_D 1,5380²⁾.

Sdp. 296 bis 299° (755 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf), d_{15}^0 1,1788 (im überschmolzenen Zustand bestimmt)³⁾.

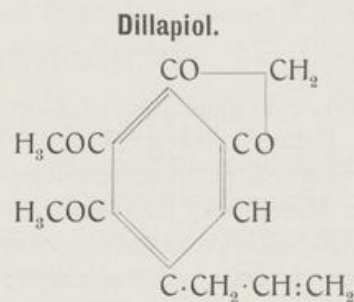
Apiol ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Mit Brom vereinigt es sich zu Tribromapiol,



Die Oxydation führt zu Apiolaldehyd und Apiolsäure (s. u.).

Das durch Umlagerung mittels alkoholischen Kalis erhaltene Isomere, das Isoapiol, bildet monokline, bei 55 bis 56° schmelzende Kristalle. Es sind 3 Bromderivate bekannt, ein Monobromid vom Smp. 51°, ein Dibromid, Smp. 75°, und ein Tribromid, Smp. 120°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Isoapiol, wie aus dem Apiol, Apiolaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5$, Smp. 102°, und Apiolsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Smp. 175°. Beide Phenoläther verbinden sich auch mit salpetriger Säure.



Dillapiol kommt im Maticoöl, ostindischen, japanischen und spanischen Dillöl, sowie im Seefenchelöl vor. Es bildet eine

¹⁾ Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 21 (1888), 1622.

²⁾ Eykman, ibidem 23 (1890), 862.

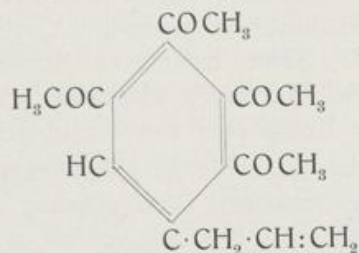
³⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

dicke, ölige Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 285° , bei 11 mm Druck bei 162° siedet¹⁾. Die Konstitution der Verbindung kommt durch die oben angegebene Formel zum Ausdruck, deren Richtigkeit von Thoms²⁾ bewiesen wurde.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Dillapiol entsteht ein in farblosen Prismen kristallisierender, bei 110° schmelzender Körper, $C_{12}H_{13}Br_3O_4$, das Dibromid des Monobromapiols³⁾.

Das durch Umlagerung erhältliche Dillisoapiol ist fest und bildet monokline, bei 44° schmelzende Kristalle. Sein Siedepunkt wurde zu 296° ermittelt. Schmelzpunkt des Tribromids 115° . Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Dillapiolaldehyd, $C_{10}H_{10}O_5$, Smp. 75° , und Dillapiolsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Smp. 151 bis 152° . Ob das Dillisoapiol gleichfalls in der Natur vorkommt, ist noch nicht sicher nachgewiesen.

Allyltetramethoxybenzol.



Aus einem französischen Petersiliensamenöl isolierte Thoms⁴⁾ einen Körper $C_{13}H_{18}O_4$, den er als einen nach der obigen Formel zusammengesetzten Phenoläther erkannte, und für den er folgende Konstanten angibt:

Smp. 25° , $d_{25^{\circ}}$ 1,087, $n_{D25^{\circ}}$ 1,51462.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht in guter Ausbeute Tetramethoxybenzoesäure, $C_6H(OCH_3)_4COOH$, eine in langen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Smp. 87° ⁵⁾.

¹⁾ Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **29** (1896), 1800.

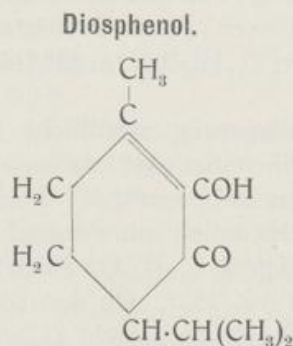
²⁾ Arch. der Pharm. **242** (1904), 344.

³⁾ Ciamician u. Silber, loc. cit.

⁴⁾ Berl. Berichte **41** (1908), 2761.

⁵⁾ Bignami u. Testoni, Gazz. chim. ital. **30** (1900), I. 240; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 50.

Zum Schluß seien einige Verbindungen besprochen, denen gleichzeitig die Eigenschaften eines Phenols und eines Ketons zukommen. Es sind dies Diosphenol und Phloracetophenon-dimethyläther.



Diosphenol (Buccocampher), $C_{10}H_{16}O_2$, ist ein Bestandteil des Buccoblätteröls, der darin zuerst von Flückiger¹⁾ beobachtet worden ist. Es ist seitdem wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Seine chemische Konstitution wurde von Semmler und Mc. Kenzie²⁾ aufgeklärt. Danach ist es ein cyclisch-hydriertes Ketophenol von der obigen Formel.

Der Gehalt der Buccoöle an Diosphenol wechselt mit der Stammpflanze; aus manchen Ölen scheidet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch ab, während andere nur sehr wenig von diesem Phenol enthalten. Man gewinnt es aus den Ölen entweder durch Ausfrieren oder durch Ausschütteln mit verdünnter Lauge; im letzteren Falle ist zu beachten, daß das Diosphenol beim Ausäthern der alkalischen Lösung zum Teil in den Äther übergeht.

Synthetisch gewinnt man das Diosphenol durch Oxydation von Oxymethylen-menthon, $C_{11}H_{18}O_2$, wobei ein Diketon $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht, das durch Säuren oder Alkalien zu Diosphenol invertiert wird³⁾.

Diosphenol hat einen eigenartigen, minzigen Geruch und bildet optisch inaktive, monokline Kristalle vom Smp. 83° . Bei

¹⁾ Pharmaceutical Journal III. 11 (1880), 174, 219.

²⁾ Berl. Berichte 39 (1906), 1158.

³⁾ Semmler u. Mc. Kenzie, ibidem 1169.

10 mm siedet es zwischen 109 und 110°, bei Atmosphärendruck unter teilweiser Zersetzung bei 232°. Mit Eisenchlorid gibt es eine dunkelgrüne Farbreaktion.

Diosphenol reagiert mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid unter Bildung der betreffenden Ester, ferner liefert es mit Carbanil ein bei 41° schmelzendes Phenylurethan. Die Ketongruppe zeigt wegen der benachbarten Hydroxylgruppe nur geringe Reaktionsfähigkeit, doch ist ein Oxim bekannt, dessen Schmelzpunkt von Kondakow und Bjalobrzski¹⁾ zu 156°, von Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) zu 125° angegeben wird.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht der bei 159° schmelzende Diolalkohol $C_{10}H_{18}O_2$ ²⁾. Reduktion mittels Natrium und Alkohol führt neben *i*-Menthol zu einem Glykol $C_{10}H_{20}O_2$, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in *α*-Isopropyl-*α'*-methyladipinsäure, Smp. 104°, übergeht³⁾.

Charakteristisch für Diosphenol ist seine leichte Oxydierbarkeit, worauf auch zurückzuführen ist, daß es Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung reduziert.

Bei der Oxydation mit Ozon erhielten Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) *α*-Isopropyl-*γ*-acetyl-*n*-buttersäure, Smp. 41°, während mit Kaliumpermanganat eine bei 104 bis 105° schmelzende Ketosäure $C_{10}H_{14}O_3$ gewonnen wird, die aus einer intermediär gebildeten Säure $C_{10}H_{16}O_4$ durch Wasserabspaltung entsteht; sie liefert ein bei 182° schmelzendes Monoxim.

Beim Erhitzen von Diosphenol mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr auf ca. 150 bis 180° entsteht quantitativ Thymol neben wenig Carvacrol.

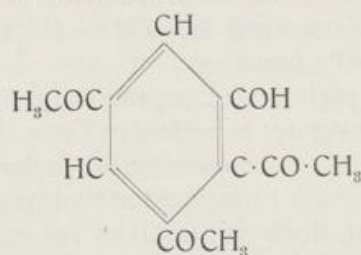
Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 150 bis 160° liefert eine Alkoholsäure $C_{10}H_{18}O_3$; sie läßt sich gut aus Wasser umkristallisieren und bildet Nadeln vom Smp. 94°.

Diosphenol ist leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen. Zu seinem Nachweis kann man auch sein Verhalten gegen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung heranziehen. Von Derivaten könnten hierfür das Phenylurethan und die eben erwähnte Alkoholsäure in Frage kommen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 54 (1896), 437.

²⁾ Shimoyama, Arch. der Pharm. 226 (1888), 413.

³⁾ Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chem. II. 63 (1901), 61; Semmler u. Mc. Kenzie, Berl. Berichte 39 (1906), 1162.

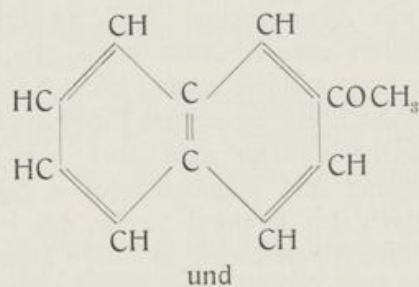
Phloracetophenondimethyläther.

An dieser Stelle kann kurz der Phloracetophenondimethyläther, der neuerdings von Jonas¹⁾ im Öl von *Blumea balsamifera* gefunden wurde, besprochen werden. Die Verbindung läßt sich aus dem Öl durch Natronlauge ausschütteln und fällt aus der alkalischen Lösung auf Säurezusatz als fester, gelblicher Körper aus, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol oder Petroläther farblos erhalten wird und bei 82 bis 83° schmilzt.

Phloracetophenondimethyläther ist schon früher von Friedländer und Schnell²⁾ auf synthetischem Wege erhalten und später von v. Kostanecki und Tambor³⁾ genauer studiert worden.

Von Derivaten sind bekannt das Oxim, Smp. 108 bis 110°, die Acetylverbindung, Smp. 106 bis 107°, der Methyläther, Smp. 103°, und ein gelbes kristallinisches Monobromid vom Smp. 187°.

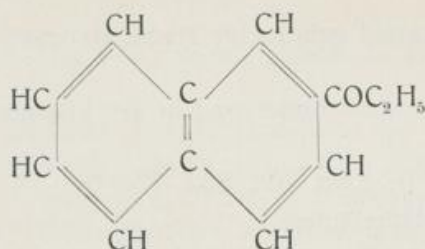
Durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht das 2-Oxy-4,6-dimethoxychalkon (Smp. 91 bis 92°).

β-Naphtholäther.

¹⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 150.

²⁾ Berl. Berichte 30 (1897), 2152.

³⁾ Ibidem 32 (1899), 2262.



Zwei zum Parfümieren billiger Haus- und Toiletteseifen viel gebrauchte Produkte sind der Methyl- und der Äthyläther des β -Naphthols, die beide unter dem Namen Nerolin im Handel sind, bisweilen auch als Nerolin, altes Produkt, oder Jara-Jara (Methyläther) und Nerolin, neues Produkt, oder Bromelia (Äthyläther) unterschieden werden. Darstellen lassen sich die beiden Äther, die bisher noch nicht in der Natur angetroffen worden sind, durch mehrstündiges Digerieren von β -Naphtholkalium mit dem entsprechenden Halogenalkyl in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung¹⁾. Nach einer anderen Methode²⁾ wird ein Gemisch von 1 Teil β -Naphthol, 3 Teilen Methyl- oder Äthylalkohol und 1 Teil Salzsäure längere Zeit im Autoklaven auf 150° erhitzt. Einfacher ist eine ursprünglich von Henriques für die Darstellung von α -Naphtholäthyläther benutzte Methode, die sich nach Gattermann³⁾ auch sehr gut zur Herstellung von β -Naphtholäthern eignet und darin besteht, daß man β -Naphthol mit dem betreffenden Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler auf 125 bis 140° erwärmt, bei dem Methyläther am besten unter geringem Druck.

Beide Äther bestehen aus farblosen Kristallblättchen, die sich in Methyl- und Äthylalkohol verhältnismäßig schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln aber leicht lösen. Der Geruch beider Äther ist stark und anhaftend, der des Äthyläthers ist schwächer und bedeutend feiner als der des Methyläthers. In größerer Verdünnung riechen sie ähnlich wie Orangenblütenöl, für das sie einen, wenn auch nicht vollgültigen, so doch billigen Ersatz abgeben. Der Geruch des Äthyläthers wird auch nicht ganz treffend als ananasartig bezeichnet, worauf der für dieses

¹⁾ Schaeffer, Liebigs Annalen 152 (1869), 286.

²⁾ Liebermann u. Hagen, Berl. Berichte 15 (1882), 1428.

³⁾ Liebigs Annalen 244 (1888), 72.