41. Ueber das aetherische Oel der Blätter von *Cinnamomum ceylanicum*¹⁾

von Dr. Johannes Weber aus Bröcken.

(Eingegangen am 15. November 1891.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt lenkte ich mein Augenmerk, gelegentlich der Untersuchung einiger ätherischer Öle, auch auf die Öle der Zimmpflanze, die sonderbarer Weise in der Rinde und den Blättern zwei durchaus von einander verschiedene aetherische Öle enthält. Das durch Destillation mit Wasserdämpfen aus der Rinde des in China einheimischen Zimmtbaumes (*Cinnamomum Cassia*) gewonnene Öl besteht im Wesentlichen aus Zimmtaldehyd, dem kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffes $C^{10}H^{16}$, geringe Menge von Zimmtsäure und von Essigsäureäthern beigemengt sind. Das auf gleiche Weise aus der Rinde des Ceylon-Zimmts (*Cinnamomum ceylanicum*) gewonnene Öl gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften im Wesentlichen dem des Cassia-Zimmts. Weniger bekannt, als das Öl aus der Rinde der Zimmpflanze ist dasjenige aus den Blättern und der Wurzel. Angaben über das Zimmtblätteröl finden sich in der Litteratur nur von Stenhouse²⁾ und von Schaer³⁾, während von dem Wurzelöl eine Untersuchung bis jetzt überhaupt nicht vorliegt.

Nach Stenhouse kommt das Zimmtblätteröl im Handel in zwei Sorten vor, von denen die eine mit einer großen Menge eines festen fetten Öles verfälscht ist, während die andere ganz aus ätherischem Öl besteht. Über den Ursprung des letzteren Öles, welches Stenhouse seinen Untersuchungen zu Grunde legte, bemerkt er, sei wenig bekannt. Pereira⁴⁾ giebt an, das Öl werde auf Ceylon durch Maceriren der Blätter der Zimmpflanze mit Seewasser und darauf folgende Destillation gewonnen. Das von Stenhouse untersuchte Öl war bereits 2—3 Jahre alt, und wurde das spec. Gewicht desselben zu 1.053 gefunden. Stenhouse hebt hervor, daß es mit Lösungen von Kali oder Ammoniak zu einer butterähnlichen, krystalli-

¹⁾ Inaugural-Dissertation Marburg 1891.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 95. Seite 103.

³⁾ Arch. der Pharm. Jahrg. 1882. Seite 492.

⁴⁾ Elements of Mat. med. III. Ed. p. 1303.

nischen Masse erstarre, ferner, daß es ähnlich wie das Nelkenöl aus einem Gemisch von Nelkensäure (Eugenol) und einem neutralen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{18}$ ($C^{10}H^{16}$) bestehe, sowie außerdem noch eine geringe Menge Benzoesäure enthalte. Zum Beweise des Vorhandenseins der letzteren giebt Stenhouse nur an, daß bei der fraktionierten Destillation des rohen Öles sich aus den letzten Anteilen bei längerem Stehen Krystalle ausschieden vom Ansehen und den Eigenschaften der Benzoesäure. Zum weiteren Nachweis derselben digerirte Stenhouse die letzten Anteile des überdestillirten Öls, sammt dem Retortenrückstand, mit konzentrierter Salpetersäure und erhielt hierdurch neben viel Oxalsäure eine kleine Menge Nitrobenzoesäure.

Der Kohlenwasserstoff wurde von Stenhouse durch Behandeln mit überschüssigem Kali vom Eugenol getrennt, die Lösung des Eugenolkaliums von etwa noch vorhandenem Kohlenwasserstoff durch Erwärmen befreit, der Rückstand mit Schwefelsäure gesättigt und das ausgeschiedene Eugenol weiter gereinigt. Der Siedepunkt desselben lag nach Stenhouse bei 242° .

Schaer¹⁾ fand die Daten von Stenhouse im Allgemeinen bestätigt, der Siedepunkt des Eugenols wird jedoch von diesem Forscher zu 245° angegeben und das spec. Gew. des Öls im Mittel zu 1,049. Nur die von Stenhouse angegebene Benzoesäure konnte Schaer in dem von ihm untersuchten Öle nicht auffinden. Dagegen fand Schaer, wenn auch nur in geringer Menge, einen nicht näher charakterisierten aldehydartigen Körper.

Es schien von Interesse zu sein, zunächst zu konstatieren, ob das Zimmtblätteröl lediglich nur das eigentliche Eugenol enthalte oder ob zugleich noch eine isomere Verbindung oder ein Aether desselben darin vorkomme, eine Vermutung die a priori nicht von der Hand zu weisen war, da auch diese Körper in neuerer Zeit im Pflanzenreich beobachtet sind.

Weiter war zu entscheiden, ob das Zimmtblätteröl wirklich Benzoesäure enthält, sowie zu constatiren, woraus die von Schaer beobachtete aldehydartige Verbindung bestand. Im Anschluss an diese Untersuchungen musste es ferner von Interesse sein, wenn möglich, auch das ätherische Öl der Zimmtwurzel, über dessen

¹⁾ Arch. d. Pharm. Jahrg. 1882. Seite 492 u. f.

Bestandteile bisher gar nichts bekannt ist, einer Prüfung zu unterziehen und die bezüglichlichen Ergebnisse mit denen, welche bei der Untersuchung des Zimmtblätteröls resultirten, zu vergleichen.

Das von mir zunächst untersuchte Öl stammte von Dr. Schuchardt in Görlitz, in dessen^{*} Besitz es durch einen englischen Apotheker, Mr. Sharp aus Port Louis auf der Insel Maté, Gruppe der Seychellen-Inseln, gekommen war. Es war durch Destillation der Blätter von *Cinnamomum ceylanicum* Brey. mit Wasserdämpfen gewonnen. Die in Arbeit genommene Menge betrug 270 gr. Die Reinheit des vorliegenden Öles wurde von dem Darsteller und Uebermittler garantiert.

Das als Ausgangsmaterial dienende Zimmtblätteröl besaß bei 18,5° das spec. Gew. 1,0552, lag also etwas höher als das von Stenhouse und Schaer angegebene, da ersterer für das dasselbe 1,053, letztere aber im Durchschnitt 1,049 angiebt. Das Öl zeigte die Farbe und den charakteristischen Geruch des Nelkenöls, sowie einen brennenden Geschmack.

Das Öl wurde zur Trennung der Einzelbestandteile zunächst mit konzentrierter Natronlauge geschüttelt. Hierbei färbte es sich tief dunkelrot und nach einiger Zeit erstarrte die ganze Flüssigkeit nahezu vollständig, unter ziemlich starker Wärmeentwicklung, in Folge der Bildung von Eugenolnatrium zu einer gelben krystallinischen Masse. Letzteres wurde hierauf mit Wasser versetzt, in welchem es sich ziemlich leicht löste, und die so erhaltene Lösung, um sie von den vom Alkali unangegriffenen Anteilen zu befreien, alsdann in einem Scheidetrichter wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die verschiedenen ätherischen Ausschüttelungen wurden hierauf vereinigt und vom Äther durch Destillation befreit. Der braune, ölige, angenehm riechende Rückstand wurde alsdann zum etwaigen Nachweis eines Aldehyds mit dem gleichen Volumen frisch bereiteter, konzentrierter saurer schwefligsaurer Natronlösung geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit erstarrte die Mischung zu einem gelblichen Krystallbrei. Dieser wurde durch kräftiges Absaugen mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe von den flüssigen Anteilen getrennt und zwischen Fließpapier gepreßt. Die so erhaltene trockne aldehydschweflige Verbindung wurde zur Abscheidung des Aldehyds, unter vorherigem Zusatz von etwas Wasser, mit konzentrierter Soda-

lösung versetzt, worauf sich der Aldehyd in Gestalt kleiner, dunkelroter, öltartiger Tröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Die ganze Flüssigkeit wurde alsdann mit Äther geschüttelt, in welchem sich die öligen Tropfen lösten. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine geringe Menge einer zimtähnlich riechenden, dunkelbraun gefärbten, öligen Flüssigkeit. Die geringe Menge, welche erhalten wurde, reichte jedoch zu einer Elementaranalyse nicht aus. Ebenso ergab ein Versuch, den Aldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren, ein negatives Resultat. In wenig Alkohol gelöst, gab der Aldehyd, mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, einen deutlichen Silberspiegel. Beim Zusammenbringen mit Phenylhydrazin erstarrte der Aldehyd alsbald zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche nach dem Abpressen zwischen Thonplatten und darauf folgendem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe, bei 167° schmelzende Blättchen lieferte. E. Fischer giebt für Zimmtaldehydphenylhydrazid den Schmelzpunkt 168° , G. Peine dagegen 166° an. Es kann somit wohl angenommen werden, daß der isolirte, stark zimtölartig riechende Aldehyd, welcher durch saures Natriumsulfit aus dem ätherischen Zimmtblätteröl abgeschieden wurde, mit Zimmtaldehyd identisch ist.

Die vom aldehydschwefligsaurem Salz abgesogene Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter von der überschüssigen sauren Natriumsulfitlösung getrennt und darauf durch Destillation mit Wasserdämpfen rektifiziert. Das Destillat zeigte auf der Oberfläche kleine Öltröpfchen. Nach dem Entwässern derselben wurde die öltartige Flüssigkeit aus einem kleinen Siedekolben fractioniert. Sie begann bei 190° zu sieden, das Thermometer stieg dann langsam aber stetig bis auf 280° , ohne irgend einen konstanten Siedepunkt anzuzeigen. Wegen des hohen Siedepunktes wurde die Flüssigkeit abermals mit Natronlange geschüttelt, um etwa noch vorhandenes Eugenol zu entfernen, dann im Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals rektifiziert. Jetzt fing die Flüssigkeit bei 165° an zu sieden, so daß sie in zwei Fractionen zergliedert werden konnte:

- 1) $165-200^{\circ}$ und
- 2) $200-240^{\circ}$.

Diese Fractionen bildeten klare, farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von angenehm terpenartigem Geruch.

Die Fraction 165—200⁰ wurde noch weiter zerlegt in a) 165—180⁰ und b) 180—200⁰.

Es wurde nun versucht, die kleine Menge der erhaltenen Terpene, so gut es sich bei der geringen Menge an Material ausführen liefs, an der Hand der Wallach'schen Untersuchungen näher zu charakterisieren und zu diesem Zwecke ihr Verhalten gegen gewisse Reagentien studirt. Als solche zur Identifizierung der Terpene geeignete Reagentien werden von Wallach besonders Brom, gasförmiger Chlorwasserstoff und salpetrige Säure empfohlen.

Nach den Angaben des genannten Forschers¹⁾ wurde zunächst versucht, aus der Fraktion 165—180⁰ ein krystallisierbares Tetrabromid herzustellen. Es wurde zu diesem Zwecke in einem gut gekühlten Gefäfs ein Volumen der Fraktion mit vier Volumen Alkohol und vier Volumen Äther verdünnt, und unter Vermeidung von Erwärmung dann zu dieser Mischung 0.7 Volumen Brom tropfenweise hinzufliessen gelassen. Die Flüssigkeit wurde darauf in einer Schale der Verdunstung überlassen und schliesslich starker Kälte ausgesetzt. Eine Krystallbildung konnte jedoch nicht erzielt werden; die Flüssigkeit veränderte sich auch bei Anwendung von starker Kälte nicht, sondern wurde hierbei nur etwas dickflüssiger.

Wallach giebt zwar selbst an, dafs hauptsächlich infolge des langen Stehens stets Nebenprodukte entstehen, die, besonders, wenn man es mit geringen Mengen zu thun hat, auf die Untersuchung sehr nachtheilig einwirken. In dem gegebenen Falle schien jedoch nur ein Gemisch mehrerer, vielleicht nicht ganz reiner Terpene vorzuliegen, da, wie Wallach angiebt, nur ganz reine Terpene imstande sind, ein festes Tetrabromid zu liefern. An eine weitere Rektifikation war aber bei der mir zu Gebote stehenden geringen Menge nicht zu denken. Der andere Teil, der mir von obiger Fraktion noch übrig geblieben war, wurde auf Pinen untersucht und zu dem Ende versucht, das für dasselbe charakteristische Nitrosochlorid²⁾ C¹⁰H¹⁶NOCl darzustellen.

1.8 ccm der Fraktion wurden zu diesem Zwecke mit 2.57 ccm Amylnitrit und 3.94 ccm Eisessig vermischt und andererseits eine Mischung gleicher Volumina roher, ca. 33 Proz. Salzsäure und Eisessig hergestellt. Zu je 6 ccm der ersten Mischung, die gut abge-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 227. Seite 280.

²⁾ Wallach. Ann. d. Chem. u. Pharm. 245. Seite 251.

kühlt wurde, wurden nun in möglichst kleinen Portionen und unter Umschütteln allmähig 3 ccm des Salzsäuregemisches zugesetzt, und zwar in der Weise, daß mit dem Zusatz einer neuen Salzsäuremenge so lange gewartet wurde, bis die anfangs in der Flüssigkeit entstehende blaue Farbe wieder vollständig verschwunden war. Bei Anwesenheit von Pinen scheidet sich unter diesen Bedingungen nach Wallach ein blendend weißes Krystallpulver aus. Von einer krystallinischen Ausscheidung war jedoch in dem gegebenen Falle nichts wahrzunehmen, also auch wohl die Anwesenheit von Pinen zweifelhaft.

Die Fraktion 180—200° wurde mit konzentrierter Jodjodkaliumlösung geschüttelt. Auch hierbei trat keine Krystallbildung auf, die bei Gegenwart von Cineol hätte eintreten müssen.

Hierauf wurde die oben erwähnte Lösung des Eugenolnatriums zur Abscheidung des Eugenols mit Salzsäure angesäuert, worauf sich letzteres nach kurzer Zeit in reichlicher Menge von der sauren Flüssigkeit als ein dunkelbraunes Öl trennte. Nachdem dieses im Scheidetrichter von der Chlornatriumlösung befreit war, wurde es durch Destillation mittels Wasserdämpfen gereinigt, darauf mit Chlorkalcium entwässert und rektifiziert. Der weitaus größte Anteil ging bei 247,5° über, und zwar als ein farbloses, an der Luft sich jedoch bald bräunlich färbendes Öl. Als Rückstand verblieb eine geringe Menge eines braunen Harzes, während von 250—265° noch eine geringe Menge eines dunkelblau gefärbten, nach einiger Zeit grün werdenden Öles überdestillierte, welches für sich aufgefangen wurde.

Die Elementaranalyse der bei 247,5° übergehenden Anteile ergab folgende Resultate:

0,0794 g Substanz gaben 0,2134 C²O und 0,0536 H²O.

Berechnet für C¹⁰ H¹² O²:

Gefunden:

C. 73,17 %

C. 73,29 %

H. 7,32 %

H. 7,49 %

Bisher sind drei Körper von der Formel C¹⁰ H¹² O² aufgefunden worden, die hier in Betracht gezogen werden können, nämlich das Eugenol, das Isoeugenol und das Betelphenol oder Paraeugenol, denen folgende Structurformeln zukommen:

Die bemerkenswertesten Unterschiede dieser drei Isomeren sind folgende:

	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt der Benzoylverbdg.
Eugenol	247,5 ⁰	1,072 (15 ⁰)	69—70 ⁰
Isoeugenol	258—262 ⁰	1,080 (18 ⁰)	159—160 ⁰
Bethelphenol oder Paraeugenol	254—255 ⁰	1,067 (15 ⁰)	49—50 ⁰

Außer vorstehenden Merkmalen ist für diese drei Körper noch das Verhalten ihrer alkoholischen Lösung gegen Eisenchlorid charakteristisch. Das Eugenol wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau, auf Ammoniakzusatz schmutzigrot, das Isoeugenol hellgrün und nach Zusatz von Ammoniak dunkelviolet, das Paraeugenol dagegen durch Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt.

Der vorliegende Körper siedete, wie bereits erwähnt, bei 247,5⁰, hatte bei 19⁰ das spez. Gewicht 1,0688 und zeigte die oben für Eugenol angegebene Farbenreaktion mit Eisenchlorid und Ammoniak. Mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, nahm er allmählich eine tiefblaue und bei größerem Zusatz eine purpurrote Färbung an. Bromdampf verursachte, besonders, wenn das Eugenol in dünner Schicht, z. B. an den Wandungen eines Reagensglases mit demselben in Berührung gebracht wurde, eine blaue Färbung.

Endlich wurde noch, um jeden Zweifel an der Identität dieses Körpers mit Eugenol auszuschließen, die für letzteres sehr charakteristische Benzoylverbindung nach den Angaben von Cahours¹⁾ dargestellt. Das fragliche Eugenol wurde zu diesem Zwecke mit überschüssigem Benzoylchlorid so lange erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhörte, dann wurde das Gefäß verschlossen und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit schieden sich glasglänzende, farblose Prismen ab, deren Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 69—70° lag, Cahours giebt den Schmelzpunkt des Benzoyleugenol zu 50—55° an. Tiemann und Kraaz²⁾, sowie Pomeranz³⁾, welche diese Verbindung ebenfalls darstellten, fanden jedoch den Schmelzpunkt, übereinstimmend mit meinen Beobachtungen, bei 69—70°, bezüglich bei 69°.

Die Elementaranalyse der Verbindung führte zu folgenden Werten:

0,1734 g Substanz geben 0,4832 CO² und 0,0954 H²O.

Berechnet für C¹⁷H¹⁶O²:

Gefunden:

C. 76,12 Proz.

C. 76,03 Proz.

H. 5,97 Proz.

H. 6,11 Proz.

Die geringe Menge der bei 250—265° übergehenden Anteile (ca. 3 g) wurden zur Prüfung auf Methyleugenol⁴⁾ in einem geräumigen Kolben mit 175 g Wasser geschüttelt und die Mischung auf dem Wasserbade auf etwa 50° erwärmt. Hierauf wurden in kleinen Portionen 3 g Kaliumpermanganat hinzugefügt. Nach dem vollständigen Erkalten wurde vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat reagierte schwach alkalisch und war etwas gelblich gefärbt. Der Braunsteinniederschlag wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate, welche ziemlich stark nach Vanille rochen, mutmaßlich von dem Oxydationsprodukte einer geringen Menge Eugenol herrührend, welches bekanntlich bei der Oxydation Vanillin liefert, wurden hierauf auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure versetzt. Auf den Säurezusatz trat ziemlich starke Kohlensäureentwicklung ein; gleichzeitig war eine geringe krystallinische Abscheidung zu bemerken. Diese letztere wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol um-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 108. Seite 321.

²⁾ Berichte Jahrg. 1882. Seite 2067.

³⁾ Monatsh. f. Chem. XI. 102.

⁴⁾ Petersen. Arch. d. Pharm. 1888. S. 113.

krystallisiert. Nach dem Verdunsten desselben zeigte sich als Rückstand jedoch nur ein ganz schwacher Anflug, der zur Untersuchung nicht genügte.

Die Mutterlauge wurde noch mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine kleine Menge einer öligen, braunroten, nach Essigsäure riechenden Flüssigkeit.

Leider konnte aus diesen Resultaten kein Schluss auf die Natur des oxydierten Materials gezogen werden. Wäre Methyleugenol vorhanden gewesen, so hätte als Oxydationsprodukt Veratrumsäure entstehen müssen.

Die nach der Entfernung des Eugenols verbleibende saure Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit Natronlauge auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet. Hierbei trat deutlich der Geruch nach Essigsäure auf. Das mit Schwefelsäure durchfeuchtete Gemisch wurde hierauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Ein Nachweis von Benzoesäure konnte jedoch nach Ausschüttelung mit Äther im Destillat nicht geführt werden.

Nach obigen Versuchen besteht das echte, reine Zimmtblätteröl in seiner Hauptmasse aus Eugenol. Außerdem enthält dasselbe noch geringe Mengen von Terpenen und Zimmtaldehyd. Methyleugenol konnte darin nicht nachgewiesen werden.

In Anschluß an die vorstehenden Versuche unterwarf ich noch ein Zimmtöl einer Untersuchung, welches sich als Zimmtwurzelöl im Handel befand.¹⁾

¹⁾ Das betreffende Öl wurde ursprünglich von der Firma Schimmel & Comp. in Leipzig als das ätherische Öl der Zimmtwurzel bezeichnet. In dem Aprilberichte dieses Jahres, welcher in den letzten Tagen von genannter Firma zur Ausgabe gelangte, wird es jedoch bezweifelt, daß dieses Öl wirklich aus der Wurzel des Zimmtbaumes gewonnen würde.

Die Firma Schimmel & Comp. berichtet über Zimmtblätteröl (l. c.) Folgendes:

Die Destillation der Blätter von *Cinnamomum zeylanicum*, Nees, hat uns zu dem Resultat geführt, daß das Zimmtblätter-Öl ein helles, dünnflüssiges, nelken- und zimmtartig riechendes Öl ist, identisch mit dem in großen Mengen von Ceylon exportierten Öl, welches man früher als das Öl aus der Wurzel des Zimmtstrauches ansprechen zu müssen glaubte.

Wenn es nach der Destillation der Blätter überhaupt noch einen Zweifel geben könnte, so würde derselbe durch nachstehendes Vergleichsmaterial vollständig beseitigt werden.

1. Zimmtblätter-Öl eigener Destillation aus trockenen Blättern (Ölgehalt 1,8 Prozent), dünnflüssig. Spez. Gew. 1,060.

Fortsetzung im Heft IV.

Über das Öl aus der Wurzel von *Cinnamomum ceylanicum* finden sich bis jetzt keine Angaben in der Litteratur vor.

Das von mir untersuchte, ursprünglich als Zimmtwurzelöl bezeichnete Öl wurde von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogen. Es besafs bei 19° das spez. Gew. 1,0411 und zeigte den Geruch und die Farbe des Nelkenöls. Dasselbe wurde auf gleiche Weise der Untersuchung unterzogen wie das Zimmtblätteröl.

Zuerst wurde es entwässert und hierauf die bis 200° siedenden Anteile abdestilliert. Die Menge derselben war sehr gering. Um etwa vorhandenes Eugenol zu entfernen, wurden sie ebenfalls mit Natronlauge geschüttelt, darauf nochmals rectificiert und in zwei Fraktionen zergliedert: a) 165—180°, b) 180—200°.

An der Hand der Wallach'schen Untersuchungen wurde alsdann versucht die Terpene näher zu charakterisieren und zu diesem Zwecke, wie bei dem Öl aus den Blättern, versucht ein Nitrosochlorid oder ein festes Bromid darzustellen. Jedoch führten auch hier die bezüglichen Versuche, sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung zu keinem befriedigenden Resultate. Auch die Wahlforss'sche Cineol-Reaktion mit Jodjodkaliumlösung trat nicht ein.

Optische Drehung +1° 18'. Enthält nach unserer Ermittlung 87 Prozent Eugenol und ca. 0,1 Prozent Zimmtaldehyd.

2. Zimmtblätter-Oel aus Java, destilliert aus den frischen Blättern von *Cinnamomum ceylanicum* von Herrn Dr. P. von Romburgh, Chef des chemischen Laboratoriums im botanischen Garten zu Buitenzorg. Ein dünnflüssiges, angenehm nelken- und zimmtartig riechendes, also im Geruch genau mit unserem Destillat übereinstimmendes Oel. Spez. Gew. 1,055. (Siehe unseren Bericht vom Oktober 1891, S. 41.)
3. Zimmtblätter-Öl von den Seychellen, erwähnt in unserem Bericht vom April 1890. Ein dünnflüssiges, in der Hauptsache aus Eugenol bestehendes Öl. Spec. Gew. 1,060.
4. Zimmtblätter-Öl des Handels, bisher irrthümlich für Zimmtwurzel-Öl gehalten. Dünnflüssig, angenehm nelken- und zimmtartig riechend. Spec. Gew. 1,044. (Enthält grofse Mengen Eugenol.)

In Anbetracht dieser übereinstimmenden Resultate kann als erwiesen gelten, dafs die Zimmtblätter ein dünnflüssiges Öl liefern und dafs das von Ceylon exportirte, bisher für Zimmtwurzel-Öl gehaltene Öl, tatsächlich das Öl aus den Blättern von *Cinnamomum ceylanicum*, Nees ist.

Obschon der Ursprung des von Herrn Weber untersuchten Handelsproductes nach obigen Angaben zweifelhaft ist, dürfte es doch von Interesse sein, wenigstens die Zusammensetzung desselben kennen zu lernen, um somehr als letztere wesentlich von der abweicht, welche für das ächte Zimmtblätter-Öl ermittelt wurde. E. Schmidt.

Die ganze Menge der über 200° siedenden Anteile des Öles wurden daher direkt, wie früher angegeben, mit Natronlauge behandelt. Auch hier trat nach kurzer Zeit eine beinahe vollständige Erstarrung der Masse, infolge der Bildung von Eugenolnatrium, ein. Das letztere wurde alsdann in Wasser gelöst, aus der geklärten Lösung hierauf mit Säuren das Eugenol wieder abgeschieden und rektifiziert; ebenso wie bei dem Öl aus den Blättern ging auch hier fast die ganze Menge bei 247,5° über, nur eine verschwindend kleine Menge konnte von 250—254° aufgefangen werden.

Bei diesem zweiten Öle war jedoch im Verhältnis zum Blätteröl eine bedeutend grössere Menge desselben in Natronlauge unlöslich. Dieses Ungelöste wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mit Wasserdämpfen destilliert. Als Destillat wurde hierbei ein farbloses, an der Luft gelblich grün werdendes, lichtbrechendes Öl erhalten, welches nach dem Entwässern rektifiziert wurde. Die ersten Anteile gingen bei 175—210° (1) über; dieselben waren aber noch etwas wasserhaltig. Die weiteren Fraktionen wurden wie folgt aufgefangen:

2. 210—220°, 3. 220—230°, 4. 230—240°, 5. 240—247°, 6. 247—260°.

Die größte Menge destillierte zwischen 230 und 240° über, während zwischen 247 und 260° nur noch eine sehr geringe Menge erhalten wurde.

Zur Prüfung auf etwa vorhandene Aldehyde wurden sämtliche sechs Fraktionen mit einer konzentrierten sauren Natriumsulfitlösung geschüttelt. Es zeigte sich hierbei in Fraktion 1 und 2 eine ziemlich bedeutende krystallinische Ausscheidung, in Fraktion 3 und 4 war sie gering, während in den übrigen Fraktionen nichts davon zu bemerken war. Die krystallinische Masse wurde alsdann auf ein Filter gebracht, mittels der Wasserluftpumpe möglichst von der übrigen Flüssigkeit getrennt, das unverändert gebliebene Öl im Scheidetrichter von der sauren Natriumsulfitlösung befreit und mit Chlorcalcium entwässert. Das auf dem Filter verbliebene aldehydschweflige Salz (nur 1,5 g aus 500 g Öl) wurde zwischen Filtrierpapier geprefst und zur Abscheidung des Aldehyds mit konzentrierter Sodalösung geschüttelt. Alsbald schieden sich auf der Oberfläche kleine, farblose, ölige Tropfen ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb der Aldehyd in Gestalt einer öligen,

farblosen, stark nach Benzaldehyd riechenden Flüssigkeit zurück, die sich an der Luft bald gelblich färbte.

Diese kleine Menge Aldehyd, welche auf diese Weise resultierte, wurde nach den Angaben von Fischer¹⁾ in die Phenylhydrazinverbindung übergeführt, und zwar wurde der Aldehyd im Molekularverhältnis mit Phenylhydrazin direkt in Reaktion versetzt. Unter Wärmeentwicklung erstarrte die Masse zu einem gelblich roten, krystallinischen Körper, der an der Luft sich dunkler färbte. Aus Äther, in dem er sich sehr leicht löste, wurde er in nadelförmigen, zu Büscheln angeordneten Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 151—152° lag. Fischer giebt für Benzylidenphenylhydrazin den Schmelzpunkt 152,5° an. Aus nicht zu verdünntem Alkohol krystallisierte das Hydrazid in Blättchen. Es ist hiernach wohl kein Zweifel, daß der in dem sogenannten Zimmtwurzöl in geringer Quantität vorkommende Aldehyd als Benzaldehyd anzusprechen ist. Eine höher schmelzende, auf das Phenylhydrazid des Zimmtaldehyds hinweisende Verbindung konnte aus dem fraglichen Zimmtöle nicht isoliert werden.

Das Vorkommen des Benzaldehyds in dem vorliegenden Zimmtöle ist sehr bemerkenswert, da weder im Zimmtblätteröl, noch in dem der Rinde, welches im wesentlichen aus Zimmtaldehyd besteht, bisher Benzaldehyd nachgewiesen werden konnte.

Das vom aldehydschwefligsaurem Salz getrennte Öl wurde rektifiziert und hierbei folgende Fraktionen gesondert:

1. 175—210°, 2. 210—220°, 3. 220—230°, 4. 230—240°, 5. 240—250°.

Die Fraktionen 1 und 2 rochen angenehm terpenartig, Fraktion 4 aber stark nach Safrol $C^{10}H^{10}O^2$. Bei einer nochmaligen Rektifikation trat eine Verschiebung der Siedepunkte ein. Während bei der ersten Rektifikation ein ziemlich konstanter Siedepunkt bei 225° lag, verschwand dieser bei der darauf folgenden und statt seiner trat ein solcher bei 230—232° und 234—237° auf.

Die Fraktionen der zweiten Rektifikation waren folgende:

1. 175—210°, 2. 210—220°, 3. 220—230°, 4. 230—232°, 5. 232—234°,
6. 234—237°, 7. 237—245°.

Von den Fraktionen 4 und 6 wurden umstehende Elementaranalysen ausgeführt:

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 190. Seite 134.

a) Fraktion 230--232°.

I. 0,0826 g Substanz gaben 0,2306 CO² und 0,0554 H²O.II. 0,0984 g Substanz gaben 0,2770 CO² und 0,0648 H²O.

Gefunden;

I.	II.
C. 76,13 Proz.	76,77 Proz.
H. 7,45 Proz.	7,31 Proz.

b) Fraktion 234--237°.

I. 0,1156 g Substanz gaben 0,3244 CO² und 0,0754 H²O.II. 0,1034 g Substanz gaben 0,2902 CO² und 0,0700 H²O

Gefunden:

Berechnet für

I.	II.	Safrol: C ¹⁰ H ¹⁰ O ²
C. 76,53 Proz.	76,42 Proz.	74,07
H. 7,24 Proz.	7,52 Proz.	6,17

Hierauf wurde die Fraktion 175—210° für sich noch einmal fraktioniert, und, wie folgt, zergliedert:

1. 170--180°, 2. 180--190°, 3. 190--200°, 4. 200--230°.

Von den Fraktionen 1—3 wurden Verbrennungen ausgeführt, deren Ergebnisse folgende waren:

1. Siedepunkt 170—180°:

I. 0,1212 g Substanz gaben 0,3856 CO² und 0,1222 H²O.II. 0,0894 g Substanz gaben 0,2860 CO² und 0,0914 H²O.

Gefunden:

I.	II.
C. 86,76 Proz.	87,24 Proz.
H. 11,20 Proz.	11,35 Proz.

2. Siedepunkt 180—190°:

I. 0,1192 g Substanz gaben 0,3664 CO² und 0,1124 H²O.

Gefunden:

C. 83,83 Proz.,
H. 10,47 Proz.

3. Siedepunkt 190—200°.

I. 0,1216 g Substanz gaben 0,3716 CO² und 0,1090 H²O.II. 0,1088 g Substanz gaben 0,3326 CO² und 0,0990 H²O.

Gefunden:

I.	II.
C. 83,33 Proz.	83,37 Proz.
H. 9,95 Proz.	10,11 Proz.

Nach diesen Analysen scheint in den einzelnen Fraktionen ein Gemisch von Terpenen mit sauerstoffhaltigen Körpern enthalten zu sein, denn die Formel C¹⁰H¹⁶ verlangt C = 88,23 Proz. und H = 11,76 Proz.

Ein Teil der Fraktion 234—237°, die sehr stark nach Safrol roch, wurde hierauf zum Nachweis des letzteren der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, um auf diese Weise zu Piperonal oder zur Piperonylsäure, den Oxydationsprodukten des Safrols, zu gelangen. Nach den Angaben von Poleck und Schiff¹⁾ wurde die Oxydation mit einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung (1:40) vorgenommen. Nachdem eine Entfärbung nicht mehr eintrat, wurde vom Braunsteinniederschlag abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Säure versetzt. Hierbei entstand unter Kohlensäureentwicklung ein reichlicher flockiger Niederschlag. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Alsdann wurde er zwischen Fließpapier getrocknet und eine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt. Der Schmelzpunkt lag bei 226—227°. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimierte der Körper in feinen, weißen Nadeln. Der Schmelzpunkt der Piperonylsäure liegt bei 228°. An der Identität des vorliegenden Körpers mit der Piperonylsäure war hiernach wohl nicht mehr zu zweifeln und damit war auch die Anwesenheit von Safrol in dem vorliegenden Öle erwiesen. Der Siedepunkt des Safrols wird zu 231—233°, zu 232—233°, zu 232° und zu 230—232° angegeben. Es wurden daher aus den Fraktionen 4 und 5 der letzten Rektifikation die Anteile vom Siedepunkt 231—233° gesondert und analysiert.

Dabei gaben:

0,1608 g Substanz 0,4458 CO₂ und 0,1014 H₂O.

0,1806 g Substanz 0,5028 CO₂ und 0,1162 H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ¹⁰ H ¹⁰ O ² :
I.	II.	
C. 75,60 Proz.	75,95 Proz.	C. 74,07 Proz.
H. 7,00 Proz.	7,14 Proz.	H. 6,17 Proz.

Der Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten Werten war somit noch ein ziemlich großer. Es wurden deshalb die bei 230—232° übergehenden Anteile einer Analyse unterworfen, jedoch mit keinem besseren Erfolg, denn

I. 0,0826 g Substanz gaben 0,2306 CO₂ und 0,0554 H₂O.

II. 0,0984 g Substanz gaben 0,2770 CO₂ und 0,0648 H₂O.

Gefunden:		
I.	II.	
C. 76,13 Proz.	76,77 Proz.	
H. 7,45 Proz.	7,31 Proz.	

¹⁾ Berichte 19, Seite 1094.

In Folge dieser abweichenden Resultate wurde von einem notorisch reinen Safrol, welches mir aus der Sammlung des hiesigen pharmazeutischen Instituts gütigst zur Verfügung gestellt wurde, der Siedepunkt bestimmt und dieser zwischen 232 und 233° gefunden. Hierauf wurden dann aus obigen Fraktionen die zwischen 232 und 233° siedenden Anteile heraus destilliert und von ihnen dann eine Verbrennung ausgeführt. Hierbei wurde schliesslich ein ziemlich befriedigendes Resultat erzielt. Es ergaben nämlich

0,1464 g Substanz 0,4004 CO² und 0,0908 H²O.
entsprechend 74,59 Proz. C. und 6,89 Proz. H; die Theorie verlangt 74,07 Proz. C und 6,17 Proz. H.

Sowohl aus den Daten der letzten Analyse, als auch aus den sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften des vorliegenden Körpers, wie dem Siedepunkt, dem Oxydationsprodukt, geht wohl die Identität desselben mit Safrol hervor.

Das oben erwähnte, bei 247,5° siedende Eugenol, welches ebenso wie im Öl der Blätter, auch in dem vorliegenden Öle den Hauptbestandteil ausmacht, gab die für das eigentliche Eugenol charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid, sowie mit Brom und Schwefelsäure.

Die Resultate einer von demselben ausgeführten Verbrennung waren folgende:

0,0768 g Substanz gaben 0,2055 CO ² und 0,0505 H ² O.	
Gefunden:	Berechnet für C ¹⁰ H ¹² O ² :
C. 72,96 Proz.	C. 73,17 Proz.
H. 7,30 Proz.	H. 7,32 Proz.

Auch von diesem Produkte wurde die für das Eugenol charakteristische Benzoylverbindung dargestellt und analysiert.

0,2202 g Substanz gaben 0,6123 CO ² und 0,01190 H ² O.	
Gefunden:	Berechnet für C ¹⁷ H ¹⁶ O ³ :
C. 75,83 Proz.	C. 76,12 Proz.
H. 5,97 Proz.	H. 5,97 Proz.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag ebenfalls zwischen 69 und 70°. Somit war auch hier das Vorhandensein des eigentlichen Eugenols erwiesen.

Schliesslich wurden noch die zwischen 250 und 254° siedenden Anteile des fraglichen Öls zur Prüfung auf Methyleugenol nach den Angaben von Petersen, wie bei Zimmtblätteröl angegeben wurde, der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat unterworfen. Nachdem eine Entfärbung der Flüssigkeit nicht mehr eintrat, wurde filtriert und

der Braunsteinniederschlag mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden dann auf dem Dampfbade auf ein kleines Volumen eingedampft, filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Auch hier trat Kohlensäureentwicklung auf. Gleichzeitig aber schied sich ein weißer Niederschlag aus. Die Flüssigkeit wurde dann mit Äther ausgeschüttelt, in welchem sich der Niederschlag leicht auflöste. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben rosettenartige, weißse Krystalle. Ein Versuch, dieselben aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, ergab ein schlechtes Resultat. Es wurde daher zur Trockne eingedampft und der Rückstand öfter mit Wasser ausgekocht. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung schieden sich schön weißse Krystalle aus. Diese wurden zwischen Fließpapier getrocknet und dann zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert. Es sublimierten hierbei schöne, weißse, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt scharf bei 120° lag. Mit Eisenchlorid gab die Lösung der Säure einen braunroten, voluminösen Niederschlag. Die bei der Oxydation entstandene Säure war also Benzoesäure. Wäre Methyl-eugenol vorhanden gewesen, so hätte als Oxydationsprodukt sich Veratrumsäure, deren Schmelzpunkt bei $179,5^{\circ}$ liegt, bilden müssen.

Eine Analyse der bei 250 — 254° siedenden Anteile führte zu folgenden Werten:

- I. 0,1054 g Substanz gaben 0,2822 CO_2 und 0,0722 H_2O .
 II. 0,1025 g Substanz gaben 0,2755 CO_2 und 0,0708 H_2O .

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}_2$
C. 73,02 Proz.	73,30 Proz.	C. 73,17 Proz.
H. 7,61 Proz.	7,67 Proz.	H. 7,32 Proz.

Eine kleine Probe, in Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, gab eine mehr ins Grünliche spielende Farbe, während auf Ammoniakzusatz auch hier bald der Übergang in ein Schmutzigrot stattfand. Aus der bei der Oxydation gebildeten Benzoesäure liefs sich leider kein weiterer Schlufs auf das Ausgangsmaterial ziehen. Dem hohen Siedepunkt nach zu urteilen, dürfte die Anwesenheit von Isoeugenol nicht ausgeschlossen sein.

Zusammenstellung der Resultate.

Die Resultate vorliegender Arbeit mögen in Folgendem kurz zusammengefaßt werden:

Die Angaben von Stenhouse und Schaer über das Zimmtblätteröl wurden fast vollständig bestätigt gefunden.

Das Zimmtblätteröl enthält somit als Hauptbestandteil Eugenol, ferner in geringer Menge ein Terpen und einen aldehydartigen Körper, welcher als Zimmtaldehyd charakterisiert werden konnte. Pinen und Cineol scheinen in dem Zimmtblätteröl nicht vorhanden zu sein.

Ob außer dem Eugenol noch eine mit demselben isomere Verbindung oder ein Äther desselben im Zimmtblätteröl vorhanden ist, konnte nicht mit Bestimmtheit erwiesen werden. Die von Stenhouse aufgefundene Benzoessäure konnte, wie von Schaer, auch von mir nicht nachgewiesen werden.

Das ursprünglich als Zimmtwurzelöl bezeichnete Handelsprodukt enthält ebenso wie das ätherische Öl der Zimmtblätter als Hauptbestandteil Eugenol, außerdem Safrol, sowie Benzaldehyd in geringer Menge. Im Vergleich zum Zimmtblätteröl enthält es eine bedeutend größere Menge von Terpenen.

Sollte sich das als Handelsprodukt bezogene Zimmtöl wirklich als Zimmtwurzelöl herausstellen, so würden in der Zimmtpflanze in drei verschiedenen Organen, der Rinde, den Blättern und der Wurzel drei wesentlich von einander verschiedene ätherische Öle enthalten sein.

Ist dagegen das fragliche Zimmtöl, in Übereinstimmung mit den neuesten Veröffentlichungen der Firma Schimmel & Co., ebenfalls als Zimmtblätteröl anzusehen, so muß es befremden, daß dasselbe Benzaldehyd in geringer Menge enthält, während in dem notorisch echten Zimmtblätteröle dieser Aldehyd nicht nachweisbar war, wohl aber Zimmtaldehyd. Die Gegenwart größerer Terpenmengen, sowie des Safrols könnten eventuell auf eine am Produktionsorte ausgeführte Verfälschung mit Sassafrasöl oder einem ähnlichen ätherischen Öle zurückgeführt werden.

Marburg, im Oktober 1891.