Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

Mitgeteilt von H. Thoms.

Ueber das Matico-Oel¹⁾.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 6. IV. 1904.)

Das Matico-Oel hat vor einigen Dezennien als Mittel gegen Gonorrhöe im Arzneischatz eine nicht unbedeutende Rolle gespielt. Man ist von seiner Verwendung zu genanntem Zweck indes wieder zurückgekommen, wohl weil in der Zusammensetzung des auf den Markt gebrachten Matico-Oeles sich erhebliche Schwankungen bemerkbar machten und damit die Verlässlichkeit der therapeutischen Wirkung erschüttert war. Mit dem Namen Matico werden nämlich in Südamerika sehr verschiedene Pflanzen bezeichnet, deren Blätter von den echten des Maticobaumes *Piper angustifolium* Ruiz et Pavon nur schwierig unterschieden werden können. So sind denn absichtliche oder unbeabsichtigte Verwechslungen der Blätter die Ursache gewesen, daß unter dem Namen Matico-Oel ganz verschiedene Produkte gehandelt wurden.

E. Gildemeister und Fr. Hoffmann²⁾ berichten, die neuerdings importierten Maticoblätter unterschieden sich von den früher im Handel befindlichen zwar wenig im Aussehen, aber beträchtlich in Bezug auf ihren Gehalt an ätherischem Oel und dessen Eigenschaften. Während man früher 1—3,5% eines auf Wasser schwimmenden Oeles erhielt, gewinne man jetzt 3—6% eines in Wasser untersinkenden Oeles.

Das Matico-Oel früherer Jahre vom spez. Gew. 0,93—0,99 war schwach rechtsdrehend, das neuerdings erhaltene Oel vom spez. Gew. 1,06—1,13 dreht die Ebene des polarisierten Lichtes $\alpha_D = -0^0 25'$ oder bis $+5^0 34'$. Ein anscheinend von einer dritten Blättersorte herrührendes Oel (Ausbeute 0,3%) hatte das spez. Gew. 0,922 und den Drehungswinkel $\alpha_D = -27^0 28'$.

Flückiger³⁾ entdeckte in dem Matico-Oel, das Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts in den Handel kam, den Maticokampher, welcher nach dem Abdestillieren der bis 200° übergehenden Anteile aus dem Rückstande „in bis 2 cm langen und 5 mm dicken hexagonalen Säulen“ erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des Kamphers liegt nach Hintze⁴⁾

1) Vorgetragen in der Sitzung der D. Chem. Ges. in Berlin am Montag, den 28. März 1904.

2) Die ätherischen Oele, S. 424, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1899.

3) Pharmakognosie, III. Aufl., S. 747.

4) Tschermaks Mineralogische Mitteilungen 1874, 227.

bei 94°. Er ist optisch aktiv und besitzt nach H. Traube¹⁾ in Chloroformlösung das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -28,73^\circ$ bei 15°, in geschmolzenem Zustande auf 15° berechnet $[\alpha]_D = -29,17^\circ$.

Auf Grund einer im Flückiger'schen Institut in Straßburg i. E. von Kügler²⁾ ausgeführten Elementaranalyse hält dieser die Identität des Maticokamphers mit Aethylkampher $C_{10}H_{18}(C_2H_5)O$ für möglich.

Schimmel & Co.³⁾ haben in neuem Matico-Oel keinen Maticokampher mehr auffinden können. Aus einem von ihnen destillierten Oele (spez. Gew. 1,077; $\alpha_D = -0^\circ 25'$) konnten sie Asaron isolieren. Außerdem vermuten sie in dem Oel Methyleugenol, da bei der Oxydation mit Permanganat eine bei 174° schmelzende Säure entstanden sei, die sie für Veratrum-säure ansprechen.

In neuerer Zeit haben E. Fromm und K. van Emster⁴⁾ eine eingehende Untersuchung von Matico-Oel ausgeführt. Sie hatten von Schimmel & Co. ein Matico-Oel erhalten, welches die Bezeichnung „schwere Anteile“ trug. Es hatte bei 15° ein spezifisches Gewicht von 1,123 und unterscheidet sich hierin also nicht von den neueren Matico-Oelen. „In seinen chemischen Eigenschaften aber sei das Oel von allen bisher untersuchten verschieden, denn es enthalte weder Maticokampher noch Asaron und scheide überhaupt unter keinen Bedingungen weder vor noch nach dem Fraktionieren, auch nicht bei größter Winterkälte, irgend einen festen Bestandteil ab.“

Die fraktionierte Destillation des Oeles zeige, daß es im wesentlichen aus einer einzigen Substanz bestehe, welche als Maticoäther bezeichnet wird. Dieser stellt, frisch destilliert, ein hellgelbes, schwach fluoreszierendes, mit Wasserdämpfen schwer übergehendes Oel vom spez. Gew. 1,136 bei 17° und dem Sdp. 282–285° dar. Nach dem Ergebnis zahlreicher Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen entspreche der Maticoäther der Formel $C_{14}H_{18}O_4$. Bei der Einwirkung von Brom auf diese Verbindung entstehe unter Abspaltung von 3 Kohlenstoffatomen und 1 Sauerstoffatom ein Bromderivat von der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_3Br_3$.

Durch die Permanganatoxydation erhielten Fromm und van Emster aus dem Maticoäther einen Aldehyd und eine Säure (Schmp. 138°). Auf Grund von Elementaranalysen und von Methoxylbestimmungen gelangen Verfasser zu folgender Auffassung über die Konstitution der erhaltenen Verbindungen:

¹⁾ Ztschr. f. Krystallographie 22, 47 [1893].

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2841 [1883].

³⁾ Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1898, S. 37.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4347 [1902] und Inaugural-Dissertation Freiburg i. Breisgau von Konrad van Emster aus Aachen (Buchdruckerei E. Kuttruff, Freiburg i. Breisgau 1903).

Da bei gemäßigter Oxydation Fromm und van Emster aus dem Maticoäther eine um die Gruppe CH_2 reichere Säure, die Homomatico-säure, erhielten, so glauben sie für den Maticoäther die folgenden beiden Formeln diskutieren zu können:

Die Stellung der Substituenten im Benzolkern bezeichnen Fromm und van Emster als willkürliche.

Veranlassung für mich, eine Untersuchung des Matico-Oeles aufzunehmen, war der folgende Umstand.

Auf der letztjährigen Naturforscherversammlung in Cassel habe ich in der Sektion Chemie über den von Semmler entdeckten Phenoläther des Macisöles, das Myristicin, vorgetragen und berichtet¹⁾, daß ihm die nachstehende Konstitution zukommt:

Ich habe diesen Phenoläther neben ApioI auch in französischem Petersilienöl auffinden²⁾ und seine Identität durch das bei 130° schmelzende Tetrabromderivat

mit dem Macisöl-Myristicin erweisen können.

In der an meinen Vortrag sich anschließenden Diskussion hob Herr Prof. Fromm-Freiburg i. B. hervor, daß die Gewinnung eines gleichen Bromderivates aus französischem Petersilienöl nicht allein beweisend sei für das Vorhandensein von Myristicin darin. Er habe z. B. bei der Einwirkung von Brom auf den Phenoläther des Matico-Oeles eine Abspaltung von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen feststellen können (s. vorstehend). Ich konnte diesem Einwande Fromm's dadurch

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3446 [1903].

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3451 [1903].

begegnen, daß ich darauf hinwies, die Anwesenheit des Myristicins im französischen Petersilienöl könne auch durch die geglückte Ueberführung jenes in das gut krystallisierende Isomyristicin

lediglich durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die betreffende Fraktion des französischen Petersilienöles als erbracht gelten.

Die von Fromm angenommene Abspaltung von 3 Kohlenstoffatomen und 1 Sauerstoffatom aus einem Phenoläther der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ lediglich durch die Einwirkung von Brom erschien mir jedoch so interessant, daß ich mich entschloß, diese Reaktion weiter zu verfolgen und zu erforschen. Ich habe daher diese Wirkung des Broms an einem Matico-Oel festzustellen gesucht, das mir von der Firma Schimmel & Co. geliefert wurde. Die genannte Firma schrieb mir, daß von der Matico-Oel-Fraktion, die Herr Prof. Fromm seiner Zeit untersucht habe, leider nichts mehr vorhanden sei. Das jetzige Matico-Oel habe aber ein sehr hohes spezifisches Gewicht, das wahrscheinlich auf einen bedeutenden Gehalt an Phenoläthern zurückzuführen sei*).

Es ergab sich nun bei der Prüfung des mir von Schimmel & Co. übersandten Oeles, daß dieses mit dem Fromm-van Emster'schen Matico-Oele fast völlige Uebereinstimmung zeigte. Auch konnte ich die Identität der Hauptfraktion an einer mir von Herrn Professor Fromm freundlichst zur Verfügung gestellten Probe seines Matico-Oeles erweisen. Meine Untersuchungsbefunde beziehen sich daher zweifellos auf das gleiche Oel, wie es auch Fromm und van Emster vorgelegen hat. Es ist mir nun möglich gewesen festzustellen, daß die Hauptfraktion des Matico-Oeles, welche Fromm und van Emster als Maticoläther bezeichnen, kein einheitlicher Körper ist, sondern aus mindestens 3, wahrscheinlich 4 verschiedenen Verbindungen besteht. Als wesentlicher Bestandteil des Matico-

*) Anmerkung: Die Firma Schimmel & Co. hat mir auf meine Bitte eine Probe von Blättern übersandt, welche im Jahre 1902 zur Destillation von Matico-Oel benutzt wurden. Das Oel habe folgende Konstanten gehabt: $d_{15} = 1,1437$, $\alpha_D = -0^\circ 20'$. Es sei sehr wahrscheinlich, daß dieses Oel mit dem von Herrn Prof. Fromm untersuchten identisch sei. Mein hiesiger Kollege Herr Prof. Gilg hat die Freundlichkeit gehabt, die übersandte Probe Blätter zu untersuchen und sie für echte Maticoblätter, herstammend von *Piper angustifolium* Ruiz et Pav., erklärt.

äthers wurde eine Fraktion erkannt, deren Analyse Werte lieferte, die sich auf die Formel des Apiols beziehen lassen. Ebenso sprach der Ausfall einer Methoxylbestimmung für die Anwesenheit von Apiole.

Als dann diese Hauptfraktion stark abgekühlt und mit einem Kryställchen Apiole geimpft wurde, schieden sich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren mit dem bei 30° schmelzenden Apiole aus Petersilienöl völlige Identität zeigten. Der flüssig gebliebene Anteil der Fraktion konnte durch erneutes Abkühlen nicht mehr zum Erstarren gebracht werden. Die Analyse ergab jedoch, daß er die Zusammensetzung des Apiols besaß. Ein aus dem flüssig gebliebenen Anteil dargestelltes Bromderivat zeigte die völlige Identität mit dem von Ciamician und Silber¹⁾ aus dem Dillöl isolierten, bei 110° schmelzenden Tribromdillapiole.

Wurde der flüssig gebliebene Anteil mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit gekocht, so konnte aus dem Reaktionsprodukt ein gut krystallisierender Körper gewonnen werden, welcher sich als identisch mit dem von Ciamician und Silber aus Dillapiole erhaltenen, bei 44° schmelzenden Dillisapiole erwies.

Es war somit die Hauptfraktion des Matico-Oeles in zwei isomere Körper, das Petersilienapiole und das Dillapiole zerlegt worden.

Wurde das Gemisch dieser Apiole, also die Hauptfraktion des Matico-Oeles, nach Fromm und van Emster mit Permanganat oxydiert, so wurde eine bei 138–140° schmelzende Säure, wie auch die genannten Verfasser berichten, erhalten. Diese von ihnen Maticosäure genannte Säure ist aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch aus der bei 151° schmelzenden Dillapiolesäure und der bei 175° schmelzenden Petersilienapiolesäure. In den ersten Fraktionen fand ich einen Kohlenwasserstoff auf, der beim Abkühlen auf –18° erstarrte und einen dritten Phenoläther, welcher vermutlich zum größten Teil das Material zur Bildung des bei 116° schmelzenden Bromkörpers nach Fromm und van Emster geliefert hat. Da mir bei der Prüfung des Matico-Oeles das von mir seit

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges.

längerer Zeit vergeblich gesuchte Dillapiol unerwartet in die Hände gefallen war, habe ich nicht gezögert, die noch offene Frage nach der Konstitution dieses Körpers zu lösen. Es ist mir gelungen, Beweise für die oben mitgeteilte Konstitution des Dillapiols zu erbringen. Ich werde darüber in einem zweiten Artikel berichten.

Experimenteller Teil.

Zur Untersuchung gelangten 700 g eines von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig bezogenen Oleum Matico foliorum. Es war schwach gelbbraun gefärbt und von Maticogeruch. Spez. Gew. 1,1343 bei 16°. Zum Vergleich mit dem von Fromm und van Emster untersuchten Oele wurden 100 g nach den Angaben der Verfasser im Kohlensäurestrom fraktioniert.

Es gingen über:

1. bis 270° = 1,9 g (etwas wasserhaltig),	
2. " 282° = 17,1 "	} schwach grün
gefärbte Flüssigkeiten,
3. " 286° = 46,0 "	
4. " 288° = 20,1 "	
b. Rückstand 14,9 " (harzig).	

Den Geruch des Ausgangsmaterials besaß besonders Fraktion 1. In Fraktion 3 war er nicht mehr wahrnehmbar.

Die Fraktionen 1—3 wurden durch fünfmaliges Fraktionieren im Vakuum in die folgenden Fraktionen zerlegt:

a) 130—160° siedend	} bei 14 mm Druck.
b) 160—163° "	
c) 163—166° "	
d) über 167° "	

Analysen:

- a) 0,2040 g Substanz: 0,5346 g CO₂ und 0,1445 g H₂O.
 0,2020 " " 0,5309 " " 0,1442 " "
 (OCH₃) nach Zeisel: 0,1848 g Substanz: 0,2422 g AgJ.
 b) 0,1623 g Substanz: 0,3951 g CO₂ und 0,0961 g H₂O.
 (OCH₃) nach Zeisel: 0,1425 g Substanz: 0,2741 g AgJ.

Berechnet für Fromm's

Maticoäther C₁₄H₁₈O₄:

C 67,20

H 7,20

OCH₃ 24,80

Fromm gefunden

im Mittel:

C 67,22

H 7,05

OCH₃ 23,15—24,96

Berechnet für

Apiol C₁₃H₁₄O₄:

64,62

6,36

27,9.

Thoms gefunden:

a)

b)

71,47 71,68 66,39

7,94 8,00 6,64

17,32 — 25,34.

Von der Fraktion b wurden 2 g nach Fromm's Vorschrift in ätherischer Lösung bromiert. Zur Entfernung der grünen Harzmasse wurde das Einwirkungsprodukt mit wenig Aceton gewaschen, der Körper schließlich fünfmal aus Alkohol umkrystallisiert. Er schmilzt bei 109—110°. (Fromm's Bromkörper schmilzt bei 116°.)

0,2607 g Substanz: 0,2921 g CO₂ und 0,0615 g H₂O.

0,1885 „ „ 0,2358 „ AgBr.

Berechnet für C₁₁H₁₈O₈Br₈

(nach Fromm):

C 30,48

H 3,00

Br 55,42

Fromm gefunden:

C 29,85—30,39

H 2,49— 3,65

Br 54,7 —55,35

Berechnet für

Tribromdillapiol (Schmp. 110°):

31,24

2,82

52,06.

Thoms gefunden:

30,56

2,63

53,23.

Aus Fraktion a wurde auf gleiche Weise ein Bromkörper erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 115° lag.

0,1100 g Substanz: 0,1420 g AgBr, d. i. Br = 54,95%.

Das mir zur Untersuchung vorliegende Matico-Oel zeigte also, wie die vorstehenden Daten beweisen, ein gleiches Verhalten, wie das von Fromm und van Emster untersuchte Oel. Die geringen Unterschiede sind, wie ich noch weiter erhärten werde, darauf zurückzuführen, daß die von Fromm und van Emster für einheitlich gehaltene Hauptfraktion aus verschiedenen Körpern bestand, und daß daher je nach dem Mehr- oder Weniger-Gehalt an diesem und jenem Körper die Analysen der Fraktionen und der daraus dargestellten Bromderivate differieren müssen.

Die Gleichheit des Fromm'schen Untersuchungsmaterials mit dem meinigen ging aber auch weiterhin daraus hervor, daß bei der Oxydation der Fraktionen b und c mit Permanganat eine Säure vom Schmp. 138—140° erhalten wurde, wie ihn Fromm für seine Maticosäure angibt.

Um die Hauptfraktion auf Allylgruppen zu prüfen, wurde das gleiche Verfahren eingeschlagen, wie es beim Myristicin und Apiol mit Erfolg benutzt werden kann. 8 g der Fraktion c wurden mit alkoholischem Kali in die Propenylverbindung umzulagern versucht; das als braunes Oel isolierte Umlagerungsprodukt war indessen nicht zum Erstarren zu bringen. Es wurde in alkoholischer Lösung mittels Natrium hydriert. Neben der Bildung eines Dihydrokörpers war hierbei eine Aufspaltung zu einem Phenol erfolgt. Der Dihydro-

körper siedete bei 139—155° unter 16 mm Druck, das Phenol bei 160—175° unter 14 mm Druck.

Das Phenol wurde hierauf mit Dimethylsulfat methyliert und sein Verhalten gegen Salpetersäure geprüft, worüber mir von früheren Arbeiten her Erfahrungen zu Gebote stehen.

Beim Behandeln des Phenoläthers in Eisessiglösung mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte entstand ein Nitrokörper, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 64—65° schmolz und bei der Analyse folgende Werte gab:

0,1153 g Substanz: 0,2400 g CO₂ und 0,0734 g H₂O.
0,0925 „ „ 4,9 ccm N bei 18° und 766,7 mm Druck.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ :	Gefunden:
C 56,42	56,76
H 6,73	7,13
N 5,50	6,10.

Das Nitroprodukt zeigte volle Identität mit dem aus dem Apiol auf analoge Weise früher von mir dargestellten¹⁾ (1) Propyl- (2, 3, 5) -trimethoxy- (4) nitro- benzol:

Eine Mischprobe aus diesem und dem aus dem Matico-Oele erhaltenen Nitrokörper erniedrigte den Schmp. 64—65° nicht.

Hiermit war der sehr wichtige Hinweis gegeben, daß in der untersuchten Fraktion des Matico-Oeles Apiol vermutet werden durfte.

Es wurde daher die Fraktion c auf —18° abgekühlt und mit einem kleinen Krystall Apiol geimpft; sie erstarrte zum Teil und wurde, da sie bei normaler Temperatur sich wieder verflüssigte, bei starker Kälte abgesaugt. Es hinterblieb hierbei eine kleine Menge Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 30° hatten, welcher im Gemisch mit Apiol sich nicht änderte.

Um das Apiol aus der Fraktion in hinreichender Menge zur Analyse zu erhalten, wurde es in die höher schmelzende Iso-Form übergeführt. Zu dem Zwecke wurden 12 g (Fraktion c) durch 36stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge umgelagert, das isolierte Oel in eine Kältemischung gebracht und mit einem

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1718 [1903.]

Kryställchen Isapiol geimpft. Die sich ausscheidenden Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 56° und erwiesen sich identisch mit Isapiol:

0,1929 g Substanz: 0,4594 g CO_2 und 0,1037 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CH}_2)$:		Gefunden:
C	64,82	64,95
H	6,36	6,03.

Die Hauptfraktion des Matico-Oeles enthält also Apiol.

Auch die Hauptfraktion des von Fromm und van Emster untersuchten Matico-Oeles enthält Apiol, wie ich an einer mir von Herrn Professor Fromm freundlichst zur Verfügung gestellten kleinen Probe des von ihm untersuchten Oeles feststellen konnte.

Es waren 10 g einer mir übersandten gelbbraunen Flüssigkeit von Maticogeruch. Das mit Aether verdünnte Oel wurde mit 2%iger Kalilauge geschüttelt, um freies Phenol und Fettsäuren abzuscheiden, sodann im Vakuum fraktioniert und in folgende zwei Fraktionen zerlegt:

I. siedend bei $115-145^{\circ}$	} unter 11 mm Druck.
II. „ bis 160°	

Die Fraktion II, welche die größere Menge bildete, wurde auf -18° abgekühlt und mit Apiol geimpft. Die Fraktion erstarrte krystallinisch; das abgesaugte und umkrystallisierte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 30° für Petersilienapiol.

Ein anderer Teil der Fraktion II wurde mit alkoholischer Kalilauge umgelagert; die beim Abkühlen und Impfen mit Isapiol sich ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als Isapiol vom Schmelzpunkt 56° .

Durch das Auffinden des Apiols in der Hauptfraktion des Matico-Oeles erklärt sich zwanglos die Bildung der von Fromm und van Emster bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltenen Säure $\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CH}_2)\text{COOH}$. Die Fromm'sche Maticosäure vom Schmelzpunkt 138° ist aber trotzdem nicht identisch mit der Petersilienapiolsäure, welche bei 175° schmilzt. Jene ist noch unreinigt. Neben dem Apiol der Hauptfraktion hatte nämlich noch ein anderer Bestandteil derselben bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure geliefert, welche der Apiolsäure isomer ist. Diese Verhältnisse konnten mit Sicherheit aufgeklärt werden, als eine größere Menge des Matico-Oeles zur Verarbeitung kam.

550 g Matico-Oel wurden nach Abscheidung von freien Phenolen und Fettsäuren in folgende Fraktionen zerlegt:

I. Siedepunkt 100—157° bei 12 mm Druck = 200 g.

Durch achtmaliges Durchfraktionieren bei 12 mm Druck wurden hieraus gewonnen:

α)	Siedepunkt 80 bis 130°	. . .	17 g
β)	" "	140°	. . . 18 "
γ)	" "	150°	. . . 7 "
δ)	" "	156°	. . . 14 "
ε)	Rückstand	über 156° siedend	140 "

II. Siedepunkt 157—163° bei 11 mm Druck = 317 g.

III. Rückstand.

Weiter zerlegt in eine Fraktion vom Sdp. 135—141° bei 4 mm Druck und abermaligen Rückstand.

Untersuchung der einzelnen Fraktionen.

Fraktion Ia.

Spez. Gew. 0,9614 bei 17°. Die Fraktion blieb beim Abkühlen auf —18° flüssig.

0,1444 g Substanz: 0,4475 g CO₂ und 0,1409 g H₂O.

(OCH₃) nach Zeisel: 0,2649 g: 0,0407 g AgJ.

Gefunden: C 84,52, H 10,93, OCH₃ 2,03.

Eine Prüfung auf Alkohol-, Aldehyd- oder Ketongruppen mit Phenylisocyanat und Hydroxylamin verlief resultatlos, ebenso ein Oxydationsversuch und die Bromeinwirkung.

Fraktion Iβ.

Die Fraktion erstarrt bei —18° vollkommen, die Krystalle zerfließen jedoch schon wieder bei mehreren Graden unter Null und können daher nicht gewonnen werden.

0,2057 g Substanz: 0,6152 g CO₂ und 0,2000 g H₂O.

(OCH₃) nach Zeisel: 0,2378 g: 0,0916 g AgJ.

Gefunden: C 81,57, H 10,89, OCH₃ 5,09.

Die Fraktion liefert ein bei 122—123° schmelzendes Bromderivat, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther keine Aenderung zeigt.

0,1178 g Substanz: 0,1369 g CO₂ und 0,0290 g H₂O.

0,1382 " " 0,1968 " AgBr.

(OCH₃) nach Zeisel: 0,2816 g: 0,1397 g AgJ.

Gefunden: C 31,69, H 2,76, Br 60,56, OCH₃ 6,56.

Die Fraktion wurde über metallischem Natrium im Vakuum destilliert. Sdp. 125—135° bei 11 mm Druck. Der Siedepunkt war also herabgesetzt.

0,1230 g Substanz: 0,3754 g CO₂ und 0,1235 g H₂O.

(OCH₃) nach Zeisel: 0,3266 g: 0,1016 g AgJ.

Gefunden: C 83,24, H 11,25, OCH₃ 4,11.

Eine völlige Beseitigung des sauerstoffhaltigen Körpers war durch die Behandlung mit metallischem Natrium nicht erreicht worden. Da sich eine Scheidung des Gemisches, welches zweifellos vorlag, auf dem Wege der fraktionierten Destillation, als unmöglich erwies, wurde versucht, durch das verschiedene Verhalten der Körper gegenüber Lösungsmitteln eine Trennung jener zu erzielen. Hierbei stellte es sich heraus, daß beim Schütteln des Gemisches mit 98%iger Essigsäure der sauerstofffreie Körper, der Kohlenwasserstoff, darin schwer löslich ist, während der sauerstoffhaltige Körper von der Essigsäure leicht aufgenommen wird.

Der nicht von der Essigsäure gelöste Anteil wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und nochmals fraktioniert. Er siedet bei 121—130° unter 13 mm Druck und erstarrt beim Abkühlen auf -18°. Der Versuch einer Methoxylbestimmung zeigte, daß der Körper methoxylfrei war. Ein Bromderivat ließ sich aus dem Körper nicht darstellen.

0,1108 g Substanz: 0,3500 g CO₂ und 0,1253 g H₂O.

Gefunden: C 86,15, H 12,67, OCH₃ 0.

Die noch vorhandene kleine Menge dieses Körpers ließ eine weitere Reinigung nicht mehr zu, und muß daher die Feststellung der Zusammensetzung und der Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffes — denn um einen solchen handelt es sich zweifellos — auf eine spätere Zeit verschoben werden, wenn eine reichlichere Menge Material vorliegt.

Der von der Essigsäure aufgenommene Anteil der mit Natrium behandelten Fraktion Iβ wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und Absättigen der Essigsäure mit Natriumkarbonat mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Aethers fraktioniert. Er siedet bei 125—140° unter 13 mm Druck. Das Destillat erstarrte beim Abkühlen nicht mehr.

Brom in ätherischer Lösung lieferte einen Körper vom Schmp. 124°.

0,1204 g Substanz: 0,1320 g CO₂ und 0,0212 g H₂O.

0,0854 „ „ 0,1188 „ AgBr.

Gefunden: C 29,90, H 1,97, Br 59,20.

Fraktion Iγ.

Es wurde ein Bromkörper erhalten vom Schmp. 117—120°. Dieser wurde beim Umkrystallisieren aus Aceton nicht verändert.

Bei einer Krystallisation aus Alkohol wurden die zuerst und zuletzt ausgeschiedenen Krystalle gesondert von der Hauptmenge gesammelt. Alle drei Teile zeigten den gleichen unscharfen Schmp. 117 bis 120°.

Fraktion I δ .

4 g dieser Fraktion wurden bromiert und das Bromprodukt achtmal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 115—116°. Auch beim Umkrystallisieren aus Benzol zeigte sich keine Aenderung des Schmelzpunktes. Die Annahme, daß vielleicht eine unvollkommene Bromierung des Körpers stattgefunden hatte, erwies sich als hinfällig, denn in Eisessiglösung nahm der Körper Brom nicht mehr auf.

Der Rest der Fraktion I δ wurde nochmals destilliert. Die bei 12 mm Druck bis 153° überdestillierenden Anteile lieferten folgende Analysenergebnisse:

0,1434 g Substanz: 0,3746 g CO₂ und 0,1003 g H₂O.

Berechnet für C₉H₁₂O₂: Gefunden:

C 71,05 71,25

H 7,9 7,84.

Ein aus dieser Fraktion dargestellter Bromkörper hatte den Schmp. 117—118°.

Fraktion I ϵ .

Diese Fraktion erstarrte zum Teil beim Abkühlen und nach dem Impfen mit einem kleinen Krystall Apiol. Nach dem Umkrystallisieren der festen Anteile aus wasserhaltigem Alkohol resultierte Apiol vom Schmp. 30°.

Fraktion II.

Beim Abkühlen auf — 18° krystallisierte Apiol vom Schmp. 30° heraus. Es wurden aus den 317 g der Fraktion 46 g Apiol erhalten. Der Rest war nicht mehr zum Erstarren zu bringen. Er wurde nochmals fraktioniert und in folgende Anteile zerlegt:

- α) Vorlauf bis 150° }
 β) Fraktion 150—154° (Hauptmenge) } unter 9 mm Druck.
 γ) Rückstand.

Aus dem Rückstand schied sich nach einiger Zeit noch Apiol ab. Die Fraktion IIβ lieferte bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

0,2457 g Substanz: 0,5923 g CO₂ und 0,1353 g H₂O.

(OCH₃) nach Zeisel: 0,1526 g; 0,3005 g AgJ.

Berechnet für Apiol C₁₂H₁₄O₄: Gefunden:

C 64,82 65,74

H 6,36 6,17

OCH₃ 27,9 26,02.

Das Ergebnis der Analyse spricht dafür, daß in der Fraktion IIβ der Hauptmenge nach ein Körper vorliegt, der noch die Zusammensetzung des Apiols besitzt. Da diese Fraktion nicht mehr zum Er-

starren zu bringen war, mußte man daran denken, daß vielleicht das dem Petersilienapiol isomere Apiol vorliege, welches Ciamician und Silber¹⁾ aus dem Dillöl isoliert haben. Dieses Dillapiol ist von den genannten Forschern durch ein Dillisapiol (Schmp. 44—45°), durch ein Bromdillapioldibromid (Schmp. 110°) und die Dillapiolsäure (Schmp. 151°) gut charakterisiert worden. Es wurden daher diese Verbindungen aus dem flüssig gebliebenen Anteil der Fraktion IIβ darzustellen versucht.

Darstellung des Dillisapiols:

30 g der Fraktion IIβ wurden mit 75 g Kaliumhydroxyd und 200 g Alkohol 30 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, das umgelagerte Produkt isoliert und fraktioniert.

1. Siedepunkt 155 bis 160°	} unter 10 mm Druck.
2. " 160 " 164°	
3. " " 168°	

Beim Abkühlen auf —18° und Reiben mit dem Glasstab wurde nur 3 fest, 1 und 2 erst, als sie mit der erstarrten Fraktion 3 geimpft wurden. Die Krystallisationen lieferten nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol lange Prismen vom Schmp. 44—45°, dem des Dillisapiols. Das Petersilienapiol krystallisiert in Tafeln und schmilzt bei 56°. Ein ad hoc bereitetes Gemisch gleicher Teile des Dillisapiols und Petersilienapiols schmolz zwischen 25 und 35°; ein Gemisch von 3 Teilen des bei 44—45° schmelzenden Körpers mit 1 Teil des bei 56° schmelzenden Petersilienapiols erstarrte, einmal geschmolzen, auch nach mehreren Tagen nicht.

0,1557 g Substanz: 0,3712 g CO₂ und 0,0869 g H₂O.

Berechnet für C₁₂H₁₄O₄ (Dillisapiol):

C 64,82
H 6,36

Gefunden:

65,02
6,26.

Darstellung des Bromdillapioldibromids:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1800 [1896].

3 g der Fraktion II β wurden bromiert und das Bromprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden bei 109—110° schmelzende Krystalle erhalten.

0,2761 g Substanz: 0,8133 g CO₂ und 0,0664 g H₂O.

0,1711 „ „ 0,2106 „ AgBr.

Berechnet für C₁₂H₁₈O₄Br₂:

Gefunden:

C	31,23	30,95
H	2,86	2,69
Br	52,05	52,38.

Darstellung der Dillapiolsäure:

5 g der Fraktion II β wurden mit Kaliumpermanganat in der von Ciamician und Silber beschriebenen Weise oxydiert. Hierbei wurde eine Säure erhalten, die anfänglich bei 139—140° schmolz. Nach zwölfmaligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt schließlich auf 151° hinaufgerückt, welcher bei nachfolgendem dreimaligen Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bleibt. Nach Ciamician und Silber schmilzt die Dillapiolsäure bei 151°. Das bei 139—140° schmelzende anfängliche Produkt ist zweifellos wohl noch mit etwas Petersilienapiolsäure verunreinigt, die erst allmählich beim Umkrystallisieren beseitigt wird. Auf eine Analyse der von mir dargestellten Dillapiolsäure wurde verzichtet.

Rückstand von der Fraktion III.

Aus diesem Rückstand schieden sich nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle ab, die durch ihren Schmp. bei 30° als Petersilienapiol charakterisiert werden konnten.

Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung.

1. In dem von mir untersuchten Matico-Oel konnten vier verschiedene Körper nachgewiesen werden:
 - a) ein Kohlenwasserstoff, der bei 121—130° unter 13 mm Druck siedet und bei —18° erstarrt.
 - b) in kleiner Menge ein Phenoläther von noch unbekannter Zusammensetzung, welcher ein bei 123—124° schmelzendes Bromderivat liefert. Ob dieses bereits völlig rein und einheitlich ist, müssen weitere Versuche lehren.

c) in weitaus größter Menge Dillapiol:

d) in kleinerer Menge Petersilienapiol:

2. Die in Matico-Oelen, welche vor ca. 20 Jahren in den Handel kamen, beobachteten Körper Maticokampher und Asaron konnten nicht aufgefunden werden.
3. Das von mir untersuchte Matico-Oel hat sich mit dem von Fromm und van Emster studierten Oele identisch erwiesen.
4. Der von Fromm und van Emster als wesentlicher Bestandteil des Matico-Oeles angesprochene Maticoäther $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht zum weitaus größten Teile aus einem Gemisch von Dillapiol und Petersilienapiol.
5. Hieraus erklärt sich auch die Entstehung der von Fromm und van Emster bei der Oxydation mit Permanganat erhaltenen Säure, der sog. Maticosäure, welche nichts anderes ist als ein Gemisch der bei 151° schmelzenden Dillapiolsäure und der bei 175° schmelzenden Petersilienapiolsäure.
6. Für die von Fromm und van Emster angenommene Abspaltung von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen durch die Einwirkung von Brom auf den Maticoäther haben sich keine Beweise erbringen lassen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die genannten Forscher das Gemisch des Bromkörpers eines noch näher zu ermittelnden Phenoläthers und von Tribromapiol in Händen gehabt haben. Nur bei Verarbeitung größerer Mengen Matico-Oel ist Aussicht vorhanden, daß durch wiederholtes Fraktionieren dieser Phenoläther von den Apiolen getrennt werden kann. Eine Scheidung des Phenoläthers von dem begleitenden Kohlenwasserstoff läßt sich durch 98%ige Essigsäure, worin dieser schwer löslich ist, bewirken. An der Bildung des Bromderivates ist der Kohlenwasserstoff nicht beteiligt.

Meine Versuche haben ergeben, daß die aus den niedrigst siedenden Fraktionen des Matico-Oeles dargestellten Bromkörper
den relativ höchsten Schmelzpunkt,
den relativ höchsten Bromgehalt und
den relativ niedrigsten Methoxylgehalt
zeigten. Je apiolreicher die Fraktionen waren, desto niedriger war der Schmelzpunkt des daraus dargestellten Bromderivates, desto niedriger der Bromgehalt und desto höher der Methoxylgehalt.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit habe ich mich der wertvollen Hilfe meines Assistenten, des Herrn Schönewald, erfreuen können.

Nachschrift.

Herr Professor Dr. E. Fromm in Freiburg, dem ich von dem Ergebnis meiner Untersuchung des Matico-Oeles Mitteilung machte, hat eine Durchsicht seines Materials im Sinne meiner Angaben vorgenommen und schreibt mir unter dem 19. April ds. Js. das folgende Ergebnis seiner Prüfung:

„Leider habe ich meine besten Präparate zur Ausstellung nach St. Louis geschickt und bin daher nicht mehr im Besitze eines brauchbaren Präparates von Maticosäure. Dagegen lag mir noch ein sehr schönes Präparat von Maticoaldehyd vom Schmp. 88° vor. Als ich dieses Präparat aus ziemlich viel 50%igem Alkohol umkrystallisierte, erhielt ich eine geringe Menge schöner großer Nadeln vom Schmelzpunkt 102° , während sich aus dem Filtrat durch Wasser kleine Nadelchen vom Schmp. 72° abscheiden ließen. Es ist mir also geglückt, den vermeintlichen Maticoaldehyd in Apiolaldehyd und Dillapiolaldehyd zu spalten, und ich kann daher Ihren Angaben nur beipflichten.“

„Ich bemerke noch, daß ich den Apiolaldehyd (102°), welchen ich aus sog. Maticoaldehyd erhalten habe, mit Sicherheit dadurch zu identifizieren vermochte, daß mir Herr Professor Ciamician-Bologna in liebenswürdiger Weise Apiolaldehyd zur Verfügung stellte. Beide Präparate und auch ein eigens zusammengeriebenes Gemenge beider schmolzen scharf bei 102° .“

„Es ist also sicher Maticosäure ein Gemenge beider Apiolsäuren, Maticoaldehyd ein Gemenge beider Apiolaldehyde, und jedenfalls Homomaticosäure ein Gemenge der zwei noch unbekannten Homoapiolsäuren.“

Da alle diese Gemenge Gemenge isomerer Verbindungen sind, ist es auch keineswegs verwunderlich, daß die Analysen von Emster's für diese Substanzen genau stimmende Werte geliefert haben.“

gez. E. Fromm.

Zum Schluß seiner Mitteilungen gibt Herr Professor Fromm der Ansicht Ausdruck, daß noch ein dritter Körper in dem Matico-äther vorhanden sein muß. (S. meine vorstehenden Angaben.)

Steglitz-Dahlem, den 25. April 1904.

Thoms.

Ueber die Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols.

Von H. Thoms.

(Eingegangen den 6. IV. 1904.)

Für das aus Petersilienöl erhaltliche Apiole habe ich unlängst¹⁾ die folgende Konstitution:

ermittelt, das Apiole also als ein (1) Allyl- (2,5) Dimethoxy- (3,4) -methylen-dioxybenzol bezeichnet.

Der Beweis für diese Auffassung wurde wie folgt geführt.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Allyl-verbindung entsteht die Propenylverbindung

welche durch Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung teils in ein Dihydroprodukt, teils unter Aufspaltung der Methylenedioxygruppe in ein Phenol übergeht:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1714 [1903].