

142. Wilhelm Biltz: Ueber das ätherische Oel aus Origanum majorana.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das Majoranöl gehört zu den bisher am wenigsten aufgeklärten ätherischen Oelen. Die Notizen¹⁾, die sich in der Literatur darüber finden, liessen eine eingehendere Untersuchung des Oeles wünschenswerth erscheinen. Ich habe daher auf Anregung von Hrn. Professor F. W. Semmler, dem ich an dieser Stelle für die gewährte Hilfe meinen besten Dank aussprechen möchte, die Untersuchung des Majoranöles nochmals in Angriff genommen und möchte im Folgenden über die dabei erhaltenen Resultate²⁾ berichten.

Das verwendete Material verdanke ich der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig, welche mir 850 g für meine Arbeit zur Verfügung stellte. Die Untersuchung des Rohöls ergab folgende Daten:

$$\begin{aligned} \text{Spec. Gewicht} &= 0.898 \text{ (14}^\circ \text{ 14}^\circ) \\ n_D &= 1.47738 \text{ (14.5}^\circ) \\ \alpha_D &= +15^\circ 45' \text{ (15}^\circ) \text{ 100 mm Rohrlänge.} \end{aligned}$$

Analysen:

I.	II.	III.
C 81.46 pCt.	C 81.63 pCt.	C 81.50 pCt.
H 11.72 »	H 11.80 »	H 11.72 »

Die Untersuchung des Oeles wurde nur in zweifacher Weise vorgenommen. Der eine Theil wurde einer sorgfältigen fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wobei die Hauptbestandtheile des Oeles festgestellt wurden. Nachdem sich dabei herausgestellt hatte, dass Aldehyde nicht vorliegen, wurde der zweite Theil des Oeles nach einer mir von Hrn. Dr. Helle in Leipzig gütigst mitgetheilten Vorschrift verseift.

Die mit Hilfe des Brühl'schen Apparates ausgeführte Destillation ergab zunächst folgende Fractionen:

Siedepunkt bei 30 mm.	Spec. Gew. (15 ^o /17 ^o)
1. 80—88 ^o	0.856
2. 89—98 ^o	0.864
3. 99—114 ^o	0.888
4. 115—117 ^o	0.921
5. 118—123 ^o	0.927
6. Rückstand	0.932.

¹⁾ Mulder, Journal f. prakt. Chem. 17, 103 (1839); Ann. d. Chem. 31, 69 (1839). Bruylants, Journ. d. Pharm. et d. Chim [4] 30, 33 (1879). Beilstein und Wiegand, diese Berichte 15, 2855 (1882).

²⁾ Ausführlicheres findet sich: W. Biltz, Dissertat. Greifswald 1898.

Diese Antheile wurden nochmals bei 30 mm Druck fractionirt und in 15 Theile zerlegt. Von sämmtlichen Fractionen wurde das specifische Gewicht und die Drehung bestimmt; ein grosser Theil derselben wurde analysirt. Es stellte sich dabei heraus, dass in einzelnen Fractionen verhältnissmässig reine Körper vorlagen, während die dazwischen liegenden Gemenge darstellten. Die erste Fraction ergab folgende Werthe:

Sdp. (30 mm)	spec. Gew.	α_D 100 mm	Analyse
77—81°	0.852 (11°/17°)	+ 23°	C 88.62 pCt. H 11.72 pCt.

Diese Daten deuten auf das Vorhandensein eines Terpens $C_{10}H_{16}$ hin, für das sich C = 88.23 pCt., H = 11.77 pCt. berechnet.

Fraction 11 ergab:

Sdp. (30 mm)	spec. Gew.	α_D 100 mm	Analyse
117—119°	0.928 (15°/17°)	+ 15.6°	C 77.46 pCt. H 11.62 pCt.
			» 77.47 » » 11.41 »

Diese Zahlen lassen auf einen sauerstoffhaltigen Körper $C_{10}H_{16}O$ schliessen, da sich für

$C_{10}H_{16}O$	und für	$C_{10}H_{18}O$
C 78.95 pCt.		C 77.92 pCt.
H 10.52 »		H 11.69 » berechnen.

Die absoluten Gewichte der einzelnen Fractionen ergaben, dass von 345 g Gesamtdestillat 134 g aus Terpenen bestanden. Das Majoranöl enthält hiernach 39 pCt. Terpene, ein Ergebniss, das mit den Resultaten der Analyse des Rohöles übereinstimmt.

Die terpenhaltigen Fractionen wurden nunmehr zur Entfernung aller sauerstoffhaltigen Substanz eine Stunde lang über Natrium gekocht und darauf zweimal über Natrium destillirt. Das so gereinigte Terpen siedete bei 20 mm Druck zwischen 64 und 76° und kann demnach nicht als einheitlich angesehen werden. Es gelingt indessen leicht, in demselben Terpinen nachzuweisen, wenn man den von Wallach¹⁾ eingeschlagenen Weg benutzt. 12 g der bei 64—67° siedenden Antheile wurden mit 6 g Essigsäure und 22 g Wasser versetzt und allmählich unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 6 g Natriumnitrit eingetragen. Nach zwei Tagen hatte sich eine reichliche Menge eines voluminösen, klebrigen Niederschlages ausgeschieden, der abgesaugt, in Essigsäure gelöst, mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das so erhaltene Präparat schmilzt bei 155—156° und ist demgemäss als Terpinennitrosit anzusehen.

Um den sauerstoffhaltigen Körper zu identificiren, wurden die höher siedenden Antheile nochmals fractionirt, wobei 11 Fractionen

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 239, 35 (1887).

erhalten wurden, deren spezifische Gewichte zwischen 0.921 und 0.931, und deren Siedepunkte zwischen 89.5 und 125° (11 mm) lagen. Das höchste spezifische Gewicht, 0.931, zeigten die bei 92—93.5° siedenden Theile. Der Umstand, dass bei den höher siedenden Fractionen die Dichten etwas abnahmen und auch eine geringe Zunahme im Kohlenstoffgehalt der Analysen legte die Vermuthung nahe, dass Sesquiterpene oder deren Derivate vorhanden seien. Es wurden zur Lösung dieser Frage von den beiden letzten Fractionen Molekelgewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Benzol als Lösungsmittel ausgeführt.

Für Fraction 10 wurden folgende Daten gefunden: In 14.72 g Lösungsmittel ergaben 0.0620 g Substanz 0.130° Depression des Gefrierpunktes. Constante für Benzol = 50. Molekelgewicht = 162.

Fraction 11 zeigte folgende Werthe:

In 15.03 g Lösungsmittel ergaben 0.0675 g Substanz 0.131° Depression des Gefrierpunktes. Molekelgewicht = 167.

Die gefundenen Werthe liegen dem Molekelgewicht von $C_{10}H_{18}O$ = 154 erheblich näher, als dem für $C_{15}H_{24}$ = 204 oder gar $C_{15}H_{25}.OH$ = 222. Sesquiterpene oder Derivate derselben sind also in wesentlicher Menge nicht vorhanden.

Nach den physikalischen Constanten war dagegen das Vorhandensein von Terpeneol sehr wahrscheinlich, dessen Dichte bei 0.935 und dessen Siedepunkt bei 217—218° liegt. Zur Identificirung auf chemischem Wege wurde, da eine Condensirung mit Phenylisocyanat nicht zum Ziele führte, eine Aboxydation vorgenommen, welche die von Wallach¹⁾ entdeckten Körper Trioxyhexahydrocymol, $C_{10}H_{17}(OH)_3$, und weiterhin das Ketolacton, $C_{10}H_{16}O_3$, liefern musste.

Folgendes Verfahren führte zunächst zur Darstellung des Körpers $C_{10}H_{20}O_3$. Je 20 g der Fraction des Majoranöles, die nach Analyse und spezifischem Gewicht reich an Terpeneol sein musste, wurde mit 1 Atom-Gew. Sauerstoff in der Kälte oxydirt, wozu 14 g Kaliumpermanganat in 560 g Wasser nothwendig waren. Die Entfärbung des Permanganats trat fast momentan ein. Darauf wurde zur Bindung freien Alkalis Kohlendioxyd eingeleitet und die Masse der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch das unangegriffene Oel abgetrieben wurde. Die von ausgeschiedenen Manganoxyden abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne gedampft, mit Alkohol aufgenommen, von den ungelöst bleibenden, anorganischen Bestandtheilen abfiltrirt und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 20 mm Druck destillirt und lieferte hierbei ein bei 180° übergehendes, gelb gefärbtes Harz. Beim Anreiben mit Aether verlor es seine harzige Beschaffenheit und

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 275, 150 (1893).

verwandelte sich in eine schneeweisse Masse, ein Verhalten, das dem von Wallach erhaltenen Körper $C_{10}H_{20}O_3$ entspricht. Indessen war der von mir so aus Majoranöl erhaltene Körper noch nicht rein. Er zeigte einen bei etwa 100° liegenden Schmelzpunkt und lieferte bei zahlreichen Analysen 2 pCt. Kohlenstoff zu wenig. Die Ausbeute an diesem Rohproduct betrug 50 pCt. des angewandten Oeles.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct wiederholt mit absolutem Aether fractionirt aufgenommen, wodurch die Trennung eines in Aether leichter löslichen, niedrig schmelzenden Körpers von einem in Aether schwerer löslichen, hochschmelzenden Körper glückte. Dieser letztere stellt die gesuchte Substanz dar:

Ber. C 63.83, H 10.64 pCt.

Gef. » 63.31, » 10.81 » .

(Schmp. $129-130^{\circ}$ ¹⁾).

Oxydirt man das Rohproduct, ohne es vorher durch Destillation im luftverdünnten Raum und Behandeln mit Aether zu reinigen, direct mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter, wie Wallach²⁾ vorschreibt, so gelangt man zu dem Körper $C_{10}H_{16}O_3$, welcher auf diese Weise in geringer Ausbeute vom Schmp. 61° erhalten wird.

Hierdurch ist das Vorhandensein von Terpeneol im Majoranöl zweifellos erwiesen. Von besonderem Interesse ist es, dass es die optisch active und zwar rechtsdrehende Form dieses Körpers ist, welche bisher in der Natur erst im Liebstock und im Malabar-Cardamomenöl³⁾ gefunden wurde. Eine 10-procentige Lösung des aus diesem Terpeneol dargestellten reinen Körpers $C_{10}H_{20}O_3$ in Wasser ergab eine Drehung von 2° rechts auf 100 mm Rohrlänge. Leider ist es mir bisher auf keine Weise gelungen das Terpeneol fest zu erhalten.

Die zweite Untersuchungsmethode, der ich das Majoranöl unterwarf, bestand, wie schon angedeutet, darin, dass zuerst ein Verseifungsversuch vorgenommen wurde. Mehrere Portionen von etwa je 2 g Rohöl (auf 2 Decimalen genau gewogen) wurden mit je 20 ccm normaler Kalilauge versetzt und die Mischungen theils erwärmt, theils 20 Stunden in der Kälte digerirt. Beim Zurücktitriren ergab sich, dass in beiden Fällen 0.60 ccm normaler Kalilauge von 2 g Rohöl verbraucht waren, eine Menge, die einem Estergehalt von 6 pCt. auf Terpeneolacetat berechnet entspricht. Uebrigens wechselt der Ester-

¹⁾ Wallach giebt den Schmelzpunkt zu $121-122^{\circ}$ an. Die Differenz lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass hier die optisch active Modification des Körpers vorliegt.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 275, 153 (1893).

³⁾ Geschäftsberichte von Schimmel & Co. 1897, S. 9, und ebenda Anm. 3.

gehalt des Oeles häufig, sodass bisweilen beträchtlich grössere Mengen Ester gefunden werden.

Um die Säure des Esters zu identificiren, werden 100 g des Rohöles mit 2 g Kaliumhydroxyd (etwas mehr, als der berechneten Menge) in 20 ccm Alkohol 4 Stunden lang auf 80—90° erwärmt und das Oel mit Wasserdampf abgetrieben. Der Majorangeruch war hierbei verschwunden, woraus zu schliessen ist, dass der Träger desselben ein Ester ist. Die alkalische Verseifungslauge wurde zur Entfernung harziger Bestandtheile mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, mit Schwefelsäure angesäuert und die flüchtigen Säuren mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die übergelassene Flüssigkeit wurde mit normaler Natronlauge titirt, wobei 32.8 ccm verbraucht wurden, und zur Trockne gedampft. Die erhaltene Salzmasse enthielt Natriumacetat, wie die Kakodylreaction bewies; doch scheinen noch andere Säuren vorhanden zu sein, die in Anbetracht der geringen Substanzmenge indessen nicht identificirt werden konnten.

Das verseifte Oel selbst wurde fractionirt, die terpenreichen Fractionen mit Natrium gekocht und aus ihnen Terpinennitrosit abgeschieden. Damit ist der Beweis erbracht, dass das Terpinen ursprünglich im Oel vorhanden ist und sich nicht, wie man vermuthen könnte, durch Zersetzung von Terpeneolestern bei der Destillation gebildet hat.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind kurz folgende: Das Majoranöl besteht zu zwei Fünfteln aus Terpenen, von denen Terpinen nachgewiesen wurde. Als Hauptbestandtheil der übrigen drei Fünftel ist das rechtsdrehende Terpeneol anzusehen. Ester finden sich in wechselnder Menge. Unter den Säuren, die diesen Estergehalt bedingen, wurde Essigsäure nachgewiesen. Sesquiterpene oder Derivate derselben finden sich nur in verschwindender Menge.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

143. Alex. Naumann: Ueber Reactionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

[Eingegangen am 4. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.]

Der Zustand chemischer Verbindungen und insbesondere der Salze in wässrigen Lösungen ist vielseitig untersucht worden. Das physikalische Verhalten ist geprüft worden durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, der Siedepunktserhöhung, der elektrischen Leitfähigkeit u. s. w., nachdem die chemischen Reactionen schon längst bekannt waren.