

Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Öle und der Terpene in den Jahren 1926, 1927 und 1928.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. 19. Oktober 1929.)

Allgemeines. Die Zahl der von 1926 bis 1928 untersuchten bisher noch unbekannten ätherischen Öle beträgt etwa 118, die Zahl der untersuchten schon bekannten ätherischen Öle 94 und die Zahl der erteilten Patente über 100. Unter den nicht weniger zahlreichen rein chemischen Abhandlungen führten manche zu ganz neuen Erkenntnissen, wie die Arbeiten von Ruzicka über die hochgliedrigen cyclischen Ketone und die Arbeiten von Kerschbaum einerseits und Ruzicka andererseits über die hochgliedrigen cyclischen Lactone. So wurden zum erstenmal carbocyclische Verbindungen mit mehr als 8 Ringgliedern (bis zu 29) gewonnen, und Ruzicka¹⁾ wies nach, daß die hochgliedrigen Kohlenstoffringe bis zum Achtzehning sich in der Beständigkeit nicht vom Fünf- oder Sechsring unterscheiden. In Übereinstimmung mit der Annahme von Sachs²⁾ und von Mohr³⁾ wurde gezeigt, daß man sich die Ringglieder des Sechsrings und der höhergliedrigen Ringsysteme in mehr als einer Ebene verteilt vorzustellen hat. Daß die Konstitutionsermittlung des Zibetons und Muscons und auch der im Pflanzenreich vorkommenden moschusartig riechenden Stoffe das für die Praxis wichtige Ergebnis dieser Forschungen darstellte, sei nebenbei erwähnt. Hervorgehoben seien ferner die Veröffentlichungen von W. Ponndorf über den reversiblen Austausch der Oxydationsstufen zwischen Aldehyden und Ketonen einerseits und primären oder sekundären Alkoholen andererseits, die Arbeiten über Autoxydation und katalytische Oxydation cyclischer Kohlenwasserstoffe von H. Wienhau⁴⁾s, die Forschungen über die katalytische Hydrierung von Terpenen, Terpendervaten und Riechstoffen und die Fortsetzung der Arbeiten über die Sesquiterpene durch Ruzicka und andere. — Die Literatur ist vor allem durch die Neuauflage von „Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle“ (3. Aufl., Bd. I, Miltitz bei Leipzig, 1928) bereichert worden⁵⁾. —

Die durchschnittliche Weltproduktion von ätherischen Ölen während der letzten Jahre schätzt H. Zander⁶⁾ auf Grund der Statistiken der wichtigsten Ausfuhrländer auf etwa 20 bis 22 Millionen Kilogramm im Werte von 200 bis 250 Millionen Reichsmark. Die deutsche Jahresausfuhr von ätherischen Ölen (ohne Terpentinöl) und Menthol ist 1926 bis 1928 von 477 t auf 746 t gestiegen, während die Einfuhr mit 1473 t (1926) und 1481 t (1928) ziemlich die gleiche geblieben ist. — Vor dem Kriege (1911 bis 1913) betrug die durchschnittliche deutsche Jahresausfuhr 798 t, die Jahreseinfuhr an ätherischen Ölen 1465 t. — Von künstlichen Riechstoffen wurden 1926 698 t aus- und 399 t eingeführt, 1928 1010 t aus- und 634 t eingeführt. Die deutsche Ausfuhr von synthetischem Campher betrug 1926 1821 t, erreichte 1927 mit 2110 t ihren Höhepunkt und fiel 1928 wieder auf 1922 t. Eingeführt wurden nach Deutschland 1926 etwa

148 t und 1928 etwa 258 t natürlicher Campher. Durch den Wettbewerb mit dem synthetischen Campher, hauptsächlich deutscher Herkunft, war die japanische Campherindustrie, die vor 10 Jahren eine Vergrößerung der Campherbaumpflanzungen von 20 000 ha auf 50 000 ha vorgesehen hatte, seit 1921 ständig zurückgegangen. In den letzten Jahren wurde die japanische Campherölproduktion eingeschränkt, seit Anfang 1928 ist allerdings die Ausfuhr von natürlichem Campher aus Japan wieder gestiegen. — Von andern Riechstoffen, deren Produktion auf synthetischem Wege in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewann, sind vor allem zu nennen Thymol und Menthol. Während aber mit dem Erscheinen des synthetischen Präparates das natürliche Thymol, das früher aus Ajowanöl in großen Mengen gewonnen wurde, allmählich ganz aus dem Handel verschwunden ist, scheint die Produktion von natürlichem Menthol keine Einschränkung erfahren zu haben⁶⁾.

Darstellungsverfahren. Modifikationen des im Prinzip bereits von A. Verley (F. P. 488 359) vorgeschlagenen Verfahrens zur Gewinnung von Blütenriechstoffen mit pulverisierter Kohle stellen die Patente der I.G.-Farbenindustrie (E. P. 255 346) und von U. Corp (F. P. 623 002 und 623 009) dar. Nach G. Austerweil und L. Peuffaillit⁷⁾ lassen sich Gemische von Terpenen oder Terpendervaten trennen, indem man die Gemische einer Diffusion durch eine für die verschiedenen Bestandteile verschieden durchlässige Membran von vulkanisiertem Kautschuk oder Celluloseestern unterwirft. Als Lösungsflüssigkeiten verwendet man Alkohol, Methylalkohol oder Aceton. — Auf Sizilien finden zur Gewinnung von Citronenöl neben der alten Halbierungs- oder Drittelungsmethode verschiedene maschinelle Verfahren immer mehr Anwendung. Die meisten beruhen darauf, daß die Fruchtschalen von den Maschinen zerrissen und fein zerkleinert und mit Wasser im Gefäße gespült werden. Das sich von dem wässrigen Brei abscheidende ätherische Öl wird — in einigen Betrieben durch Zentrifugieren — abgetrennt und meist durch Filtrieren gereinigt. Dem Vorteil der rascheren Gewinnung auf maschinellem Wege steht der große Nachteil gegenüber, daß die Qualität der mit der Hand gepreßten Öle nicht erreicht wird. Insbesondere ist der Citralgehalt zu gering, da ein beträchtlicher Teil des Citrals vom Spülwasser gelöst wird und verlorengeht. — Auch das spanische Pomeranzenöl wird heute mit Hilfe von Maschinen gewonnen. Die Früchte werden mit der Maschine geraspelt, worauf man die fein zerkleinerten Fruchtschalen preßt und so das Öl gewinnt.

⁵⁾ Ausführliche Angaben über die Produktions- und Marktverhältnisse der ätherischen Öle und Riechstoffe finden sich in den Berichten von Schimmel & Co. und in dem Buche von H. H. Zander: „Weltproduktion und Welthandel von ätherischen Ölen und die wirtschaftliche Entwicklung ihrer Industrie“, Berlin 1928. Vgl. auch Chemische Ind. 50, 176 f. [1927]; 51, 1 f. [1928].

⁷⁾ D. R. P. 428 860 vom 6. 9. 1922.

¹⁾ Helv. chim. Acta 9, 499 [1926].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 1363 [1890].

³⁾ Journ. prakt. Chem. (II) 98, 315 [1918].

⁴⁾ Weitere Neuerscheinungen siehe am Schluß dieses Berichts.

⁵⁾ Chemische Ind. 51, 808 [1928].

Untersuchungsmethoden. Von den Verfahren⁸⁾ zur Bestimmung ätherischer Öle in Drogen sei eine Methode von J. Stamm⁹⁾ erwähnt, die im Prinzip darauf beruht, daß man das ätherische Öl aus kleinen Drogenmengen durch Destillation mit Wasser isoliert und das Destillat in einem zuvor bis zu einer Marke mit Tetrachlorkohlenstoff beschickten Meßgefäß auffängt. Das Meßgefäß wird hierauf geschüttelt, bis sich das Öl gelöst hat, und dann zentrifugiert. Der Gehalt wird aus der Volumenzunahme des Tetrachlorkohlenstoffs ermittelt.

Zur quantitativen Bestimmung der Alkohole und Phenole in ätherischen Ölen empfiehlt Th. Zerevitinoff¹⁰⁾ die Methode, die auf der Reaktion des Magnesiummethyljodids mit hydroxylhaltigen Verbindungen beruht. Aus dem Volumen des sich entwickelnden Methans ermittelt man die Menge des vorhandenen Alkohols oder Phenols. — Für die Praxis von Bedeutung scheint ein ursprünglich von Dauphin¹¹⁾, dann auch von C. T. Bennett und M. S. Salamon¹²⁾ und von K. J. Holtappel¹³⁾ beschriebenes Verfahren zur Bestimmung von Citronellal im Citronellöl und von Citral im Citronenöl zu werden, wobei man Hydroxylaminchlorhydrat in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur auf den Aldehyd einwirken läßt und die freiwerdende Salzsäure titriert. — Schimmel & Co.¹⁴⁾ haben das Verfahren in etwas modifizierter Form auch auf andere Aldehyde und auf Ketone mit gutem Erfolge angewandt. Beispielsweise bietet die Methode bei der Menthonbestimmung gegenüber dem langwierigen Verfahren von Power und Kleber erhebliche Vorteile. Auch zur Bestimmung des Gesamtjonons läßt sich das Hydroxylaminverfahren gebrauchen.

Zur Bestimmung des sogenannten Gesamtgeraniols im Citronellöl empfehlen A. Reclaire und D. B. Spoelstra¹⁵⁾, in dem nach Dupont und Labaune oximierten Öl den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl zu bestimmen und hieraus den Citronellalgehalt zu berechnen. In einem andern Teil des oximierten Öls ermittelt man durch Acetylieren und Verseifen den Prozentgehalt an alkoholischen Bestandteilen. Die Summe der beiden Resultate entspricht dem sogenannten Gesamtgeraniolgehalt des Öls. — Dieses Verfahren eignet sich nach R. D. Hendriks und Reclaire¹⁶⁾ in etwas abgeänderter Form auch zur quantitativen Bestimmung von Jonon.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Citral im Citronenöl von G. Radcliffe und W. J. N. Swann¹⁷⁾ beruht auf der gravimetrischen Bestimmung von Citralthiosemicarbazon.

Um schnell und bequem kleine Alkoholmengen im Cassiaöl nachzuweisen, empfehlen Schimmel & Co.¹⁸⁾ die Ermittlung des Flammpunktes nach Pensky-Martens. Cassiaöle sollten einen Flammpunkt von nicht unter 75 haben.

⁸⁾ Vgl. W. Payer u. F. Diepenbrock, Apoth.-Ztg. 41, 201, 219 [1926]. Dafert u. R. Kwizda, Heil- u. Gewürzpfl. 8, 129 [1926]. A. Tschernuchin, Oel-Fett-Ind. 1927, Nr. 8, S. 12.

⁹⁾ Festschr. A. Tschirch, Leipzig 1926, S. 273. Pharmacia 1926, Nr. 5. ¹⁰⁾ Ztschr. analyt. Chem. 68, 321 [1926].

¹¹⁾ Les Parfums de France 6, 77 [1928].

¹²⁾ Analyst 1927, 693.

¹³⁾ Les Parfums de France 6, 5 [1928].

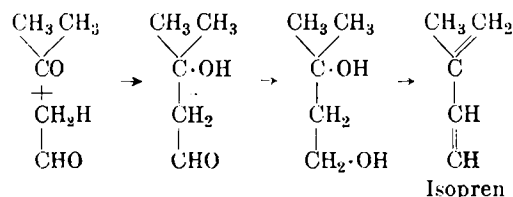
¹⁴⁾ Ber. Schimmel 1928, 21; 1929, 152.

¹⁵⁾ Perfumery essent. Oil Record 18, 130 [1927].

¹⁶⁾ Ebenda 19, 493 [1928]. ¹⁷⁾ Ebenda 19, 49 [1928].

¹⁸⁾ Ber. Schimmel 1929, 16.

Chemisches. Aschan¹⁹⁾ hat die Vermutung ausgesprochen, daß Isopren als Grundsubstanz für die terpenartigen Naturerzeugnisse (einschließlich der Coniferenharzsäuren) durch eine aldolartige Kondensation von Acetaldehyd mit Aceton in jeder Pflanze entsteht und die Bildung dieser terpenartigen Stoffe vermittelt.



Die bicyclischen Terpene, wie etwa die Pinene und Carene, sind wahrscheinlich als Anfangs- bzw. Zwischenstufen der innerhalb der Pflanze stattfindenden Bildung der vielen Terpenverbindungen zu betrachten.

Nach C. K. Ingold²⁰⁾ ist die Teilbarkeit in Isopreneinheiten eine Vorbedingung für die Richtigkeit der Strukturformeln aller in der Natur vorkommenden Terpene und Terpenverbindungen. — Auf die Zusammensetzung der bisher aufgeklärten Sesquiterpenverbindungen aus drei Isoprenresten wird von L. Ruzicka²¹⁾ hingewiesen. Er glaubt, daß in der Natur cyclische Sesquiterpenkörper aus aliphatischen Isomeren und Analogen vielleicht entstehen können. Diese Annahme gewinnt durch die Synthese eines Hexahydrocadalins bei der Isomerisierung des Nerolidols und Bisabolens sehr an Wahrscheinlichkeit. Hierdurch werde auch die Hypothese über den Aufbau der natürlichen Sesquiterpenverbindungen aus der regelmäßigen Drei-isoprenkette erweitert. Die Isomerisierungsreaktionen der Sesquiterpene führten zu dem Ergebnis, daß zwischen den vier Gruppen der aliphatischen, monocyclischen, bicyclischen und tricyclischen Reihe ein ähnlicher Zusammenhang wie zwischen den drei Gruppen der aliphatischen, monocyclischen und bicyclischen Terpene besteht. Die Sesquiterpenverbindungen bilden schematisch eine Zwischenstufe in der Terpenreihe beim Übergang von den Monoterpenen zu den Diterpenen (Abietinsäure u. a.) und den Polyterpenen, von denen der Kautschuk das höchstmolekulare Glied darstellt. Abgesehen vom Kautschuk ist in der Gruppe der Di- und Polyterpene nur noch beim α -Camphoren²²⁾ das Kohlenstoffgerüst genauer ermittelt. Man kann bei den verschiedenen Terpenverbindungen eine regelmäßige und eine unregelmäßige Anordnung der Isoprenreste unterscheiden. Während man es beim Kautschuk mit einer regelmäßigen Isoprenkette zu tun hat, werden α -Camphoren und die Abietinsäure z. B. durch einen unregelmäßigen Aufbau gebildet. In der Monoterpenreihe kann die große Mehrzahl der aliphatischen Terpenverbindungen von der regelmäßigen Zwei-isoprenkette abgeleitet werden. Ein unregelmäßiger Aufbau findet sich beim Fenchon und Camphon. Abgesehen vom Santonin leiten sich alle Sesquiterpenverbindungen mit bekanntem Kohlenstoffgerüst von der regelmäßigen Dreisoprenkette des Farnesols ab.

Nach Thoms²³⁾ sind die Vorläufer der im Pflanzenkörper entstehenden cyclischen Gebilde wahrscheinlich Stoffe mit offener Kette. In ihnen befinden sich Methyl- und Isopropylgruppe bereits in der Stel-

¹⁹⁾ Liebigs Ann. 461, 13 [1928].

²⁰⁾ Proceed. Leeds philos. literary Soc. 1, 11 [1926].

²¹⁾ Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 19, Heft 5 [1928].

²²⁾ Helv. chim. Acta 7, 271 [1924].

²³⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1209 [1926].

lung 1–4, so beim Geraniol und Linalool. Thoms fand, daß cyclische Kohlenwasserstoffe aus dem Geraniol auch entstehen können, wenn man entweder 20%ige Schwefelsäure im Einschmelzrohr sechs Stunden lang bei 200–210° auf den Alkohol einwirken läßt, oder wenn man die dreifache Menge unterkühlter 65%iger Schwefelsäure in auf –15° abgekühltes Geraniol unter Umrühren einträgt und das Reaktionsprodukt sodann auf 60° erhitzt.

J. v. Braun und W. Hänsel bzw. E. Anton²⁴⁾ stellten, ausgehend von symmetrischem Xylenol und unter Verwendung derselben Reagenzien, die drei isomeren 1,3-Dimethyl-cyclohexanone-(5) und die vier isomeren 1,3-Dimethyl-cyclohexanole-(5) dar. Die isomeren Verbindungen zeigten im Geruch deutliche Unterschiede.

S. Berlingozzi²⁵⁾ stellte fest, daß der den Alkyl- und Alkylidenphthaliden eigene Geruch nach Sellerie bei den nicht substituierten Phthaliden nicht vorhanden ist und erst auftritt, wenn ein Wasserstoffatom der Phthalidgruppe durch ein Alkylradikal ersetzt wird. Während Phthalid nach bittern Mandeln riecht, haben $\Delta^{2,6}$ -Dihydrophthalid, Δ^6 -Tetrahydrophthalid und Hexahydrophthalid Terpengeruch. Die Intensität des Geruchs ist vom Alkylradikal abhängig und wächst mit der Größe des Substituenten.

(Über die bei den cyclischen Ketonen auftretenden Gerüche siehe später.)

Durch Versuche über die Einwirkung freien Sauerstoffs auf hydroaromatische Verbindungen fand H. Wienhaus²⁶⁾ folgendes: Die Autoxydation und katalytische Oxydation von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer Äthylenverbindung im Ring verläuft in der Hauptsache so, daß die Äthylenbindung erhalten bleibt und der Sauerstoff eine benachbarte Methylengruppe unter Bildung von ungesättigtem Alkohol und Keton angreift. Sind zwei angreifbare Methylengruppen vorhanden, so entstehen, wenn auch in verschiedenem Mengenverhältnis, die beiden denkbaren stellungsisomeren Alkohole und zugehörigen Ketone. — Die katalytische Oxydation läßt sich auf einfach ungesättigte Terpenalkohole mit der Äthylenverbindung im Ring und Fernstellung des Hydroxyls übertragen. Auch hier wird eine benachbarte Methylengruppe angegriffen. — Verbindungen, die eine semicyclische Äthylenbindung aufweisen, leisten der katalytischen Oxydation einen gewissen Widerstand.

V. Grignard²⁷⁾ zeigte, daß die katalytische Hydrierung unter vermindertem Druck die Gewinnung von sonst nicht faßbaren, wenig stabilen Zwischenprodukten gestattet. So verläuft z. B. die Hydrierung von Methylheptenol, die bei gewöhnlichem Druck stets einen gesättigten Kohlenwasserstoff liefert, unter 15 mm Druck normal, d. h., ohne daß die Hydroxylgruppe angegriffen wird²⁸⁾.

Nach G. Vavon²⁹⁾ erhält man bei der Hydrierung eines α -substituierten cyclischen Ketons mit Platinschwarz ein Gemisch von zwei isomeren Alkoholen, unter denen das cis-Isomere bei weitem überwiegt.

Die katalytische Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen mittels Kupfer- oder Nickel-

katalysatoren bei 280° bzw. 200° studierten W. Treibs und H. Schmidt³⁰⁾. Sie fanden, daß sich manche Terpenderivate, z. B. Piperiton und Pulegon, bereits bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes des betreffenden Öls (etwa 200°) dehydrieren ließen. — Die Versuche ergaben auch, daß der Dehydrierungsvorgang bei den ungesättigten Oxy- und Oxoverbindungen der Terpenreihe leichter und bei niedrigeren Temperaturen eintrat als bei den entsprechenden gesättigten Verbindungen. Bei den ungesättigten hydroaromatischen Alkoholen entstand bei der Dehydrierung als Hauptprodukt meist das entsprechende gesättigte Keton (Sabinol ergab z. B. Thujon). Die Dehydrierung ungesättigter Terpenkohlenwasserstoffe führte unter den angegebenen milden Bedingungen zu Benzolkohlenwasserstoffen und vollkommen hydrierten Verbindungen. Untersuchungen über die bei der Dehydrierung mit Schwefel und beim dehydrierenden Abbau mit Braunstein und Schwefelsäure erfolgenden Reaktionen veröffentlichten L. Ruzicka und E. H. Rudolph³¹⁾. Im letzteren Falle fand z. B. beim Menthon neben der Dehydrierung des alicyclischen Ringsystems (zu Terephthalsäure) eine Oxydation der Seitenketten (zu Benzolpentacarbonsäure) statt. — Ferner gab Ruzicka³²⁾ eine Arbeitsmethode an für die Praxis der Schwefeldehydrierung und der Untersuchung von ätherischen Ölen auf dehydrierbare Sesquiterpenverbindungen.

Ein Dehydrierungsmittel, das milder als Schwefel wirkt und bessere Ausbeuten als dieser liefert, ist nach O. Diels und A. Karstens³³⁾ das Salen. Beispielsweise führten die Verfasser Cadinen mit Hilfe von Selen in Cadinin über.

Von allgemeiner Bedeutung ist auch eine Arbeit von O. Diels und K. Alder³⁴⁾ über „Anlagerungen von Diën-Kohlenwasserstoffen“.

Die Durchführung von Ringverengerungen ist verschiedenen Forschern gelungen. M. Godchot und Cauquil³⁵⁾ erhielten bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Monochlorhydrin des Cycloheptens, eines Siebenringes, Methylcyclohexylcarbinol, einen Sechsring. — J. Lévy und J. Sfiras³⁶⁾ gewannen bei der Destillation von 1-Phenylcyclohexen-1-oxyd mit etwas Schwefelsäure und Bimsstein oder einer Spur Zinkchlorid neben 1-Phenylcyclohexanon-2 1-Phenylcyclopentan-aldehyd-(1). — Nach Vavon und V. M. Mitchovitch³⁷⁾ entsteht bei der Einwirkung von Cyclohexylmagnesiumchlorid auf o-Chlorcyclohexanol oder auf Cyclohexenoxyd unter Ringverengerung Cyclopentyl-cyclohexylcarbinol.

W. Treibs und H. Schmidt³⁸⁾ stellten fest, daß bei cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer Äthylenbindung im Ring die einer Doppelbindung benachbart stehende CH_2 -Gruppe durch Chromtrioxyd in Essigsäureanhydrid zur CO - bzw. zur $\text{CH}\cdot\text{OH}$ -Gruppe oxydiert wird. Bei Terpenverbindungen mit semicyclischer Lage der Doppelbindung wurde durch das Chromsäuregemisch vorwiegend die Doppelbindung selbst angegriffen. So gab z. B. α -Pinen Verbenol und Verbenon, Camphen Camphenilol, Camphenilanaldehyd und Camphenilansäure.

(Fortsetzung folgt.)

²⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1999 [1926]; 60, 2438 [1927].

²⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 57, 255 [1927]. Chem. Ztrbl. 1929, II, 257.

²⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 617 [1928].

²⁷⁾ Bull. Soc. chim. IV, 43, 473 [1928]. Bull. Soc. chim. Belg. 37, 41 [1928].

²⁸⁾ Vgl. auch die Versuche von Escourron, Bull. Soc. chim. IV, 43, 1101 [1928].

²⁹⁾ Bull. Soc. chim. IV, 39, 666 [1926].

³⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2335 [1927].

³¹⁾ Helv. chim. Acta 10, 915 [1927].

³²⁾ Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 19, Heft 5 [1928].

³³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2323 [1927].

³⁴⁾ Liebigs Ann. 460, 98 [1928]. Vgl. Ztschr. angew. Chem. Kekuléheft [1929].

³⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 186, 375, 955 [1928].

³⁶⁾ Ebenda 187, 45 [1928].

³⁷⁾ Ebenda 186, 702 [1928].

³⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 459 [1928].