

474. Fr. Fichter und E. Katz:
Ueber das ätherische Oel der Pappelknospen.

(Eingegangen am 15. November.)

Vor etwa 30 Jahren hat J. Piccard bei Gelegenheit pflanzen-chemischer Studien die Pappelknospen eingehend untersucht¹⁾ und aus denselben mehrere Stoffe isolirt, unter welchen ein gelber Farbstoff, das Chrysin, das grösste Interesse beansprucht. Aus den muster-gültigen Spaltung-versuchen, die schon Piccard mit diesem Flavon-farbstoff ausführte, konnte später v. Kostanecki²⁾ fast unmittelbar die Constitution herleiten und seine diesbezüglichen Arbeiten schliesslich noch durch eine elegante Synthese krönen³⁾.

Ausser dem Chrysin hat Piccard in den Pappelknospen unter Anderem noch ein ätherisches Oel, das sogen. Pappelöl entdeckt, und im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, die wir unternommen haben, um dieses Pappelöl näher zu charakterisiren; wir benutzten hierzu ein von Schimmel & Co. dargestelltes Präparat.

Zur Reinigung wurde das Pappelöl bei 12—14 mm Druck destillirt; es theilte sich hierbei in

1. einen kleinen Vorlauf, in welchem sich der angenehme Duft des Oels zu concentriren scheint,

2. die Hauptfraction, das Pappelölterpen, das von 132—137° bei 13 mm, und von 263—269° unter gewöhnlichem Druck überging; unmittelbar nach der Destillation zeigte dieses Oel das specifische Gewicht $D_4^{15} = 0.8926$ und im 2 dem-Rohr eine Drehung $\alpha_p = + 10^{\circ}48'$ bei 22°;

3. höher siedende, etwa von 170—200° übergehende Antheile, die in der Vorlage butterartig erstarrten.

Das Pappelölterpen.

Piccard hat das Pappelölterpen auf Grund einer Dampfdichte-bestimmung nach Dumas als Diterpen betrachtet⁴⁾. Offenbar war hier infolge der hohen Temperatur Oxydation oder Polymerisation eingetreten und dadurch das Resultat beeinflusst worden. Die von Lunge erdachte Combination des Victor Meyer'schen Verfahrens mit dem Lunge'schen Gasvolumeter⁵⁾ lieferte uns folgende Zahlen:

Dampfdichte auf Luft bezogen:

$C_{15}H_{24}$. Ber. 7.05. Gef. 7.00. 6.95, 7.25.

¹⁾ Schweiz. polyt. Zeitschr. v. Bolley, 9. Band (1864), S. 137; diese Berichte 6, 884, 890; 7, 888, 1485; 10, 176.

²⁾ Diese Berichte 26, 2902. ³⁾ Diese Berichte 32, 2448.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 1486. ⁵⁾ Diese Berichte 24, 729.

Das Pappelölterpen besitzt also die Molekulargrösse eines Sesquiterpens.

Zur Charakterisirung des Pappelölterpens wurden folgende Derivate dargestellt:

Nitrosochlorid: aus Pappelölsesquiterpen mit Amylnitrit oder Aethylnitrit und Salzsäure. Krystallinisches Pulver; umzukrystallisiren aus Benzol oder aus Chloroform durch Zusatz von Methylalkohol. Es beginnt bei 164° zu schmelzen, färbt sich schwarzbraun und ist bei 170° durchgeschmolzen.

$C_{15}H_{24}ONCl$. Ber. C 66.79, H 8.91, N 5.20, Cl 13.16.

Gef. „ 66.63, „ 8.93, „ 5.06, „ 13.35.

Mit Piperidin bildet das Nitrosochlorid ein Nitrolpiperidin, hübsche Kryställchen aus Alkohol. Schmp. $151 - 152^{\circ}$.

$C_{15}H_{24}ON \cdot NC_5H_{10}$. Ber. C 75.47, H 10.69, N 8.81.

Gef. „ 75.10, „ 10.93, „ 9.34.

Chlorhydrat des Nitrolpiperidins:

$C_{15}H_{24}ON \cdot NC_5H_{10} \cdot HCl$. Ber. Cl 9.99. Gef. Cl 10.09.

Aus dem Nitrosochlorid und Benzylamin resultirt ein Nitrolbenzylamin: feine Nadelchen aus Alkohol, Schmp. $132 - 133^{\circ}$.

$C_{15}H_{24}ON \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Ber. N 8.24. Gef. N 8.21.

Chlorhydrat des Nitrolbenzylamins.

$C_{15}H_{24}NO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot HCl$. Ber. Cl 9.40. Gef. Cl 9.27.

Bei der Behandlung mit Natriumäthylat verliert das Pappelölsesquiterpennitrosochlorid Chlorwasserstoff unter Bildung eines Nitroso- bzw. Isonitroso-Sesquiterpens, das bei 13 mm Druck zwischen 185° und 195° als gelbliches zähes Oel überging.

$C_{15}H_{22}$: NOH. Ber. N 6.01. Gef. N 5.94.

Versuche, den Körper zu krystallisiren waren bisher erfolglos.

Die Reduction des Isonitrososesquiterpens führt zu einer Base, einem Aminosesquiterpen, welches indess auch noch nicht in reiner Form hat gefasst werden können.

Nitrosit, aus Pappelölsesquiterpen mit salpetriger Säure: scheidet sich zuerst in blauen Nadeln vom Schmp. 127° aus, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol immer heller werden, während gleichzeitig der Schmelzpunkt steigt; schliesslich sind sie farblos und schmelzen bei 172° .

$C_{15}H_{24}N_2O_3$. Ber. C 64.29, H 8.57, N 10.00.

Gef. „ 63.95, „ 8.41, „ 10.25.

Nitrosat, aus Pappelölsesquiterpen mit Amylnitrit und Salpetersäure; krystallisiert aus Benzol und schmilzt bei $162 - 163^{\circ}$ unter Zersetzung.

$C_{15}H_{24}N_2O_4$. Ber. C 60.81, H 8.11, N 9.46.

Gef. „ 61.11, „ 8.34, „ 9.61.

Mit Brom, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff lassen sich aus dem Pappelölsesquiterpen keine krystallisierten Additionsprodukte

gewinnen. Ebensowenig lässt sich eine Anlagerung von Wasser erzielen, wie sie z. B. Wallach¹⁾ beim Caryophylen erreichte.

Nach allen diesen Eigenschaften erscheint das Pappelölsesquiterpen als identisch mit dem Humulen, das Chapman²⁾ aus dem Hopfenöl isolirt hat: eine kleine Tabelle lässt die Uebereinstimmung am besten erkennen:

	Pappelölsesquiterpen	Humulen von Chapman
Nitrosochlorid	Schmp. 164—170°	164—165°
Nitrolpiperidin	» 151—152°	153°
Nitrolbenzylamin	» 132°	136°
Nitrosat	» 162—163°	162—163°
Nitrosit, blaue Modification	» 127°	120°
„ farblose „ „ 172°		166—168°

Das Pappelölsesquiterpen enthält sicher Humulen, aber es besteht nicht ausschliesslich aus Humulen. Vergleichende Versuche zeigen, dass die Ausbeuten an allen beschriebenen Derivaten viel besser sind bei Verwendung von Humulen aus Hopfenöl, als bei Verwendung von Pappelölsesquiterpen: es dürfte demgemäss im Pappelölsesquiterpen ein Gemisch vorliegen von Humulen mit einem andern Sesquiterpen, das aber mit keinem der bisher bekannten identisch zu sein scheint, oder es sind die Unterschiede in den Ausbeuten auf Rechnung der optischen Aktivität des Pappelölsesquiterpens zu schreiben, während das Humulen nach Chapman inaktiv ist.

Die höheren Fractionen des Pappelöls

enthalten ein Gemenge homologer Paraffine, deren einzelne Fractionen, aus Alkohol krystallisiert, steigende Schmelzpunkte aufweisen (53—54°, 57—58°, 62—63°, 67—68°). Die Analysen und die Schmelzpunkte weisen auf die Zusammensetzung $C_{24}H_{50}$ und höhere Homologe hin.

$C_{24}H_{50}$. Ber. C 85.20, H 14.79.
Gef. » 84.47, » 15.15.

Das Vorkommen von Paraffinen oder „Stearoptenen“ im Pappelöl hat nichts Befremdendes; verschiedene andere ätherische Oele enthalten homologe Paraffine. Die Menge der Stearoptene im Pappelöl ist sehr gering: sie beträgt um $\frac{1}{2}$ pCt.

Basel, November 1899. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 271, 288.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 67, 55 und 780.