

Chem. Ber. 24, 3818-3823 (1891)

608. F. W. Semmler: Ueber Myristicin und seine Derivate.
(II. Abhandlung.)

(Eingegangen am 26. November 1891.)

Myristicinaldehyd.

Aus¹⁾ den hochsiedenden Antheilen des Muskatnuss- und Macis-öls lässt sich durch Behandlung mit metallischem Natrium im Vacuum ein indifferenten Körper, das Myristicin, heraustrennen. Die in der früheren Abhandlung angeführten Versuche liessen die Formel $C_{12}H_{14}O_3$ erkennen, ferner dass dieser Körper ein Benzolderivat sei und eine ungesättigte Seitenkette enthalte. Die Oxydationsversuche ergaben folgende Resultate:

Salpetersäure in concentrirtem Zustande wirkt unter Feuererscheinung ein; die Substanz verbrennt fast vollkommen zu Kohlensäure und Oxalsäure, indem sich nur geringe Mengen eines Nitroproductes und einer festen Säure qualitativ nachweisen lassen. Eben- sowenig eignet sich die Salpetersäure in verdünntem Zustande zur Oxydation.

¹⁾ Vgl. I. Abhandlung: Diese Berichte XXIII, 1803.

²⁾ Ein kurzer Bericht über die folgenden Resultate befindet sich im Bericht der »Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur.« (Februar 1889) Vgl. auch Chem. Zeit. 1889.

Auch die Oxydation mit Chromsäure ist in vorliegendem Falle wenig zu empfehlen; die Einwirkung geschieht zu heftig.

Als bestes Oxydationsmittel erweist sich Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung. 4 g Kaliumpermanganat werden zu äusserst feinem Pulver zerrieben und mit 3 g geschmolzenem Myristicin über- gossen, so dass das Kaliumpermanganat vollständig damit durchtränkt wird. In einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, wird das Ganze zu feinem Pulver zerdrückt und langsam in kleinen Portionen in Wasser, welches auf 90—100° gehalten wird, gebracht. Nach voll- endeter Oxydation erhitzt man zum Sieden, filtrirt heiss und zieht den Manganrückstand mehrere Male mit heissem Wasser aus.

Aus dem Filtrat scheiden sich sehr bald weisse Nadeln ab; mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt zeigen dieselben folgende Eigenschaften:

Schmelzpunkt 130° C. (unc.); Siedepunkt ca. 290—295°. Die Substanz hat weder saure noch basische Eigenschaften, reducirt jedoch ammoniakalische Silberlösung und bildet mit Phenylhydrazin und Hy- droxylamin schön krystallisirende Verbindungen. Alle diese Eigen- schaften weisen auf das Vorliegen eines Aldehyds hin; bestätigt wird diese Ansicht durch die Oxydation des Körpers zu einer Säure, wie wir weiter unten sehen werden.

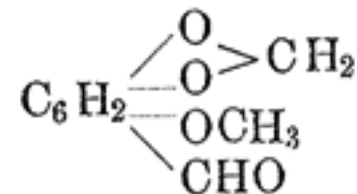
Zusammensetzung des Myristicinaldehyds.

| | | | |
|---------------------------------------|----------------------|--------------|-------------|
| 0.2832 g gaben | 0.6240 g Kohlensäure | = 60.09 pCt. | Kohlenstoff |
| » | » 0.1106 g Wasser | = 3.35 » | Wasserstoff |
| 0.1244 g gaben | 0.2743 g Kohlensäure | = 60.14 » | Kohlenstoff |
| » | » 0.0515 g Wasser | = 4.60 » | Wasserstoff |
| 0.0929 g gaben | 0.2050 g Kohlensäure | = 60.18 » | Kohlenstoff |
| » | » 0.0396 g Wasser | = 4.74 » | Wasserstoff |
| | Mittel | = 60.17 » | Kohlenstoff |
| | | = 4.56 » | Wasserstoff |
| Die Formel $C_9H_8O_4$ verlangt . . . | | 60.00 » | Kohlenstoff |
| | | 4.44 » | Wasserstoff |

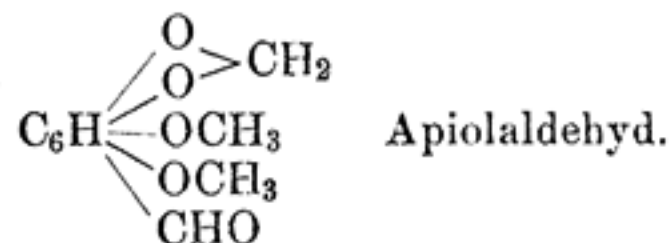
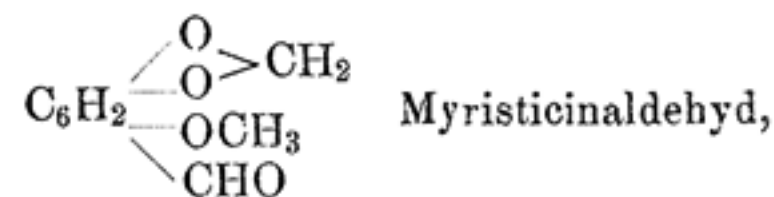
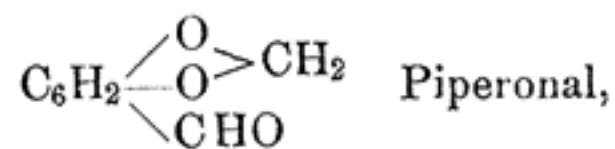
Wir müssen diese Formel auflösen in $(C_8H_7O_3)CHO$; über die Natur der Gruppe $(C_8H_7O_3)$ giebt das Verhalten gegen Jodwasser- stoff Aufklärung; es spaltet sich Jodmethyl ab. Die quantitative Be- stimmung (nach Zeisel) liefert 16.98 pCt. OCH_3 , während die Formel $C_9H_8O_4$ für 1 Oxymethylgruppe 17.22 pCt. OCH_3 verlangt.

Danach ist $C_9H_8O_4$ zu zerlegen in $(C_7H_4O_2) \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \\ CHO \end{array} \right.$. Da nun im Myristicin, wie früher gezeigt wurde, unzweifelhaft ein Benzol- derivat vorliegt, so können die beiden Sauerstoffatome in dem Rest $C_7H_4O_2$, nur ätherartig mit Methylen verbunden sein, denn weder das Myristicin noch der Myristicinaldehyd ist ein Phenol oder enthält

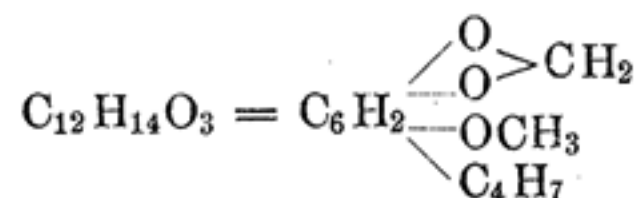
mehr als eine Oxymethylgruppe. Der Rest $C_7H_4O_2$ ist also in $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix} > CH_2$ aufzulösen und der Myristicinaldehyd hat demnach die Constitution:



Es stellt danach der Myristicinaldehyd den bisher unbekanntem Aldehyd dar, welcher zwischen Piperonal und Apiolaldehyd steht und sich von einem dreiwertigen Phenol ableitet.



Für die Constitution des Myristicins folgt aus der Aufklärung der Constitution des Myristicinaldehyds, dass dasselbe die Constitution



besitzt; mit anderen Worten es liegt im Myristicin ein Oxymethyloxymethylenbutylenylbenzol vor.

Die weitere Oxydation des Myristicinaldehyds führt zur Myristicinsäure.

Myristicinsäure.

Nachdem bei der oben mit Kaliumpermanganat angegebenen Oxydation das Filtrat von dem Myristicinaldehyd befreit ist, fällt man die zurückbleibende wässrige Lösung mit Phosphorsäure. Es scheiden sich voluminöse, krystallinische Flocken ab; zugleich entwickelt sich der Geruch nach Fettsäuren. Obige Flocken werden am besten wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Myristicinsäure krystallisiert aus diesem Lösungsmittel, welches sie allerdings sehr schwer aufnimmt, in prachtvollen centimeterlangen, gelblichweissen Nadeln.

Getrocknet sind diese Nadeln äusserst spröde; sie lösen sich in Alkalien; das Kaliumsalz giebt mit Silbersalz einen weissen Niederschlag; die wässrige Lösung der Säure röthet Lacmus.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Myristicinsäure.

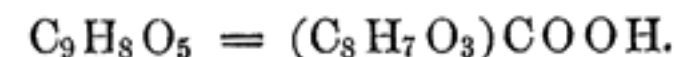
Schmelzpunkt bei circa 208—210° (unc.); der Siedepunkt liegt über 300°; sie lässt sich auch im Vacuum nicht ganz unzersetzt destilliren.

| | | | |
|---------------------------------|----------------------|--------------|-------------|
| 0.1572 g gaben | 0.3173 g Kohlensäure | = 55.05 pCt. | Kohlenstoff |
| » | » 0.0605 g Wasser | = 4.35 » | Wasserstoff |
| 0.1695 g gaben | 0.3446 g Kohlensäure | = 55.45 » | Kohlenstoff |
| » | » 0.0631 g Wasser | = 4.14 » | Wasserstoff |
| | Mittel | 55.25 » | Kohlenstoff |
| | | 4.24 » | Wasserstoff |
| Die Formel $C_9H_8O_5$ verlangt | | 55.10 » | Kohlenstoff |
| | | 4.08 » | Wasserstoff |

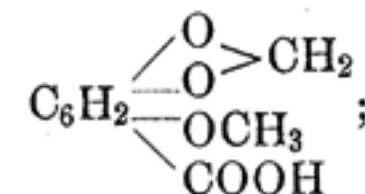
Dass ein Körper von dieser Formel vorliegt, beweist auch die Analyse des Silbersalzes.

| | | | |
|--------------------------|-----------------|--------------|---------|
| 0.2422 g desselben gaben | 0.0869 g Silber | = 35.85 pCt. | Silber |
| $C_9H_7O_5Ag$ verlangt | | 35.64 » | Silber. |

Die Säure ist demnach einbasisch und zu schreiben:



Ueber die weitere Constitution giebt wiederum das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure Aufschluss. Es spaltet sich Jodmethyl ab; die quantitative Bestimmung ergab 15.48 pCt. OCH_3 , während eine Oxymethylgruppe in obiger Formel 15.82 pCt. OCH_3 verlangt. Nach den für den Myristicinaldehyd gegebenen Erläuterungen ist die Formel $C_9H_8O_5$ aufzulösen in:



Wir haben in den bisher besprochenen Körpern — Myristicin, Myristicindibromid, Myristicinaldehyd, Myristicinsäure — einen gleichmässig substituirten Benzolkern anzunehmen. Das zu Grunde liegende dreiwertige Phenol kann entweder Pyrogallol, Oxyhydrochinon oder Phloroglucin sein; ferner ist die relative Stellung des Oxymethylens, der Methoxyl-, Butylenyl-, CHO und COOH-Gruppe zu bestimmen

Die darauf abzielenden Versuche ergaben folgende Resultate:

Myristicinsäure = Methylmethylenlengallussäure.

5 g Myristicinsäure wurden mit 1 g Phosphor und 10 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure im Rohr auf ca. 140° während 3 Stunden

den erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich nur geringer Druck; das Einwirkungsproduct wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt; das Filtrat nach Entfernung des freien Jods mit Aether extrahirt.

Der Aether hinterliess Krystalle, welche aus Wasser umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute ist nur gering; jedoch konnte eine Analyse und die qualitativen Reactionen ausgeführt werden.

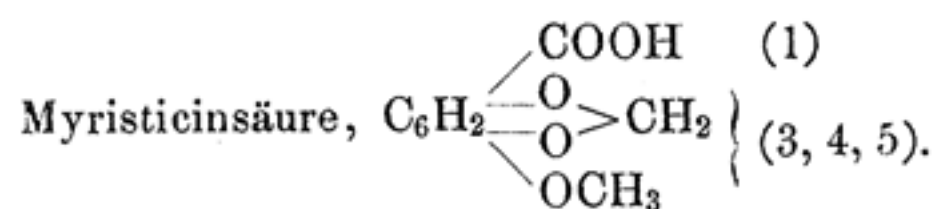
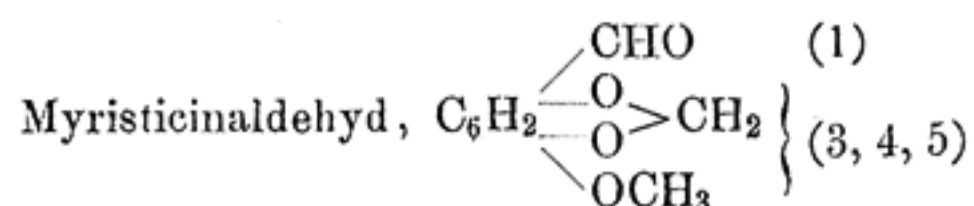
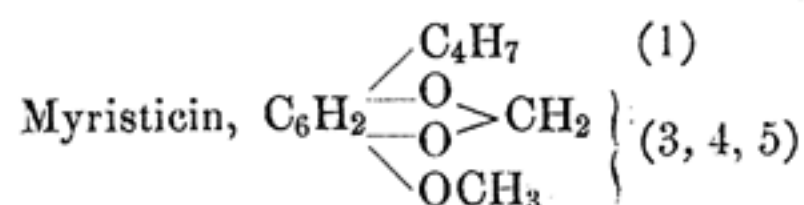
Die Krystalle verloren über 100° 9.32 pCt. Krystallwasser. Die wasserfreie Substanz schmilzt zwischen 230° und 235° (unc.).

| | |
|---|------------------------|
| 0.1768 g gaben 0.3186 g Kohlensäure = | 49.41 pCt. Kohlenstoff |
| » » 0.0640 g Wasser = | 3.97 » Wasserstoff |
| Die Formel C ₇ H ₆ O ₅ + H ₂ O verlangt | 9.57 » Wasser |
| » » C ₇ H ₆ O ₅ verlangt . . . | 49.41 » Kohlenstoff |
| | 3.53 » Wasserstoff. |

Die vorstehenden analytischen Zahlen und der Schmelzpunkt weisen darauf hin, dass aus der Myristicinsäure die Gallussäure entstanden ist, eine Auffassung, mit welcher auch die qualitativen Reactionen übereinstimmen.

Eisenchlorid erzeugt einen blaugrünen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss von Eisenchlorid mit gelblichgrüner Farbe löst. Eisenoxydfreies Eisenoxydulsalz ruft keinen Niederschlag hervor, jedoch färbt sich die Lösung allmählich prachtvoll lasurblau. Mit Brom übergossen liefert die Substanz Tribrompyrogallol.

Hieraus ergibt sich folgende Ortsbestimmung. Myristicin und seine Derivate leiten sich von der Gallussäure ab, die Seitenkette C₄H₇ resp. CHO resp. COOH hat die Stellung zu den Sauerstoffatomen wie 1 : 3 : 4 : 5 (C₄H₇ u. s. w. = 1.)



Methylmethylentribrompyrogallol.

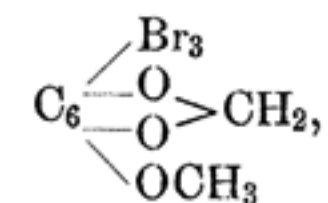
Löst man Myristicinsäure in Eisessig und fügt Brom hinzu, so verschwindet anfangs das Brom; setzt man einen Ueberschuss hinzu, erwärmt etwas und lässt wenige Minuten stehen, so fällt, wenn man

die ganze Masse in Wasser giesst, ein voluminöser Niederschlag zu Boden, welcher sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewinnen lässt. Bei dem Hineingiesen in Wasser bemerkt man die Abspaltung von Kohlensäure.

Das Product, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt überaus feine, schneeweisse Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 159—160° (unc.) liegt.

| | |
|--|-----------------|
| 0.1112 g gaben 0.1612 g Bromsilber = | 61.68 pCt. Brom |
| Die Verbindung C ₈ H ₅ O ₃ Br ₃ verlangt | 61.72 » Brom. |

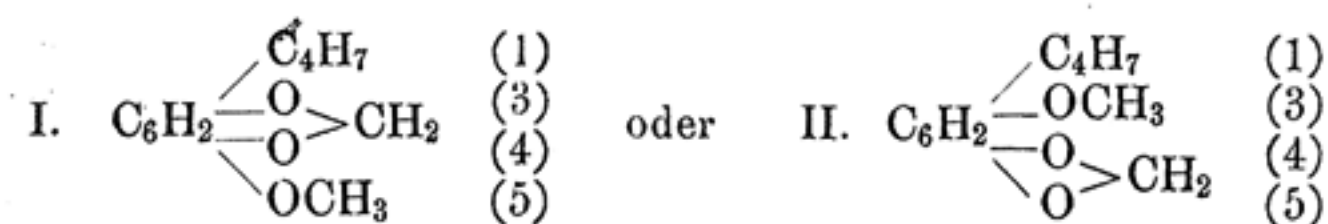
Hält man diese Analyse zusammen mit der Kohlensäureentwicklung, welche auftritt, wenn man die essigsäure Lösung in Wasser giesst, so ergibt sich nothwendigerweise die Constitution:



d. i. Methylmethylentribrompyrogallol; hiermit stimmt überein, dass der Körper durchaus keine sauren Eigenschaften mehr besitzt.

Constitution des Myristicins und seiner Derivate.

Die bisherigen Versuche haben ergeben, dass dem Myristicin und seinen Derivaten ein Benzol zu Grunde liegt, welches 4 Wasserstoffatome substituirt enthält. Im Myristicin selbst ist 1 Wasserstoffatom durch C₄H₇, 2 Wasserstoffatome durch die Oxymethylengruppe und 1 Wasserstoffatom durch die Oxymethylgruppe ersetzt, und zwar in der Weise, dass die 3 Sauerstoffatome benachbart sind, während die C₄H₇-Gruppe sich zu einem Sauerstoffatome in der Metastellung befindet. Es ist noch zu entscheiden, welche der beiden nachstehenden Formeln zutrifft:



Ueber die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche werde ich später berichten.

Holzminden, im November 1891. Laboratorium der Fabrik Haarmann und Reimer.