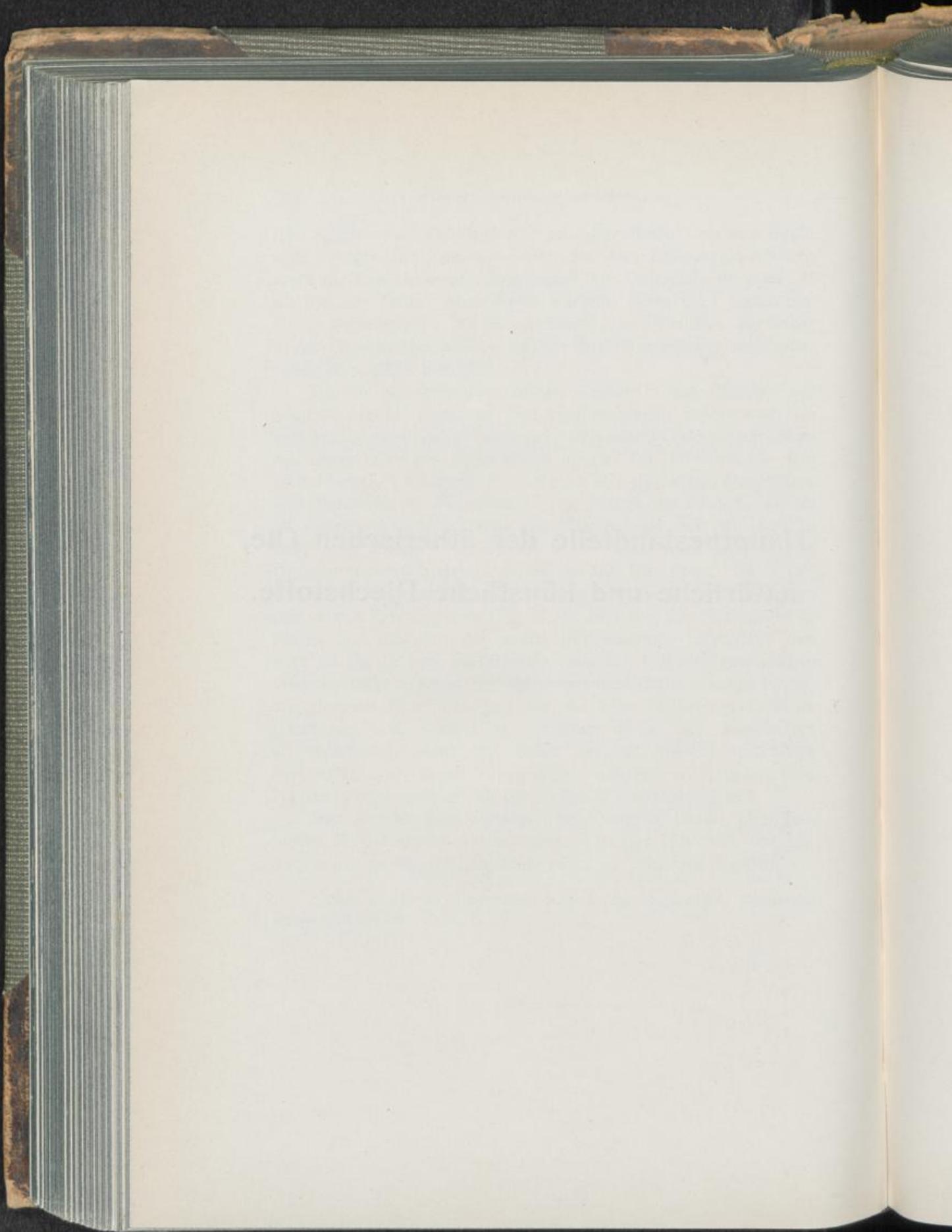


net  
en  
ist  
is-  
ost  
oe-  
auf  
sie  
en  
Die  
als  
um  
in  
en  
er  
en  
en  
as  
nte  
en  
en  
es  
lte  
em  
en-  
lle  
des

**Hauptbestandteile der ätherischen Öle,  
natürliche und künstliche Riechstoffe.**





Die ätherischen Öle sind im Pflanzenreiche sehr verbreitet, besonders sind es die Phanerogamen, in denen sie vorkommen, doch sind auch aus einigen Kryptogamen ätherische Öle gewonnen worden.

In den meisten Fällen finden sich die Öle fertig gebildet in den verschiedenen Organen der Pflanze, in Blättern, Blüten, Früchten, Stengeln und Wurzeln vor, abgesondert entweder in Drüsenhaaren oder in kanalförmigen, interzellularen Behältern; nur einige wenige entstehen erst durch Spaltung anderer von den Pflanzen gebildeter Verbindungen, wie das Bittermandelöl aus dem Amygdalin, Senföl aus Sinigrin. Über ihre Entstehung und ihre Beziehungen zu den übrigen Bestandteilen des pflanzlichen Organismus ist nichts Genaueres bekannt, nur steht soviel fest, daß sie während des Lebensprozesses gebildete Ausscheidungen sind, die für den direkten Stoffwechsel keine Bedeutung mehr haben. Damit sind sie aber für die Pflanze selbst nicht nutzlos geworden, vielmehr geben sie ein wirksames Mittel ab, die für die Bestäubung notwendigen Insekten anzulocken oder die Pflanze vor Angreifern zu schützen. Einheitliche chemische Verbindungen sind die ätherischen Öle nicht, sondern Gemische von Substanzen, die den verschiedensten Körperklassen angehören.

Die aus einzelnen Organen derselben Pflanze gewonnenen Öle sind häufig verschieden zusammengesetzt und zeigen infolgedessen auch mehr oder weniger stark voneinander abweichende Eigenschaften. Beispielsweise hat das Öl aus den Wurzeln des Zimtstrauchs eine ganz andere Zusammensetzung als das der Zimtrinde, das wiederum nur wenig Ähnlichkeit mit dem Blätteröle hat. Aber auch die aus denselben Teilen

derselben Pflanze dargestellten Öle weisen häufig beträchtliche Unterschiede auf, die durch einen mehr oder weniger fortgeschrittenen Reifezustand, oder durch klimatische oder Bodenverhältnisse zu erklären sind. Selbst aus demselben Material können oft durch Änderung des Destillationsverfahrens verschiedene Öle erhalten werden.

Unter den Bestandteilen eines ätherischen Öles findet sich häufig einer, der der hauptsächliche Träger des Geruches und somit auch der wertvollste Teil des Öles ist; das Bestreben, diesen in möglichst konzentriertem und reinem Zustande darzustellen, dürfte wohl zuerst den Anstoß zur wissenschaftlichen Untersuchung der ätherischen Öle gegeben haben. Diese konnte, solange die organische Chemie noch in ihren Anfängen war, nicht von großem Erfolge sein; erst durch die mit dem Fortschreiten der Wissenschaft Hand in Hand gehende Verbesserung der Untersuchungsmethoden erhielt man einen Einblick in die Natur der ätherischen Öle und damit auch die Gewißheit, daß man es in ihnen mit einer Menge komplizierter Verbindungen zu tun habe. Wie allmählich durch systematische Forschung, namentlich in neuerer Zeit, das Gebiet erschlossen wurde, ist im geschichtlichen Teile gezeigt worden; im nachfolgenden sollen die Ergebnisse der Forschung, soweit sie die in ätherischen Ölen vorkommenden, genügend charakterisierten Verbindungen betrifft, mitgeteilt werden, wobei gelegentlich auch einige nur auf synthetischem Wege gewonnene Verbindungen erwähnt werden sollen. Aus naheliegenden Gründen mußte eine eingehende Schilderung ihres chemischen Verhaltens unterbleiben, es ist vielmehr nur das berücksichtigt, was zur Abscheidung, Erkennung und Identifizierung der einzelnen Verbindungen von Bedeutung ist. Wegen weiterer Auskunft sei auf die größeren Handbücher der organischen Chemie verwiesen. Von besonderem Nutzen wird allen denen, die sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung ätherischer Öle beschäftigen, das klassische Werk Otto Wallachs<sup>1)</sup> „Terpene und Campher“, sowie das von Semmler<sup>2)</sup> verfaßte, ausführliche Handbuch sein, das in der

<sup>1)</sup> O. Wallach, Terpene und Campher. Zusammenfassung eigener Untersuchungen a. d. Gebiet der alicyclischen Kohlenstoffverbindungen. Leipzig 1909.

<sup>2)</sup> F. W. Semmler, Die ätherischen Öle nach ihren chemischen Bestandteilen. Leipzig 1906—1907.

gewaltigen Literatur über die Bestandteile von ätherischen Ölen einen Überblick und eine schnelle Orientierung ermöglicht, besonders auch, da es nicht nur einzelne Klassen, sondern die gesamten, in ätherischen Ölen beobachteten Verbindungen eingehend bespricht.

Die Zerlegung eines ätherischen Öles ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die meisten seiner Bestandteile flüchtig sind und also im allgemeinen nur — falls sie unzersetzt flüchtig sind — durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können. Ehe man jedoch an die Ausführung dieses Verfahrens geht, empfiehlt es sich, das Untersuchungsobjekt einer Vorprüfung zu unterziehen, da die dabei erhaltenen Resultate manchmal eine Vereinfachung des Untersuchungsganges möglich machen. Die Vorprüfung erstreckt sich zunächst darauf, die physikalischen Eigenschaften und Konstanten sowie die elementare Zusammensetzung des betreffenden Öles zu ermitteln und ferner festzustellen, ob bei Anwendung gewisser Gruppenreagentien die auf die Anwesenheit eines Vertreters der einen oder anderen Körperklasse deutenden Erscheinungen eintreten oder nicht.

Unter den physikalischen Konstanten sind es besonders das spezifische Gewicht, die optischen Eigenschaften und das Verhalten der Öle in der Kälte und Wärme, welche Schlüsse auf die Zusammensetzung gestatten. So deutet ein spezifisches Gewicht unter 0,90 auf die Anwesenheit großer Mengen von Terpenen oder Verbindungen hin, die der Fettreihe angehören. Das Öl von *Pinus Sabiniana* mit  $d_{15^{\circ}}$  0,70, Heracleumöl mit  $d_{15^{\circ}}$  0,80 bis 0,88 und Rautenöl mit  $d_{15^{\circ}}$  0,833 bis 0,840 sind diejenigen unter den ätherischen Ölen, welche das niedrigste spezifische Gewicht besitzen; sie bestehen der Hauptsache nach aus aliphatischen Verbindungen. Pomeranzenöl, dessen Hauptbestandteil das Terpen Limonen ist, hat das spezifische Gewicht 0,848 bis 0,857, das fast ganz aus Kohlenwasserstoffen  $C_{10}H_{16}$  der Terpenreihe zusammengesetzte Terpentinöl ein solches von 0,850 bis 0,875. Ist das spezifische Gewicht, wie es bei der Mehrzahl der ätherischen Öle zutrifft, dagegen höher als 0,90, so liegt meist ein Gemisch verschiedener Klassen von Verbindungen vor, während, wenn es über 1,0 steigt, die Anwesenheit von Körpern der aromatischen Reihe oder, falls das Öl schwefel-

oder stickstoffhaltig befunden wird, von Sulfiden, Nitrilen oder senföartigen Verbindungen wahrscheinlich ist.

Die optischen Eigenschaften, Polarisation und Brechung, sind, solange es sich nicht um reine Verbindungen oder den Nachweis einer Verfälschung handelt, weniger verwertbare Merkmale; aus der optischen Aktivität läßt sich nur der Schluß ziehen, daß Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom vorliegen, während hohes Brechungsvermögen auf das Vorhandensein von Körpern mit Doppelbindungen hinweist, wodurch eventuell Schlüsse ermöglicht werden, ob aliphatische oder cyclische resp. bicyclische Verbindungen vorliegen.

Manche ätherischen Öle scheiden, wenn sie einer niederen Temperatur ausgesetzt werden, einen ihrer Bestandteile in kristallinischer Form ab; einige sind sogar bei Zimmertemperatur mit Kristallen durchsetzt, wie z. B. Rosenöl, oder haben butterartige Beschaffenheit, wie Irisöl, Moschuskörneröl und andere. Derartige mit dem Namen „Stearoptene“ oder „Campher“ bezeichnete Ausscheidungen sind meist paraffinartige Körper, höhere Glieder der Fettsäurereihe, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder aromatische oder alicyclische Verbindungen; eine Ausnahme macht allein das Methylonylketon des Rautenöles.

Die meisten ätherischen Öle beginnen, wenn sie sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren lassen, oberhalb 150° zu sieden; ausgenommen sind die schwefelhaltigen und solche ätherischen Öle, die, wie z. B. das Destillationsprodukt des Terpentin von *Pinus Sabiniana* oder das Öl von *Pittosporum resiniferum*, der Paraffin- oder Olefinreihe angehörende Kohlenwasserstoffe von niedrigem Siedepunkt enthalten. Bei Abwesenheit sauerstoffhaltiger Verbindungen deutet eine Siedetemperatur unter 200° auf Terpene, eine solche zwischen 250 und 280° auf Sesquiterpene, über 300° auf Polyterpene.

In ihrer elementaren Zusammensetzung weisen die ätherischen Öle keine große Mannigfaltigkeit auf. Sie enthalten alle die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, zu denen sich bei den meisten noch Sauerstoff in größerer oder geringerer Menge gesellt; seltener finden sich Stickstoff und Schwefel oder diese beiden Elemente zugleich. Über die An- oder Abwesenheit von Sauerstoff kann nur eine quantitative Prüfung, eine Elementar-

analyse, entscheiden; ein geringer Gehalt an diesem Element, bis zu etwa 5%, läßt auf hohen Gehalt an Kohlenwasserstoffen schließen. Das Vorhandensein von Schwefel, den man durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure, am besten im geschlossenen Rohre, in die leicht nachzuweisende Schwefelsäure überführt, zeigt Senföle, Sulfide oder Polysulfide an. Stickstoffhaltige Verbindungen werden durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium in Cyanverbindungen umgewandelt und durch die Berlinerblau-Reaktion kenntlich gemacht; etwaiger Stickstoffgehalt ätherischer Öle rührt meist von Nitrilen her, nur wenn gleichzeitig auch Schwefel vorhanden ist, liegen senfölarartige Verbindungen vor, die sich in der Regel schon durch einen charakteristischen Geruch verraten.

Ist man sich über die elementare Zusammensetzung eines Öles klar, so kann man sich durch Anwendung einiger Reagentien Gewißheit verschaffen, ob bei der genaueren Untersuchung auf die eine oder andere Körperklasse Rücksicht zu nehmen ist oder nicht.

Zeigt das Öl saure Reaktion, so enthält es entweder Säuren oder Phenole (geringe Mengen freier Fettsäuren kommen hin und wieder als Zersetzungsprodukte von Estern vor); größere Mengen geben sich durch die Volumverminderung zu erkennen, die das Öl beim Schütteln mit Carbonatlösung oder Lauge erleidet. Verseift man eine Probe des Öles mit alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalte, so läßt sich durch Zurücktitrieren mit Säuren leicht ermitteln, ob Alkali gebunden worden ist; enthält das Öl keine freien Säuren oder Aldehyde, so ist das Alkali zur Verseifung eines Esters oder Aufspaltung eines Lactons verbraucht worden. Alkoholische Verbindungen können durch Kochen mit Acetanhydrid in Acetate umgewandelt werden; ob solche gebildet wurden und mithin Alkohole im Untersuchungsobjekte enthalten sind, sieht man daran, daß die nach der Acetylierung zur Verseifung nötige Menge Alkali größer geworden ist, als sie vorher war. Aldehyde und manche Ketone geben beim Schütteln mit Alkalibisulfid lösung kristallinische Abscheidungen, oder beim Behandeln mit Hydroxylamin oder Semicarbazid in alkoholisch-wäßriger Lösung stickstoffhaltige, im Wasserdampfstrom meist schwer flüchtige Verbindungen. Äther, die in Gestalt von Phenoläthern manch-

mal vorkommen, können durch eine qualitative Probe nach dem Zeiselschen Verfahren nachgewiesen werden.

Haben diese Reaktionen die Anwesenheit der einen oder anderen Verbindung dargetan, so kann man sich die Untersuchung dadurch vereinfachen, daß man diejenigen Bestandteile des Öles, die sich ohne Destillation entfernen lassen, von den übrigen — vorausgesetzt, daß diese durch das beabsichtigte Abscheidungsverfahren nicht verändert werden — trennt und dann nur das zurückbleibende Öl der Fraktionierung unterwirft. Es ist aber wohl zu beachten, daß diese Abscheidung eines Bestandteiles niemals vollständig ist, da durch die begleitenden Verbindungen stets ein Teil des betreffenden Körpers der Reaktion entzogen wird; bei der Destillation des nicht reagierenden Rückstandes muß man immer noch auf kleine Mengen jener Verbindungen rechnen. So lassen sich Aldehyde und einige Ketone durch Schütteln mit Bisulfidlösung — gegebenen Falls unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Eintreten der Reaktion zu beschleunigen — abtrennen und nach entsprechender Reinigung der kristallinen Doppelverbindung (durch mehrfaches Waschen mit Alkohol und Äther) nach deren Zerlegung mit Alkalien oder verdünnten Säuren in ziemlich reinem Zustande gewinnen. Freie Säuren und Phenole gehen beim Schütteln der Öle mit wäßrigen Laugen in der Kälte in Lösung und können aus den alkalischen Flüssigkeiten, die vorher durch Ausschütteln mit Äther von indifferenten Verbindungen befreit worden sind, durch verdünnte Säuren abgeschieden werden; liegen Gemische von Säuren und Phenolen vor, so trennt man sie durch Carbonatlösung. Basische Verbindungen, z. B. Indol oder Anthranilsäureester, können auf entsprechende Weise mit verdünnten Säuren ausgeschüttelt werden. Lactone liefern beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali Salze der entsprechenden Oxysäure und werden aus deren Lösungen durch Säurezusatz als Oxysäuren der Lactone gefällt; gleichzeitig vorhandene Ester werden verseift, Aldehyde und Ketone aber verändert und teilweise zerstört. Schwefelhaltige Verbindungen kann man oft als Quecksilberverbindungen ausfällen oder als Thioharnstoffe isolieren.

Kann man keine der im vorstehenden erwähnten Abkürzungen der Untersuchung vornehmen, so unterwirft man das — bei Ester-

gehalt zweckmäßig vorher verseifte — Öl der fraktionierten Destillation, entweder bei gewöhnlichem oder bei vermindertem Druck. Die dabei gebräuchlichen Apparate und Methoden müssen als bekannt vorausgesetzt werden; als guter Wegweiser für die Destillation im Vakuum ist die Anschützsche Broschüre<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand zu empfehlen. Die nach sorgfältiger Fraktionierung erhaltenen einzelnen Fraktionen prüft man in der schon angegebenen Weise auf in ihnen enthaltene Verbindungen, wobei der durch Erfahrung geübte Geruch wesentliche Dienste zu leisten vermag, und sucht diese, wenn möglich, durch kristallisierte Derivate zu reinigen und zu identifizieren.

Ketone, die sich nicht mit Bisulfit verbinden, wie z. B. Menthon, Campher, Fenchon, führt man in die Oxime oder Semicarbazone über; letztere haben vor den Oximen, die bei der Behandlung mit Säuren vielfach eine Umlagerung erleiden, den Vorzug, daß sich aus ihnen in den meisten Fällen die Ketone zurückgewinnen lassen. Bei einzelnen Ketonen, wie beispielsweise bei Carvon und Pulegon, kann man ihre Eigenschaft, Verbindungen mit Natriumsulfit einzugehen, zur Abscheidung benutzen.

Alkohole werden durch ihre Fähigkeit, Ester zu bilden oder mit Phenylisocyanat (Carbanil) Phenylurethane zu geben, charakterisiert. Ihre Reinigung kann meist durch schwer flüchtige Ester einbasischer Säuren, wie Benzoesäure, oder durch die sauren Ester zweibasischer Säuren, wie Bernsteinsäure, Phthalsäure u. a. erfolgen; bei manchen primären Alkoholen läßt sich auch die Eigenschaft, mit wasserfreiem Chlorcalcium kristallisierte, durch Wasser zersetzbare Verbindungen zu liefern, zur Abscheidung verwerten.

Kohlenwasserstoffe endlich befreit man durch mehrmals zu wiederholende Behandlung mit metallischem Natrium von den meisten sauerstoffhaltigen Verbindungen; destilliert man unter vermindertem Druck, so ist bei niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen die Anwendung der flüssigen Legierung von Kalium mit Natrium zu empfehlen.

Was nun die in ätherischen Ölen vorkommenden Verbindungen selbst betrifft, so gehören sie teils der aliphatischen, teils

<sup>1)</sup> Die Destillation unter vermindertem Druck. 2. Aufl. Bonn 1895. 19\*

der aromatischen und alicyclischen Reihe an und verteilen sich auf eine ganze Anzahl Körperklassen. Eine große Verbreitung besitzen die Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich diejenigen der Formel  $C_{10}H_{16}$ ; von größerer Bedeutung sind indessen die sauerstoffhaltigen Körper, weil sie meist die Träger des charakteristischen Geruches des betreffenden Öles sind. Außer den Kohlenwasserstoffen hat man in ätherischen Ölen Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ester, Ketone, Phenole, Phenoläther, Lactone, Chinone und Oxyde, ferner noch Basen, Sulfide, Mercaptane, Nitrile und Senföle gefunden.

## Kohlenwasserstoffe.

### a) Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Das niedrigste bisher in ätherischen Ölen aufgefundene Glied der Grenzkohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  ist das normale Heptan,  $C_7H_{16}$  (Sdp. 98,5 bis 99°;  $d_{15^\circ}$  0,6880), das neben geringen Mengen anderer Verbindungen durch Destillation des Harzsaftes der in Californien verbreiteten *Pinus Sabiniana* und *P. Jeffreyi* sowie aus den Früchten von *Pittosporum resiniferum* gewonnen worden ist.

Die höheren Glieder der Grenzkohlenwasserstoffe und auch wohl der Olefine kommen ziemlich häufig im Pflanzenreiche vor; sie bilden die wachsartigen Überzüge und Ausscheidungen auf Blättern, Blüten, Samen usw.; in ätherischen Ölen begegnet man ihnen seltener, was seinen Grund in ihrer Schwerflüchtigkeit hat. Sie scheiden sich manchmal beim Abkühlen der Öle in kristallinischer Form aus oder bleiben bei der fraktionierten Destillation im Rückstande; nur beim Rosenöl und Kamillenöl ist der Gehalt an Paraffinen so groß, daß das Öl bereits bei mittlerer Temperatur erstarrt. Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe stets einheitlich sind; in der Mehrzahl dürften sie, wie es besonders beim Rosenöle nachgewiesen ist, Gemische von Homologen sein. Das ist um so eher anzunehmen, als ihre

Schmelzpunkte selten mit denjenigen bereits bekannter Kohlenwasserstoffe übereinstimmen. Man erhält sie gewöhnlich, mit Ausnahme der kohlenstoffärmeren Glieder, die, wie das Heptan, flüssig sind, als weiße, geruchlose, blättrig-kristallinische Massen, die in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Sie zeichnen sich durch ihre außerordentliche Beständigkeit gegen konzentrierte Säuren und Oxydationsmittel in der Kälte aus.

Außer dem bei etwa 35° schmelzenden Rosenstearopten, das sich durch Destillation im Vakuum in zwei Anteile vom Schmelzpunkte 22° und 40 bis 41° zerlegen läßt, sind auch sonst Paraffine (oder Olefine) besonders in Blütenölen gefunden worden. Es wurden Paraffine mit folgenden Schmelzpunkten isoliert aus:

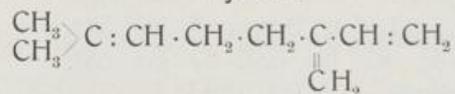
|   |              |
|---|--------------|
| Öl von <i>Kaempferia Galanga</i> . . . . .  | Smp. 10°     |
| Pappelknospenöl, Gemenge homologer Paraffine mit den Smp. 53 bis 54°, 57 bis 58°, 62 bis 63°, 67 bis 68°. |              |
| Birkenknospenöl . . . . .   | „ 50°        |
| Hanföl . . . . .  | „ 63 bis 64° |
| Sassafrasblätteröl . . . . .  | „ 58°        |
| Pelargoniumöl . . . . .   | „ 63°        |
| Jaborandiblätteröl . . . . .  | „ 28 bis 29° |
| Neroliöl (Aurade) . . . . .   | „ 55°        |
| Öl von <i>Evodia simplex</i> . . . . .  | „ 80 bis 81° |
| Öl einiger <i>Cistus</i> -Arten . . . . .   | „ 64°        |
| Kümmelkrautöl . . . . .   | „ 64°        |
| Dillöl . . . . .  | „ 64°        |
| Wintergrünöl (von <i>Betula</i> u. <i>Gaultheria</i> )  | „ 65,5°      |
| Verbenaöl . . . . .   | „ 62,5°      |
| Öl von <i>Helichrysum angustifolium</i> . . . . .   | „ 67°        |
| Römisch Kamillenöl . . . . .  | „ 63 bis 64° |
| Kamillenöl . . . . .  | „ 53 bis 54° |
| Öl von <i>Chrysanthemum cinerariaefolium</i>  | „ 64°        |
| Arnikablütenöl . . . . .  | „ 63°        |

Außerdem hat man Paraffine festgestellt im Öl der Blüten von *Spiraea*- und *Turnera*-Arten, im Kerbelöl, im Hollunderblütenöl, im Öl von *Monarda didyma*, von *Inula viscosa* u. a.

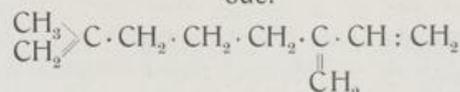
Von olefinischen Kohlenwasserstoffen ist bisher nur das Octylen,  $C_8H_{16}$  (Sdp. 123 bis 124°;  $d$  0,7275;  $n_D$  1,4066), im Bergamott- und Citronenöl nachgewiesen worden; vielleicht kommt es auch im Linaloeöl vor; das wegen seiner nahen Beziehungen zu den Terpenen interessante Isopren,  $C_5H_8$ , ist nur als Zersetzungsprodukt des Kautschuks oder Terpentins beobachtet worden.

Dagegen hat man der Formel  $C_nH_{2n-4}$  entsprechende Kohlenwasserstoffe mit drei Doppelbindungen gefunden, die, in der Zusammensetzung mit den Terpenen übereinstimmend, sich von diesen durch niedrigeres spezifisches Gewicht, sowie geringeres Brechungsvermögen unterscheiden. Diese von Semmler als „olefinische Terpene“ bezeichneten Körper zeigen große Neigung zum Verharzen, namentlich wenn sie bei gewöhnlichem Druck destilliert werden.

#### Myrcen.



oder



Der erste dieser olefinischen Kohlenwasserstoffe wurde von Power und Kleber<sup>1)</sup> im Bayöle gefunden und Myrcen genannt; später ist es im Vorlaufe des Öls von *Lippia citriodora* nachgewiesen worden. Wahrscheinlich kommt es auch im westindischen Lemongras- und im Linaloeöl vor. Barbier fand Myrcen in den Dehydratationsprodukten des Linalools. Seine Konstitution ist noch nicht ganz sicher ermittelt, dürfte aber durch eine der beiden oben angeführten Formeln auszudrücken sein. Die Konstanten werden wie folgt angegeben:

|                               | Sdp.         | Sdp. (20 mm) | $d_{15}^{\circ}$ | $n_D$            |
|-------------------------------|--------------|--------------|------------------|------------------|
| Power u. Kleber <sup>1)</sup> | 167°         | 67 bis 68°   | 0,8023           | 1,4673           |
| Semmler <sup>2)</sup>         | 171 bis 172° | 67 bis 68°   | —                | 1,4673           |
| Enklaar <sup>3)</sup>         | 166 bis 168° | —            | 0,8013           | 1,4700 (bei 19°) |

<sup>1)</sup> Pharm. Rundsch. (Neuyork) 13 (1895), 61.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 34 (1901), 3126.

<sup>3)</sup> Over Ocimeen en Myrceen, Eene Bijdrage tot de kennis van de aliphatische Terpenen. Inaug.-Dissert., Epe (Holland) 1905.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol nach Semmler entsteht aus Myrcen Dihydromyrcen,  $C_{10}H_{18}$ , eine Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 171,5 bis 173,5°,  $d_{15^{\circ}}$  0,7802,  $n_D$  1,4501 (Semmler)<sup>1)</sup>. Enklaar gibt an: Sdp. 167 bis 169° (korr. bei 770 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,7852,  $n_{D17^{\circ}}$  1,4514. Aus Dihydromyrcen stellte Enklaar ein bei 88° schmelzendes Tetrabromid dar.

Power und Kleber erhielten aus Myrcen bei der Hydratation mit Eisessig und Schwefelsäure bei 40° nach dem Bertram-schen Verfahren<sup>2)</sup> ein lavendelartig riechendes Acetat, das beim Verseifen, nach ihrer Meinung, Linalool lieferte. Dagegen glaubte Barbier<sup>3)</sup> bei der Hydratation einen neuen Alkohol bekommen zu haben, den er Myrcenol nannte. Enklaar (loc. cit.) erhielt aus Myrcenol ein bei 68° schmelzendes, kristallinisches, von dem des Linalools verschiedenes Phenylurethan. Myrcenol hat nach Enklaar folgende Konstanten: Sdp. 99° (10 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,9032,  $n_{D15^{\circ}}$  1,4806.

Durch Kaliumpermanganat wird Myrcen zu Bernsteinsäure oxydiert. Der Nachweis des Myrcens gelingt durch Darstellung des oben erwähnten Dihydromyrcens, sowie nach Enklaar durch das Myrcenoltetrabromid vom Smp. 88°. Myrcen polymerisiert sich leicht zu Dimyrcen, das durch Bildung eines sich bei 163° zersetzenden Nitrosits ausgezeichnet ist.

### Ocimen.

Dieses aliphatische Terpen ist mit Myrcen isomer, unterscheidet sich von letzterem aber wahrscheinlich durch die Stellung der Doppelbindungen. Es wurde von van Romburgh im Öl von *Ocimum Basilicum* entdeckt und ist vielleicht auch im Esdragonöl enthalten. Sdp. 73 bis 74° (21 mm);  $d_{22^{\circ}}$  0,794;  $d_{15^{\circ}}$  0,801;  $n_D$  1,4861.

Das bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehende Dihydroocimen ist identisch mit Dihydromyrcen.

Enklaar erhielt aus Ocimen bei der Hydratation nach Bertram<sup>2)</sup> Ocimenol [Sdp. 97° (10 mm);  $d_{15^{\circ}}$  0,901;  $n_{D15^{\circ}}$  1,4900], das ein bei 72° schmelzendes Phenylurethan liefert.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 34 (1901), 3126.

<sup>2)</sup> D.R.P. 80711.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 132 (1901), 1048; Bull. Soc. chim. III. 25 (1901), 687.

Beim Erhitzen entsteht aus Ocimen Alloocimen, das vielleicht mit Ocimen stereoisomer ist. Die Konstanten weisen etwas höhere Werte als die des Ocimens auf: Sdp.  $81^{\circ}$  (12 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,8182,  $n_D$  1,5296.

Außerdem sind noch aliphatische Terpene gefunden worden im Hopfenöl<sup>1)</sup>, im Öl des indischen Hanfs (*Cannabis indica*)<sup>2)</sup>, im Sassafrasblätteröl<sup>3)</sup>, im Rosmarinöl<sup>4)</sup> und im Smyrnaer Organumöl<sup>5)</sup>.

Zu erwähnen ist auch das Vorkommen eines olefinischen Sesquiterpens  $C_{15}H_{24}$ <sup>6)</sup> im Citronellöl mit den Konstanten: Sdp. 270 bis  $280^{\circ}$  (Atmosphärendruck),  $157^{\circ}$  (15 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,8643,  $\alpha_{D15^{\circ}} + 1^{\circ}28'$ ,  $n_{D15^{\circ}}$  1,51849.

#### b) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ein Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{10}$  ist von Lunge und Steinkauler<sup>7)</sup> in dem aus den Nadeln der Mammutfichte, *Sequoia gigantea*, erhaltenen ätherischen Öle gefunden und Sequoien genannt worden. Es sind blättrige Kristalle mit rötlicher Fluoreszenz, die bei  $105^{\circ}$  schmelzen und bei 290 bis  $300^{\circ}$  (unkorr.) sieden, die aber mit keinem der bisher bekannten Kohlenwasserstoffe der gleichen Zusammensetzung, wie Fluoren usw., identisch sind. Mit Pikrinsäure entsteht ein Additionsprodukt, das in roten Nadeln kristallisiert.

Bemerkenswert ist auch das in einem Nelkenstielöl, im Öl einer Storaxrinde und im Irisöl beobachtete Vorkommen von Naphthalin, das durch seinen Schmelzpunkt ( $79$  bis  $80^{\circ}$ ), seinen Siedepunkt ( $218^{\circ}$ ) und ein bei  $149^{\circ}$  schmelzendes Pikrat leicht zu charakterisieren ist.

<sup>1)</sup> Chapman, Journ. chem. Soc. 67 (1895), 54.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 539.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1896, 71.

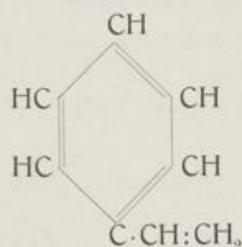
<sup>4)</sup> Arch. der Pharm. 235 (1897), 585.

<sup>5)</sup> Gildemeister, Arch. der Pharm. 233 (1895), 184.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 20.

<sup>7)</sup> Berl. Berichte 13 (1880), 1656; 14 (1881), 2202.

## Styrol.



Der einfachste aromatische Kohlenwasserstoff mit ungesättigter Seitenkette, der sich in ätherischen Ölen findet, ist das wahrscheinlich durch Zerfall von Zimtsäure entstehende Styrol (Vinylbenzol), das in Storaxölen und im Xanthorrhoeaharzöl nachgewiesen worden ist.

Styrol ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruche, die sich bei längerem Aufbewahren, schneller beim Erwärmen oder in Berührung mit Säuren, zu einer festen, durchsichtigen, glasartigen und geruchlosen Masse, Metastyrol ( $\text{C}_8\text{H}_8$ )<sub>n</sub>, polymerisiert.

Über seine Eigenschaften finden sich folgende Angaben:

Sdp. 144 bis 144,5<sup>1)</sup>.

Sdp. 140<sup>2)</sup> (760 mm),  $d_{20}^0$  0,9074,  $n_D^{20}$  1,54030<sup>3)</sup>.

Sdp. 146,2<sup>4)</sup>,  $d_4^{17}$  0,9251<sup>3)</sup>,  $d_4^{17}$  0,90595,  $n_D$  1,54344<sup>4)</sup>.

Reines Styrol ist optisch inaktiv; verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuregemisch oxydieren es zu Benzoesäure; bei der Reduktion liefert es Äthylbenzol.

Zum Nachweis des Styrols benutzt man das gut kristallisierende Styroldibromid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , das man durch Eintropfenlassen von Brom (17 T.) in eine mit dem doppelten Volumen Äther hergestellte Lösung des Kohlenwasserstoffes (10 T.) erhält<sup>5)</sup>. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Bromid in Kristallen zurück, die nach dem Umkristallisieren aus 80-prozent. Alkohol den Smp. 74 bis 74,5<sup>0</sup> besitzen.

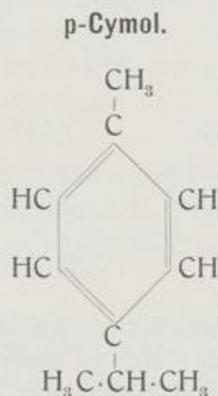
<sup>1)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>2)</sup> Brühl, Liebigs Annalen 235 (1886), 13.

<sup>3)</sup> Weger, Liebigs Annalen 221 (1883), 69.

<sup>4)</sup> Nasini u. Bernheimer, Gazz. chim. ital. 15 (1885), 59; Jahresber. d. Chem. 1885, 314.

<sup>5)</sup> Zincke, Liebigs Annalen 216 (1883), 288.



Von den als Cymole bezeichneten Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  sind für die Chemie der ätherischen Öle bloß die m- und p-Verbindung von Bedeutung. Während m-Cymol nur als Zersetzungs- oder Abbauprodukt (Kerbe, trockne Destillation des Kolophoniums; Wallach, Wasserentziehung aus Fenchon; Baeyer, Abspaltung von Wasserstoff aus Sylvestren) beobachtet worden ist, ist p-Cymol ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle.

Es ist bisher in folgenden ätherischen Ölen gefunden worden: im schwedischen und russischen Terpentinöl, im Öl von *Cupressus sempervirens*, im Sternanisöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Seychellen-Zimtrindenöl, Cascarillöl, Citronenöl, im Öl von *Canarium Cumingii*, im Öl von *Eucalyptus haemastoma*, im Ajowanöl, im Corianderöl, im Cuminöl, im Öl von *Cicuta virosa*, im Angelicawurzelöl, in den Ölen von *Monarda punctata*, *M. fistulosa*, *Satureja hortensis*, *S. Thymbra*, im Triester, Smyrnaer und cyprischen Origanumöl, Salbeiöl, in den Ölen von *Thymus vulgaris*, *Th. Serpyllum*, *Th. capitatus* und im amerikanischen Wurmsamenöl.

Aber ebenso wie das m-Cymol ist p-Cymol auch oft als Umwandlungsprodukt erhalten worden, z. B. aus Pinen, Terpinen, Cuminalkohol, Laurineencampher, Sabinol, Thujon, Carvenon, Dihydrocarvon, Carvon und Citral.

Das als Seifenparfüm Verwendung findende „Thymen“, womit man die Kohlenwasserstoffe des Ajowanöls bezeichnet, besteht, neben einigen Terpenen, in der Hauptsache aus Cymol (s. unter Ajowanöl).

Früher meinte man, daß alle Terpene Hydroderivate dieses Kohlenwasserstoffes seien; diese Auffassung ist indessen nach neueren Untersuchungen nicht zutreffend. Erwähnenswert ist, daß einige Verbindungen der Formel  $C_{10}H_{16}O$  durch Wasserentziehung in p-Cymol umgewandelt werden können, z. B. Campher und Citral.

Cymol ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

Sdp. 175 bis 176° ( $d_{15^{\circ}}$  0,8602<sup>1)</sup>).

Sdp. 175,2 bis 175,9° (752 mm),  $d_{40^{\circ}}$  0,8551,  $n_D$  1,48456<sup>2)</sup>).

Sdp. 173,5 bis 174,5° (763 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,8595,  $d_{20^{\circ}}$  0,8588,  $n_D$  1,479<sup>3)</sup>).

An einem aus Campher dargestellten Präparat wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. ermittelt:

Sdp. 174,5 bis 176° (761 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,863,  $n_{D15^{\circ}}$  1,49015.

Der reine Kohlenwasserstoff ist optisch inaktiv; durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch wird er zu p-Toluylsäure und schließlich zu Terephthalsäure oxydiert. Kaliumpermanganat greift ihn nur schwer an; deshalb können mit Cymol gleichsiedende Terpene durch Behandeln mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte entfernt werden. Etwa anwesendes Cineol, das bei derselben Temperatur siedet, kann mit Hilfe der Bromwasserstoffverbindung abgetrennt werden. Zum Nachweis führt man das Cymol mit konzentrierter heißer Kaliumpermanganatlösung in p-Oxyisopropylbenzoesäure (Smp. 155 bis 156°) über, die durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung p-Isopropenylbenzoesäure (Smp. 160 bis 161°) und beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure eine isomere Säure vom Smp. 255 bis 260° liefert<sup>4)</sup>. Zur Darstellung der Oxyisopropylbenzoesäure hat Wallach<sup>5)</sup> folgende Vorschrift gegeben: Je 2 g des möglichst rein dargestellten Kohlenwasserstoffes werden mit einer Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 330 g Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter häufigem Umschütteln erwärmt; nach beendeter Oxydation wird das Filtrat von den Manganoxiden eingedunstet

<sup>1)</sup> Widmann, Berl. Berichte 24 (1891), 452.

<sup>2)</sup> Brühl, Berl. Berichte 25 (1892), 172.

<sup>3)</sup> Wolpian, Pharm. Zeitschr. f. Rußl. 35 (1896), 115.

<sup>4)</sup> R. Meyer u. Rosicki, Liebigs Annalen 219 (1883), 282.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 264 (1891), 10.

und der Salzurückstand mit Alkohol ausgekocht. Das in Alkohol lösliche Kaliumsalz wird in wäßriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol umkristallisiert.

Charakteristisch für Cymol ist ferner die durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure entstehende Sulfonsäure, deren Baryumsalz  $(C_{10}H_{18} \cdot SO_3)_2Ba$  in glänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen kristallisiert und drei Moleküle Kristallwasser enthält, die bei  $100^\circ$  völlig entfernt werden können. Das aus dem Chlorid dieser Sulfonsäure darstellbare Sulfonamid schmilzt bei 115 bis  $116^\circ$ . Zu berücksichtigen ist jedoch, daß Cymolsulfonsäure auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Terpene entstehen kann und daß sich daneben noch eine isomere Säure bildet.

### c) Alicyclische Kohlenwasserstoffe.

Die in den ätherischen Ölen hauptsächlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind alicyclisch. Weitaus die Mehrzahl besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$ , gehört demnach der Klasse der Terpene mit ringförmiger Anordnung der Kohlenstoffatome an. Über ihre Entstehung im Organismus der Pflanze ist nichts Sicheres bekannt; vielleicht stehen sie in Beziehung zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen  $C_{10}H_{18}O$  mit offener Kohlenstoffkette, da man aus diesen durch Wasserabspaltung künstlich Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  erzeugen kann, oder sie bilden sich auch aus Kohlehydraten oder Eiweißstoffen. Bemerkenswert ist, daß der Terpengehalt eines ätherischen Öles um so größer ist, je weniger weit die Pflanze entwickelt war, als sie der Destillation unterworfen wurde.

Die Mehrzahl der bisher bekannt gewordenen Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe findet sich in der Natur fertig gebildet. So sind  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Terpinolen,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phellandren, Sylvestren und Sabinen sicher nachgewiesen. Mit Ausnahme des inaktiven Terpinens und Terpinolens kommen diese Kohlenwasserstoffe meist in beiden optisch aktiven Formen vor.

Die Terpene in reinem Zustande aus Fraktionen der ätherischen Öle abzuscheiden, ist oft nicht möglich, da man

häufig mit zu geringen Mengen Material arbeiten muß. Man kann sich darauf beschränken, die zwischen 150 und 180° siedenden Anteile durch wiederholte Destillation über Natrium und möglichst sorgfältige Fraktionierung von sauerstoffhaltigen Körpern zu befreien. Die Terpene lassen sich meistens noch weiter trennen, da die bicyclischen Kohlenwasserstoffe in den Temperaturgrenzen von 150 bis 170°, die monocyclischen von 170 bis 180° sieden. Beide Klassen weisen auch erhebliche Unterschiede in der Molekularrefraktion auf. Nach Ermittlung der physikalischen Konstanten können jedenfalls schon bestimmte Schlüsse auf die Natur des vorliegenden Kohlenwasserstoffs gezogen werden, die dann die Darstellung von zur Charakterisierung geeigneten Derivaten ermöglichen, die unter den einzelnen Kohlenwasserstoffen näher beschrieben sind.

Die synthetische Darstellung der Terpene sowie der Sesquiterpene ist in Anbetracht des komplizierten Baues der einzelnen Moleküle und der leichten Umwandlung in Isomere mit Schwierigkeiten verknüpft. Einheitliche Körper werden selten erhalten, neben dem Hauptprodukt entsteht häufig noch ein Gemisch von mehreren Isomeren. Die folgende Zusammenstellung über die Synthese bzw. die künstliche Darstellung der Kohlenwasserstoffe macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit, es werden daher auch in jeder Gruppe nur die bekanntesten erwähnt.

#### I. Abspaltung von Wasser aus Terpen- bzw. Sesquiterpenalkoholen.

|                     |  |
|---------------------|--|
| $\alpha$ -Terpineol | → Dipenten <sup>1)</sup>                                     |
| $\gamma$ -Terpineol | → Terpinolen <sup>2)</sup>                                   |
| Terpinenol-4        | → Terpinen <sup>3)</sup>                                     |
| Dihydrocarveol      | → Limonen, Isolimonen <sup>4)</sup> , Terpinen <sup>5)</sup> |
| Borneol             | → Camphen <sup>6)</sup>                                      |
| Isoborneol          |  |

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 265; 275 (1893), 104; 291 (1896), 361.

<sup>2)</sup> Wallach, ibidem 368 (1909), 10.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 120.

<sup>4)</sup> Tschugaeff, Berl. Berichte 33 (1900), 735.

<sup>5)</sup> Wallach, ibidem 24 (1891), 3984; Liebigs Annalen 275 (1893), 113.

<sup>6)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 233; Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8.

|                     |  |                                   |
|---------------------|--|-----------------------------------|
| Fenchylalkohol      |  | → Fenchon <sup>1)</sup>           |
| Isofenchylalkohol   |  |                                   |
| Pinocampheol        |  | → $\alpha$ -Pinen <sup>2)</sup>   |
| Cedrol              |  | → Cedren <sup>3)</sup>            |
| Maaliakohol         |  | → Maalisesquiterpen <sup>4)</sup> |
| Caryophyllenalkohol |  | → Cloven <sup>5)</sup>            |

## II. Abspaltung von Wasser aus Ketonen.

|         |                         |
|---------|-------------------------|
| Campher | → p-Cymol <sup>6)</sup> |
| Fenchon | → m-Cymol <sup>7)</sup> |

## III. Abspaltung von Ammoniak aus Basen.

|                   |                             |
|-------------------|-----------------------------|
| Carvenylamin      | → Terpinen <sup>8)</sup>    |
| Thujylamin        | → Thujen <sup>9)</sup>      |
| Carylamin         | → Carvestren <sup>10)</sup> |
| Phellandrendiamin | → p-Cymol <sup>11)</sup>    |

## IV. Abspaltung von Säureradikalen.

|                         |                             |
|-------------------------|-----------------------------|
| Dipentendichlorhydrat   | → Dipenten <sup>12)</sup>   |
| Terpinendichlorhydrat   | → Terpinen <sup>13)</sup>   |
| Sylvestrendichlorhydrat | → Sylvestren <sup>14)</sup> |
| Bornylchlorid           | → Camphen <sup>15)</sup>    |

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 284 (1895), 331; Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. 61 (1900), 298; Tschugaeff, Chem. Ztg. 24 (1900), 542.

<sup>2)</sup> Tschugaeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 30 (1908), 1324; Gilde-meister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 136.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 20.

<sup>4)</sup> Ibidem Oktober 1908, 79.

<sup>5)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 271 (1892), 294.

<sup>6)</sup> Fittica, ibidem 172 (1874), 307.

<sup>7)</sup> Wallach, ibidem 275 (1893), 157; 284 (1895), 324.

<sup>8)</sup> Harries u. Majima, Berl. Berichte 41 (1908), 2516.

<sup>9)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 111; 286 (1895), 99.

<sup>10)</sup> Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 3486; Baeyer u. Villiger, ibidem 31 (1898), 1402; vgl. Semmler, ibidem 34 (1901), 717.

<sup>11)</sup> Wallach, ibidem 324 (1902), 276.

<sup>12)</sup> Wallach, Terpene u. Campher. Leipzig 1909, S. 84.

<sup>13)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 148.

<sup>14)</sup> Wallach, ibidem 230 (1885), 243, 270.

<sup>15)</sup> Wallach, ibidem 230 (1885), 233.

|                      |  |
|----------------------|--|
| Monochlorcarvenen    | → Terpinen <sup>1)</sup>                           |
| Cadinendichlorhydrat | → Cadinen <sup>2)</sup>                            |
| Limonentetrabromid   | → { Limonen <sup>3)</sup><br>p-Cymol <sup>4)</sup> |
| Pinendibromid        | → Cymol <sup>5)</sup> .                            |

## V. Abspaltung von Kohlensäure aus Säuren.

|  |  |
|--|--|
| Nopinolessigsäure                        | → { $\alpha$ -Pinen <sup>6)</sup><br>$\beta$ -Pinen<br>Fenchon |
| Säure aus Sabinaketon und Bromessigester | → $\beta$ -Terpinen <sup>7)</sup>                              |
| Bromcamphancarbonsäure                   | → Bornylen <sup>8)</sup>                                       |

## VI. Synthese mit Hilfe der Grignard-Reaktion.

|                              |                                       |
|------------------------------|---------------------------------------|
| $\Delta^2$ -Isopropylhexenon | → $\alpha$ -Phellandren <sup>9)</sup> |
| o-Kresol                     | → $\alpha$ -Terpinen <sup>10)</sup> . |

## VII. Ringschließung unter Wasserabspaltung.

a) aus aliphatischen Terpenalkoholen.

|          |  |
|----------|--|
| Linalool | → Dipenten <sup>11)</sup> u. Terpinen <sup>11)</sup> |
| Geraniol | → Dipenten <sup>12)</sup> .                          |

b) aus aliphatischen Terpenaldehyden.

|        |                            |
|--------|----------------------------|
| Citral | → p-Cymol <sup>13)</sup> . |
|--------|----------------------------|

<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 41 (1908), 4474; 42 (1909), 522.<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 238 (1887), 84; 271 (1892), 297.<sup>3)</sup> Godlewsky u. Roshanowitsch, Journ. russ. phys. chem. Ges. 31 (1899), 209.<sup>4)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 264 (1891), 21.<sup>5)</sup> Wallach, ibidem 264 (1891), 9.<sup>6)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 363 (1908), 1; 368 (1909), 1.<sup>7)</sup> Wallach, ibidem 357 (1907), 68; 362 (1908), 285.<sup>8)</sup> Bredt, ibidem 366 (1909), 46.<sup>9)</sup> Wallach, ibidem 359 (1908), 283.<sup>10)</sup> Auwers u. v. d. Heyden, Berl. Berichte 42 (1909), 2404.<sup>11)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 601.<sup>12)</sup> Bertram u. Gildemeister, ibidem II. 49 (1894), 194; Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 2137.<sup>13)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2134.

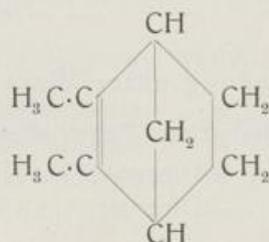
## VIII. Polymerisation von Kohlenwasserstoffen.



## IX. Totalsynthesen.

Neben den von Wallach<sup>3)</sup> aus Ketonen mit Hilfe des Bromessigesters und seiner Homologen ausgeführten Synthesen seien besonders noch erwähnt diejenige des  $\Delta^{2,4}$ -Menthadiens aus der Succinylbernsteinsäure von v. Baeyer<sup>4)</sup>, die des Dipentens<sup>5)</sup> und Carvestrens<sup>6)</sup> von Perkin jun. und die neueren Synthesen Komppas in der Campherreihe<sup>7)</sup>.

Santen = Norcamphen.



Zunächst sei eines in neuerer Zeit mehrfach aufgefundenen Kohlenwasserstoffs, des Santens, gedacht, der seiner Zusammensetzung,  $C_9H_{14}$ , nach ein niederes homologes Terpen darstellt. Sein Vorkommen wurde beobachtet im ostindischen Sandelholzöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Nadelöl der deutschen Fichte oder Rottanne, im deutschen Edeltannennadelöl und im schwedischen Fichtennadelöl. Als Konstanten werden angegeben:

<sup>1)</sup> Tilden, Journ. chem. Soc. 45 (1884), 410; Bouchardat, Compt. rend. 80 (1875), 1446; 87 (1878), 654; 89 (1879), 361, 1117.

<sup>2)</sup> Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. 33 (1880), 24.

<sup>3)</sup> Wallach, Terpene u. Campher. Leipzig 1909, S. 145.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 232.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. 85 (1904), 654.

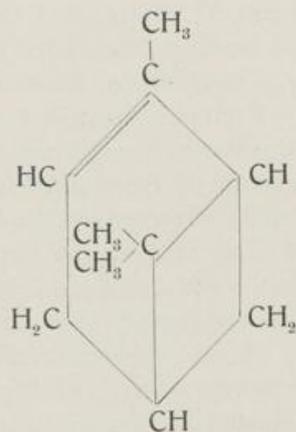
<sup>6)</sup> Ibidem 91 (1907), 480.

<sup>7)</sup> Liebigs Annalen 368 (1909), 110; 370 (1909), 209.

Sdp. 31 bis 33° (9 mm),  $d_{20} 0,863$ ,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_D 1,46658$ <sup>1)</sup>.  
 Sdp. 140°,  $d_{15} 0,8698$ ,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D19,2} 1,46960$ <sup>2)</sup>.

Durch Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure nach dem Verfahren von Bertram geht der Kohlenwasserstoff in einen bicyclischen gesättigten Alkohol, das Santenol (*r*-Norborneol, Sdp. 195 bis 196°; Smp. 97 bis 98°) über. Durch Salzsäureabspaltung aus dem durch Chlorierung des Norborneols dargestellten Norbornylchlorid bzw. Norisobornylchlorid erhielt Semmler<sup>3)</sup> Norcamphen, das sich als identisch mit Santen erwies.

Charakteristische Derivate sind das Nitrosochlorid, Smp. 109 bis 110°, das Chlorhydrat, Smp. 80 bis 81°, das Tribromid, Smp. 62 bis 63°, und das Nitrosit, Smp. 124 bis 125°. Zum Nachweis wird von Semmler das Tribromid vorgeschlagen, das jedoch nach Aschans Beobachtungen bei der Darstellung aus Santenen verschiedener Herkunft wechselnde Schmelzpunkte aufweisen soll. Das Nitrosit hält Aschan zum Nachweis für besser geeignet. Als weiteres Derivat zur Identifizierung führen Semmler und Bartelt<sup>4)</sup> das Santenglykol (Smp. 197°; Sdp. 135° bei 10 mm) an, das durch vorsichtige Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung erhalten wird.

 **$\alpha$ -Pinen.**

<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 40 (1907), 4595.

<sup>2)</sup> Aschan, Berl. Berichte 40 (1907), 4920.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 128.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 866.

$\alpha$ -Pinen ist außerordentlich verbreitet und kommt sowohl inaktiv wie in den beiden optisch aktiven Formen vor. Während Blütenöle arm an Pinen sind, ist es in Blätter-, Rinden- und Holzölen häufiger zu finden. Es bildet den Hauptbestandteil der unter dem Namen „Terpentinöle“ im Handel vorkommenden Destillate aus dem Harzsaft verschiedener *Pinus*-Arten. Das französische und spanische Terpentinöl enthält in der Hauptmenge 1- $\alpha$ -Pinen, das amerikanische und griechische vorwiegend die rechtsdrehende Modifikation, obgleich auch amerikanische Terpentinöle bekannt sind, die links drehen oder beinahe inaktiv sind.

Der Kohlenwasserstoff d- $\alpha$ -Pinen (das Australen Berthelots) kommt vor, außer im amerikanischen und griechischen Terpentinöl, im birmesischen Terpentinöl, im Terpentinöl von *Pinus silvestris*, im deutschen, polnischen und schwedischen Kienöl, Lärchennadelöl, deutschen und schwedischen Kiefer-nadelöl, Zirbelkiefernadelöl, Öl aus den Nadeln von *Juniperus phoenicea* und *Callitris glauca*, Sandarakharzöl, Öl aus den Nadeln von *Sequoia gigantea*, Cypressenöl, Öl aus Blättern und Zweigen von *Thuja plicata*, Öl von *Alpinia malaccensis*, Galgantöl, Sternanisöl, Ylang-Ylangöl, Muskatnußöl, Campheröl, Apopinöl, Perseaöl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Chiosterpentinöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Öl von *Melaleuca uncinata*, *M. nodosa*, Niaouliöl, Öl von *Leptospermum Liversidgei*, *Eucalyptus botryoides*, *E. dextropinea*, Ajowanöl, Corianderöl, Möhrenöl, Cuminöl, Asantöl, Galbanumöl, Fenchelöl, Wasserfenchelöl (?), Rosmarinöl und Réunion-Basilicumöl.

1- $\alpha$ -Pinen (Terebenten Berthelots) ist enthalten im französischen Terpentinöl, im Terpentinöl der Rottanne, im Canada-balsamöl von *Abies balsamea* und *A. amabilis*, Oregonbalsamöl von *Pseudotsuga mucronata*, im Nadelöl von *Pinus Strobus*, Fichten-nadelöl, Seestrandkieferknospenöl, Latschenkiefernadelöl, englischen Kiefernadelöl, Hemlocktannennadelöl, Edeltannennadel- und -zapfenöl, im Nadelöl von *Abies canadensis*, *Picea nigra* und *P. alba*, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Cubebenöl (?), Haselwurzöl, Öl von *Asarum arifolium*, Ceylonzimtöl, Weiß-zimtöl, Öl von *Umbellularia californica*, Réunion Geraniumöl, Petit-grainöl, Citronenöl, Neroliöl, Rautenöl, Weihrauchöl, Dacryodes-harzöl, Cajeputöl, Öl von *Eucalyptus carnea*, *E. laevopinea*,

*E. Wilkinsoniana*, Petersiliensamenöl, Lavendelöl, Majoranöl, amerikanischen Poleiöl, Krauseminzöl (?), französischen Pfefferminzöl, Baldrianöl und Kessowurzelöl.

*i- $\alpha$ -Pinen* findet sich im Zittwersamenöl, Corianderöl, Citronenöl, Cuminöl und amerikanischen Pfefferminzöl.

*$\alpha$ -Pinen* ist häufig nachgewiesen worden, ohne daß Angaben über die Drehungsrichtung gemacht sind. So im venezianischen Terpentinsel, finnländischen Kienöl, Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Larix americana*, Thujaöl, Wacholderbeeröl, Harzöl von *Callitris verrucosa*, Maticoöl, Pileaöl, canadischen Schlangenzurzelöl, Boldoblätteröl, Zimtwurzelöl, Pichurimbohnenöl (?), Sassafrasöl, Campherblätteröl, Lorbeerblätteröl, Massoyrindenöl, japanischen Pfefferöl (?), Pileaöl, Bergamottöl, Citronenöl, in einigen Elemiölen, Myrrhenöl, Schinusbeerenöl, im Öl von *Eucalyptus acmenoides*, *affinis*, *aggregata*, *albans*, *amygdalina*, *angophoroides*, *apiculata*, *Baeuerleni*, *bicolor*, *Bosistoana*, *Bridgesiana*, *Cambagei*, *camphora*, *capitellata*, *cinerea*, *cneorifolia*, *conica*, *cordata*, *corymbosa*, *crebra*, *dealbata*, *dives*, *dumosa*, *eugenoides*, *eximia*, *fastigiata*, *Fletcheri*, *fraxinoides*, *Globulus*, *goniocalyx*, *gracilis*, *hemilampra*, *hemiphloia*, *intermedia*, *intertexta*, *lactea*, *longifolia*, *Luehmanniana*, *Macarthuri*, *macrorrhyncha*, *maculata*, *maculosa*, *Maideni*, *melanophloia*, *melliodora*, *microcorys*, *microtheca*, *Morrisii*, *nova-anglica*, *odorata*, *oleosa*, *ovalifolia*, *o. var. lanceolata*, *paniculata*, *pendula*, *pilularis*, *polyanthema*, *polybractea*, *populifolia*, *propinqua*, *pulverulenta*, *punctata*, *p. var. didyma*, *quadrangulata*, *radiata*, *resinifera*, *Risdoni*, *robusta*, *Rossi*, *rostrata*, *r. var. borealis*, *rubida*, *saligna*, *siderophloia*, *sideroxylon*, *s. var. pallens*, *Smithii*, *squamosa*, *stricta*, *Stuartiana*, *tereticornis*, *tessellaris*, *trachyphloia*, *umbra*, *viminalis*, *viridis* und *Woolfsiana*, im französischen Petersilienöl, Rosmarinöl, Salbeiöl, Öl von *Thymus capitatus*, *Satureja Thymbra*, Spiköl, Golddrutenöl und Öl von *Helichrysum Stoechas* (?).

Da stark drehendes  *$\alpha$ -Pinen* wenig oder kein Nitrosochlorid liefert, so muß aus der Bildung dieses Körpers eigentlich auf das Vorhandensein von *i-Pinen* geschlossen werden. In der obigen Aufstellung über das Vorkommen von *d-* und *l-Pinen* wäre also, da in den meisten Fällen der Pinennachweis durch das Nitrosochlorid in einer mehr oder weniger stark drehenden Fraktion

geführt wurde, die Anwesenheit von *i*-Pinen anzunehmen und der endgültige Beweis für die optisch aktiven Pinene erst noch durch die Darstellung der aktiven Pinonsäuren zu erbringen. Hieraus geht hervor, wie wünschenswert es ist, die früheren Untersuchungen, unter Berücksichtigung der neueren für Pinen ausgearbeiteten Nachweismethoden, zu wiederholen. (Vgl. S. 313).

$\alpha$ -Pinen ist eines der wenigen Terpene, die in verhältnismäßig reinem Zustande gewonnen werden können; man erhält es durch Umsetzung des festen Pinennitroschlorids mit Anilin in alkoholischer Lösung<sup>1)</sup>. Ein derartig gewonnenes  $\alpha$ -Pinen, das immer optisch inaktiv ist, zeigt folgende Eigenschaften:

SDp. 155 bis 156<sup>0</sup>,  $d_{20}^0$  0,858,  $n_{D21}^0$  1,46553<sup>2)</sup>.

An einem aus dem Nitroschlorid regenerierten  $\alpha$ -Pinen wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

SDp. 154,5 bis 155<sup>0</sup>,  $d_{15}^0$  0,8634,  $\alpha_D \pm 0$ ,  $n_{D20}^0$  1,46644.

Ebenfalls in inaktiver Form wurde es durch Zersetzung des Pinocamphylxanthogensäureesters erhalten<sup>3)</sup>. Gildemeister und Köhler<sup>4)</sup> erhielten bei der Zersetzung des *d*-Pinocamphylxanthogensäureesters aktives *d*- $\alpha$ -Pinen, das aber mit einem anderen Terpen verunreinigt war.

Durch Einhalten besonderer Versuchsbedingungen ist es Wallach<sup>5)</sup> gelungen, *l*- $\alpha$ -Pinen aus Nopinolelessigsäure darzustellen.

In den meisten pinenhaltigen Ölen dürften Gemische von *d*- und *l*-Pinen enthalten sein. Die Drehungsrichtung der Pinenfraktionen würde dann vom Überwiegen der einen oder anderen Modifikation abhängen. Zur Darstellung der optisch aktiven Modifikationen des  $\alpha$ -Pinsens geht man daher zweckmäßig von Pinenfraktionen mit hoher Drehung aus, wobei jedoch zu beachten ist, daß die hohe Drehung eventuell durch Camphen bedingt sein kann. Man reinigt die unter 160<sup>0</sup> siedenden Anteile

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 252 (1889), 132; 258 (1890), 343.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 258 (1890), 344.

<sup>3)</sup> Tschugaeff, Journ. russ. phys. chem. Ges. 39 (1908), 1324; Chem. Zentralbl. 1908, I. 1179.

<sup>4)</sup> Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 436.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 368 (1909), 1.

durch fraktionierte Destillation über Natrium, bis die erhaltenen Kohlenwasserstoffe im Siedepunkt und den übrigen Eigenschaften mit *i*- $\alpha$ -Pinen übereinstimmen. Die höchsten bisher beobachteten Drehungen sind:

für *d*- $\alpha$ -Pinen aus griechischem Terpentinöl:

$[\alpha]_D + 48,4^\circ$  (Sdp. 155 bis 156°;  $d_{25^\circ}$  0,8542;  $n_{D25^\circ}$  1,4634)<sup>1)</sup>,

$[\alpha]_D + 46,73^\circ$  (Sdp. 156° bei 760 mm;  $d_{15^\circ}$  0,8642;  $n_{D20^\circ}$  1,46565)<sup>2)</sup>,

für *l*- $\alpha$ -Pinen aus dem Öl von *Eucalyptus laevopinea*:

$[\alpha]_{D19^\circ} - 48,63^\circ$  (Sdp. 157°;  $d_{16^\circ}$  0,8626)<sup>3)</sup>.

$\alpha$ -Pinen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die, wie alle Terpene, bei längerem Stehen unter Autoxydation Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und teilweise verharzt. Es wird leicht in andere Terpene umgewandelt; so geht es durch erhöhte Temperatur (250 bis 270°) oder durch feuchte Salzsäure in Dipenten oder dessen Dichlorhydrat, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinolen und Terpinen, wahrscheinlich über die Zwischenstufe des Dipentens, über. Durch Einwirkung von trocknen Halogenwasserstoffsäuren verwandelt sich  $\alpha$ -Pinen in Derivate des Camphers, welche Reaktion für die synthetische Darstellung dieses Körpers von großer Bedeutung geworden ist.

Bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff bildet sich aus Pinen Pinolhydrat (Sobrerol)  $C_{10}H_{18}O_2$ , das sich manchmal aus alten Terpentinölen in Kristallen abscheidet. Die aktiven Formen des Pinolhydrats schmelzen bei 150°, die inaktiven bei 130,5 bis 131°. Beim Kochen mit Säuren entsteht aus ihm das charakteristisch riechende Oxyd Pinol,  $C_{10}H_{16}O$ . In Berührung mit verdünnten Mineralsäuren geht Pinen in Terpinhydrat  $C_{10}H_{18}(OH)_2 \cdot H_2O$  (Smp. 116 bis 117°) über, wobei sich als primäres Produkt Terpeneol bildet, das auch aus Pinen bei der Hydratation mit Schwefelsäure und Eisessig entsteht.

Beim Schütteln mit 3- bis 5-prozentiger Schwefelsäure wird Pinen nur langsam angegriffen<sup>4)</sup>. Eine geeignete Methode zur

<sup>1)</sup> Vèzes, Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 932.

<sup>2)</sup> Gildemeister und Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 434; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 126.

<sup>3)</sup> Smith, Journ. and. Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales 32 (1898), 195; Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 22.

<sup>4)</sup> Wallach, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908, Sitzung vom 8. Februar, S. 20.

Hydratation des Pinens besteht, wie Barbier und Grignard mitteilen<sup>1)</sup>, in der Einwirkung einer 50-prozentigen wäßrigen Lösung von Benzolmonosulfosäure auf in Eisessig und Acetanhydrid gelöstes Pinen.

Oxydationsmittel wirken verschieden auf Pinen ein; während bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure die Reaktion mitunter so heftig verläuft, daß Entzündung eintritt, gibt verdünnte Salpetersäure, ebenso wie Chromsäuregemisch, über Pinolhydrat oder Pinol hinweg neben niederen Fettsäuren und anderen Produkten schließlich Terephthalsäure,  $C_8H_6O_4$ , Terebinsäure,  $C_7H_{10}O_4$ , und Terpenylsäure,  $C_8H_{12}O_4$ . Wesentlich andere Ergebnisse liefert Kaliumpermanganat; ganz verdünnte Permanganatlösung veranlaßt, wie die Untersuchungen von Wagner<sup>2)</sup> gezeigt haben, die Bildung vornehmlich neutraler Oxydationsprodukte. Bei Anwendung konzentrierter Lösung entsteht, neben anderen Produkten, eine einbasische Ketonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$ , die Pinonsäure<sup>3)</sup>, die einerseits schließlich ebenfalls Terebinsäure, andererseits auch dieselben Abbauprodukte liefert, die bei der Oxydation von Abkömmlingen des Camphers auftreten.

Je nach der optischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials entsteht die Pinonsäure in aktiver ( $[\alpha]_D$  in Chloroformlösung + oder  $-88$  bis  $90^\circ$ ) oder inaktiver Form. Die inaktive Form hat den Schmelzpunkt  $103$  bis  $105^\circ$ ; das Oxim schmilzt bei  $150^\circ$ ; von den aktiven Formen schmelzen die Säuren bei  $69,5$  bis  $70,5^\circ$ , die Oxime bei  $129^\circ$  und die Semicarbazone bei  $203$  bis  $204^\circ$ . Bei der Umlagerung mit Schwefelsäure entsteht Methoäthylheptanonolid, dessen aktive Formen bei  $46$  bis  $47^\circ$  schmelzen, während die inaktive den Schmelzpunkt  $63$  bis  $64^\circ$  zeigt.

Diese Verbindungen eignen sich zur Charakterisierung der verschiedenen Modifikationen des  $\alpha$ -Pinens. Bei der Einwirkung von Ozon auf Pinen entstehen Ozonide, die bei der Spaltung mit Wasser Pinonsäure geben<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 145 (1907), 1425; Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 139; 5 (1909), 512, 519.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 27 (1894), 2270; 29 (1896), 881.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 1345; 29 (1896); 529, 3027; Baeyer, Berl. Berichte 29 (1896), 22, 326, 1907, 1923, 2775; Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 426.

<sup>4)</sup> Harries und Neresheimer, Berl. Berichte 41 (1908), 38.

$\alpha$ -Pinen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer durch Addition lösbaren Doppelbindung und kann leicht in Derivate des Camphers übergeführt werden. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in völlig trocknes und abgekühltes Pinen entstehen z. B. Halogenide des Borneols, von denen das Chlorid (das sogenannte „Pinenchlorhydrat“),  $C_{10}H_{16}HCl$ , seines campherartigen Geruchs wegen „künstlicher Campher“ genannt, bei 125 bis 127°, das Bromid,  $C_{10}H_{16}HBr$ , bei 90° schmilzt, die beide durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in Camphen übergehen. Das wahre Pinenmonochlorhydrat hat Wallach durch Umsetzung des Homonopinols mit Phosphorpentachlorid erhalten. Läßt man Brom in trocknen Lösungsmitteln auf Pinen einwirken, so wird ein Molekül Brom unter Entfärbung glatt aufgenommen; bei weiterem Zusatze erfolgt die Aufnahme nur noch sehr langsam, und gleichzeitig tritt Bromwasserstoffentwicklung ein. Aus dem durch Addition eines Moleküls Brom an Pinen entstehenden Reaktionsprodukte läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf ein bei 169 bis 170° schmelzendes Dibromid gewinnen<sup>1)</sup>, das in besserer Ausbeute bei der Behandlung von Pinen mit unterbromiger Säure entsteht und wahrscheinlich auch ein Campherderivat ist<sup>2)</sup>. Beim Abspalten von Bromwasserstoff mittels Anilin geht das Dibromid in Cymol über, während es beim Behandeln mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung ein neues Terpen vom Smp. 65 bis 66°, das Tricyclen, liefert<sup>3)</sup>.

Der Nachweis für die Anwesenheit des  $\alpha$ -Pinens in einem Öle läßt sich durch das Nitrosochlorid und die Oxydationsprodukte erbringen. Vorausgesetzt, daß das Pinen keine hohe Drehung zeigt, läßt es sich am besten nachweisen durch das Nitrosochlorid, sowie durch die durch Umsetzung mit Basen daraus darstellbaren Nitrolamine. Für die Darstellung des Nitrosochlorids hat Wallach<sup>4)</sup> folgende Vorschrift gegeben: Ein Gemenge von je 50 g Terpentinöl (gleichgiltig ob rechts- oder linksdrehend),

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 264 (1891), 8.

<sup>2)</sup> Wagner u. Ginzberg, Berl. Berichte 29 (1896), 890.

<sup>3)</sup> Godlewsky u. Wagner, Chem. Ztg. 21 (1897), 98.

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen 245 (1888), 251; 253 (1889), 251.

Eisessig und Äthylnitrit<sup>1)</sup> (bequemer ist die Anwendung von Amylnitrit<sup>2)</sup>) wird durch Kältemischung gut abgekühlt und in dasselbe nach und nach 15 ccm rohe (33-prozent.) Salzsäure eingetragen. Das Nitrosochlorid scheidet sich bald kristallinisch ab und wird ziemlich rein erhalten, wenn es mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen wird; aus dem Filtrat scheidet sich bei längerem Stehen in der Kälte noch etwas Nitrosochlorid aus. Vorteilhaft in Bezug auf die Ausbeute ist es, mit geringen Mengen zu arbeiten, da sich nur dann die für einen günstigen Verlauf der Reaktion notwendige niedrige Temperatur innehalten läßt; als Nebenprodukt bildet sich in großer Menge Pinol,  $C_{10}H_{16}O$ .

Das Nitrosochlorid bildet weiße Blättchen, die sich ziemlich leicht in Chloroform lösen und aus dieser Lösung durch Methanol abgeschieden werden können. Der Schmelzpunkt der umkristallisierten Verbindung, die ebenso wie die daraus erhaltenen Derivate optisch inaktiv ist, liegt bei  $103^{\circ}$ , doch sind auch höhere Schmelzpunkte (bis zu  $115^{\circ}$ ) gefunden worden. Nach Beobachtungen Baeyers<sup>3)</sup> ist das Pinennitrosochlorid eine Bisnitrosoverbindung  $(C_{10}H_{10}Cl)_2N_2O_2$ , die in ätherischer Lösung durch Salzsäure in Hydrochlorcarvoxim umgelagert wird<sup>4)</sup>; durch Abspaltung von Salzsäure mit alkoholischem Kali geht es in das als Oximidoverbindung erkannte<sup>5)</sup> Nitrosopinen (Smp.  $132^{\circ}$ )<sup>6)</sup> über, während aromatische Basen, wie Anilin und Toluidin, unter Bildung von Amidoazoverbindungen inaktives Pinen liefern. Anders verhält sich das Nitrosochlorid gegen Basen der Fettreihe und solche, die deren Charakter besitzen, wie z. B. Benzylamin und Piperidin; mit primären Basen sowie mit Piperidin

<sup>1)</sup> Man erhält dieses durch Zuließenlassen einer Mischung aus 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 1,5 l Wasser und 100 g Alkohol zu einer mit 100 g Alkohol versetzten Auflösung von 250 g Natriumnitrit in 1 l Wasser; das sofort bei der Reaktion sich bildende Äthylnitrit muß in gut gekühlten Vorlagen verdichtet werden.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 54.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 648.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 12.

<sup>5)</sup> Urban u. Kremers, Americ. chem. Journ. 16 (1894), 404; Baeyer, Berl. Berichte 28 (1895), 646; Mead u. Kremers, Americ. chem. Journ. 17 (1895), 607.

<sup>6)</sup> Wallach u. Lorentz, Liebigs Annalen 268 (1891), 198.

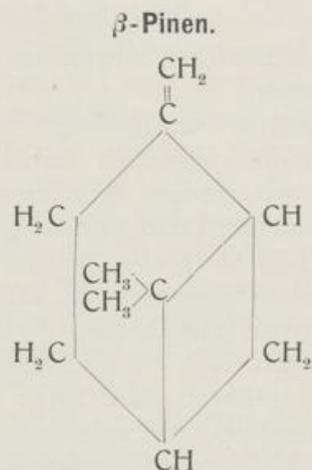
erfolgt Umsetzung zu Nitrolaminen, die sekundären Basen, wie Diäthylamin, hingegen bewirken Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Nitrosopinen.

Da die Nitrosochloride verschiedener Terpene sehr ähnliche Schmelzpunkte haben und außerdem ziemlich leicht zersetzlich sind, so eignen sie sich weniger zur Charakterisierung als die durch Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit ausgezeichneten Nitrolamine; diese sind in großer Anzahl dargestellt worden, jedoch benützt man vorzugsweise die durch Umsetzung mit Benzylamin oder Piperidin entstehenden Verbindungen. Zu ihrer Darstellung<sup>1)</sup> setzt man das Nitrosochlorid mit einem Überschuß der in Alkohol gelösten Base durch Erwärmen auf dem Wasserbade um und scheidet das entstandene Nitrolamin durch Zusatz von Wasser aus; der Schmelzpunkt des Pinennitrolpiperidins liegt bei 118 bis 119°, der des Nitrolbenzylamins bei 122 bis 123°.

Zu bemerken ist, daß, wie bereits mitgeteilt ist, die Ausbeute an Nitrosochlorid umso geringer wird, je stärker das optische Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials ist<sup>2)</sup>. Wenn sehr stark drehende Pinenfractionen vorliegen, bedient man sich zum Nachweis daher vorteilhafter der oben erwähnten Pinonsäure. 100 g Pinen werden mit 233 g Kaliumpermanganat und 3 l Wasser unter Eiskühlung geschüttelt. Aus der Oxydationslauge erhält man dann, nach Entfernung des nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffs und der entstandenen neutralen Produkte durch Ausschütteln mit Äther, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Pinonsäure. Zum Nachweis von Pinen überhaupt genügt schon die Charakterisierung der Säure durch Darstellung des Semicarbazons (Smp. 204°). Will man dagegen aktives Pinen neben inaktivem feststellen, so ist es nötig, die Säure in reiner Form zu isolieren, was durch Fraktionierung im Vakuum (Sdp. 168° bei 12 mm Druck) in den meisten Fällen gelingt. Die Darstellung der bereits beschriebenen Derivate der Säuren und die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens vervollständigen den Nachweis.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 253; 252 (1889), 130.

<sup>2)</sup> Tilden, Journ. chem. Soc. N. S. 15 (1877), 554; 85 (1904), 759; Kramers, Pharm. Rundsch. (Neuyork) 13 (1895), 135. Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 433.



$\beta$ -Pinen (Nopinen) kommt neben  $\alpha$ -Pinen in den Terpentinölen vor, außerdem auch im Kienöl, sibirischen Fichtennadelöl, Citronenöl<sup>1)</sup>, Corianderöl<sup>2)</sup>, Cuminöl<sup>3)</sup>, Ysopöl<sup>4)</sup> und Muskatnußöl; es wird voraussichtlich noch in einer ganzen Reihe von ätherischen Ölen gefunden werden. Auf synthetischem Wege ist es von Wallach<sup>5)</sup> dargestellt worden. Er ging von Nopinon aus, das er mit Bromessigester zu Nopinolessigester kondensierte, der durch Behandlung mit Acetanhydrid  $\beta$ -Pinen liefert.

Als Eigenschaften wurden ermittelt:

Sdp. 164 bis 166<sup>o</sup>,  $d_{15^{\circ}}$  0,8650,  $\alpha_D$  — 19<sup>o</sup> 29' (aus Ysopöl),  $n_{D20^{\circ}}$  1,47548<sup>6)</sup>.

Wallach<sup>7)</sup> bestimmte an zwei, zu verschiedenen Malen dargestellten, synthetischen Produkten: Sdp. 163 bis 164<sup>o</sup>,  $d_{22^{\circ}}$  0,8675,  $\alpha_D$  — 22<sup>o</sup> 5',  $n_{D22^{\circ}}$  1,4749.

Sdp. 162 bis 163<sup>o</sup>,  $d_{22^{\circ}}$  0,8660,  $\alpha_D$  — 22<sup>o</sup> 20',  $n_{D22^{\circ}}$  1,4724<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 442.

<sup>2)</sup> Walbaum u. Müller, ibidem 657; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 32.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 35.

<sup>4)</sup> Gildemeister u. Köhler, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, 417; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 119.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 363 (1908), 1.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 119.

<sup>7)</sup> Liebigs Annalen 363 (1908), 10.

Bei der Hydratation mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht aus  $\beta$ -Pinen in der Hauptsache Terpinen<sup>1)</sup>.

$\beta$ -Pinen liefert kein Nitroschlorid. Mit Chlorwasserstoff erhält man aus  $\beta$ -Pinen ein Gemenge von Dipentendichlorhydrat und Bornylchlorid. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Nitroso- $\beta$ -Pinen, das bei der Reduktion in Amidoterebenten übergeht. Dieses gibt bei der Behandlung mit salpetriger Säure einen Alkohol, der bei der Oxydation mit Chromsäure Tetrahydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons, 201 bis 203°) und Cuminsäure (Smp. 115°) liefert<sup>2)</sup>. Von  $\alpha$ -Pinen ist es besonders leicht durch die Oxydationsprodukte zu unterscheiden. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht, neben einem bei 76 bis 78° schmelzenden Glykol, als wichtigstes Produkt die durch ihr schwerlösliches Natriumsalz leicht zu isolierende, bei 126 bis 127° schmelzende Nopinsäure. Um  $\beta$ -Pinen nachzuweisen, oxydiert man am besten die zwischen 160 und 170° siedende Fraktion nach der von Wallach<sup>3)</sup> für die Darstellung des nopinsauren Natriums angegebenen Vorschrift. Je 300 g Pinen werden mit einer Auflösung von 700 g Kaliumpermanganat in 9 l Wasser unter Zusatz von 150 g Natriumhydroxyd auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei erheblich und die Oxydation ist in etwa 20 Minuten beendet, während ohne Zusatz von Alkali etwa 12 Stunden erforderlich sind, bis das Permanganat verbraucht ist. Nun wird nicht angegriffener Kohlenwasserstoff im Dampfströme abgeblasen, vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationsflüssigkeit unter Einleiten von Kohlensäure auf etwa 3 l eingedampft. Nach dem Erkalten kristallisiert nopinsaures Natrium aus, das abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Die freie Nopinsäure aus 1- $\beta$ -Pinen hat folgende Eigenschaften: Smp. 126°,  $d_{17}^{20}$  0,781,  $[\alpha]_D^{20}$  -15,64° (in äther. Lösung).

Zur weiteren Charakterisierung kann die Nopinsäure durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Permanganat in schwefelsaurer Lösung in Nopinon übergeführt werden, ein Keton, das zu verschiedenen interessanten Synthesen von Terpenen und

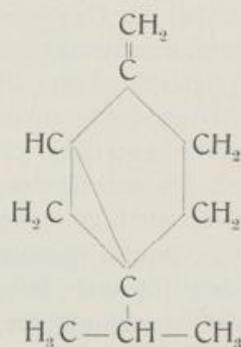
<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 363 (1908), 1.

<sup>2)</sup> Pesci und Bettelli, Gazz. chim. ital. 16 (1886), 337; Wallach, Liebigs Annalen 346 (1906), 246.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 228.

Terpenabkömmlingen gedient hat. Von den Derivaten dieses Ketons sind zu erwähnen: das Semicarbazon vom Smp. 188°, die Benzylidenverbindung vom Smp. 106 bis 107° und die durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung des Ketons entstehende Verbindung  $C_{18}H_{20}OCl_3$  vom Smp. 148°.

#### Sabinen.



Dieser dem  $\beta$ -Pinen in mancher Hinsicht ähnliche Kohlenwasserstoff ist bis jetzt im Sadebaumöl, Ceylon-Cardamomenöl, Majoranöl und Pileaöl aufgefunden worden. Als Konstanten sind angegeben:

Sdp. 162 bis 166°,  $d_{20}^0$  0,840,  $\alpha_D + 63^\circ$ ,  $n_D$  1,466.<sup>1)</sup>

Sdp. 163 bis 165°,  $d_{20}^0$  0,842,  $\alpha_D + 67,5^\circ$ ,  $n_D$  1,4678.<sup>2)</sup>

Schimmel & Co. ermittelten bei der Fraktionierung einer größeren Menge Sabinens aus Sadebaumöl folgende Eigenschaften:

20% vom Sdp. 162 bis 163°,  $d_{15}^0$  0,8481,  $\alpha_D + 59^\circ 30'$ ,

49% „ „ 163 „ 164°, „ 0,8480, „  $+ 63^\circ 50'$ ,

31% „ „ 164 „ 165°, „ 0,8482, „  $+ 68^\circ 54'$ .

Besonders hervorzuheben ist das niedrige spezifische Gewicht, durch das sich Sabinen von ähnlich siedenden Kohlenwasserstoffen unterscheidet.

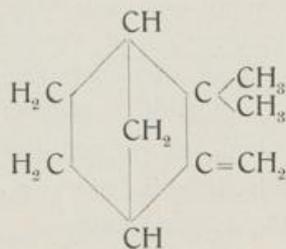
Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Sabinen in Terpinen über, mit Halogenwasserstoff entstehen die betreffenden Terpinendihalogenhydrate, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte bilden sich aus Sabinen

<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 33 (1900), 1464.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 163.

aktives Terpinenol-4 und Terpinenterpin (s. u. Terpinenol). Die Oxydation mit Permanganat verläuft analog wie beim  $\beta$ -Pinen. Das bei  $54^\circ$  schmelzende und unter 15 mm Druck bei 148 bis  $150^\circ$  siedende Sabinenglykol hat Semmler zum Nachweis von Sabinen benutzt. Einfacher und sicherer ist jedoch der von Wallach empfohlene Nachweis mittels des bei der Oxydation bei Gegenwart von freiem Natriumhydroxyd entstehenden schwerlöslichen sabinensauren Natriums<sup>1)</sup>. Die freie Sabinensäure schmilzt bei  $57^\circ$ . Genau wie Nopinsäure läßt sie sich zu einem Keton  $C_9H_{14}O$ , dem Sabinaketon, oxydieren, das ebenfalls als Ausgangsmaterial für Synthesen in der Terpenreihe Verwendung gefunden hat. Das Semicarbazon schmilzt bei 141 bis  $142^\circ$ . Mit Chlorwasserstoff entsteht aus Sabinaketon in methylalkoholischer Lösung ein Monohydrochlorid  $C_9H_{15}OCl$  mit dem Smp. 77 bis  $78^\circ$ , während in Eisessiglösung eine Verbindung  $C_{18}H_{29}OCl_3$  vom Smp.  $124^\circ$  erhalten wird. Natriumhypobromit oxydiert das Sabinaketon zu Thujadicarbonsäure, deren Schmelzpunkt bei 142 bis  $143^\circ$  liegt.

#### Camphen.



Camphen ist der einzige im festen Zustande in der Natur vorkommende Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ ; trotzdem ist es nur selten gelungen, ihn aus einem ätherischen Öl als kristallisierten Körper abzuscheiden. In dieser Form ist l-Camphen aus dem sibirischen Fichtennadelöl isoliert worden; auch aus dem Vorlauf des Ceylon-Citronellöls konnten Schimmel & Co. festes Camphen gewinnen. Der Kohlenwasserstoff findet sich im Pflanzenreich in beiden optisch aktiven Modifikationen:

Als d-Camphen (Austracamphen Berthelots) im Cypressenöl, sibirischen Fichtennadelöl, Ingweröl, Muskatnußöl, Campheröl,

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 359 (1908), 266.

Citronen- und Apfelsinen-Petitgrainöl, süßen Orangenblütenöl, Öl von *Eucalyptus Globulus* und Spiköl;

Als 1-Camphen (Terecamphen Berthelots)<sup>1)</sup> im Öl der Zweige von *Juniperus phoenicea*, Citronenöl, Neroliöl (?), Baldrianöl, Kessoöl, Öl von *Artemisia Herba-alba* und von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*.

Außerdem wurde Camphen gefunden im Wacholderbeeröl, Öl der Douglasfichte, Citronellöl, japanischen Zimtöl, Bergamottöl, Rosmarinöl und Fenchelöl.

Künstlich erhält man Camphen auf verschiedene Weise, hauptsächlich durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Bornylchlorid oder -bromid (aus Pinen oder Borneol); am bequemsten bereitet man es aus Isoborneol durch Wasserentziehung mit Zinkchlorid, doch erhält man auf diesen Wegen auch meist Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe.

Camphen stellt eine weiße, krümelig-kristallinische, schwach campherartig riechende Masse dar, die zur Sublimation neigt, sonst aber gegen Luft und Licht bedeutend beständiger ist als die übrigen Terpene. Da es in festem Zustande erhalten wird und durch Lösen in Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser von flüssigen Beimengungen befreit werden kann, so ist es eins der wenigen Terpene, die in ziemlicher Reinheit darstellbar sind. Als Konstanten werden folgende angegeben:

für Camphen aus Borneol-Bornylchlorid:

Smp. 48 bis 49°, Sdp. 160 bis 161<sup>0,2)</sup>;  $d_{48^{\circ}}$  0,850,  $n_{C_{48}^{\circ}}$  1,4555<sup>3)</sup>;

Smp. 53,5 bis 54°,  $d_{\frac{53,5^{\circ}}{4^{\circ}}}$  0,83808,  $n_{D_{58,6^{\circ}}}$  1,45314<sup>4)</sup>;

für Camphen aus Pinen-Bornylchlorid:

Smp. 51 bis 52°, Sdp. 158,5 bis 159,5°,  $d_{\frac{54^{\circ}}{4^{\circ}}}$  0,84224,  $n_{D_{54^{\circ}}}$  1,45514<sup>5)</sup>;

für Camphen aus Isoborneol:

Smp. 50°, Sdp. 159 bis 160<sup>0,6)</sup>, 56° bei 15 mm.

<sup>1)</sup> Als Terecamphen wird mitunter auch jedes aus Pinenchlorhydrat dargestellte Camphen bezeichnet.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 234.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 210.

<sup>4)</sup> Brühl, Berl. Berichte 25 (1892), 164.

<sup>5)</sup> Brühl, Berl. Berichte 25 (1892), 162.

<sup>6)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8.

Dem dürften bei 20° etwa die Werte  $d$  0,870 und  $n_D$  1,470 entsprechen.

Das Drehungsvermögen des künstlich aus Pinen- oder Borneol-Bornylchlorid dargestellten Kohlenwasserstoffs schwankt je nach dem Drehungsvermögen des Ausgangsmaterials und nach der Höhe und Dauer der bei der Umsetzung angewendeten Temperatur; so erhielten Bouchardat und Lafont<sup>1)</sup> bei der Umsetzung von 1-Pinen-Bornylchlorid ( $[\alpha]_D - 28^\circ 30'$ ) mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung bei 150 bis 170° Kohlenwasserstoffe, deren Rotationsvermögen  $[\alpha]_D$  zwischen  $-80^\circ 37'$  und  $-30^\circ 30'$  lag.

Für ein aus Borneol-Bornylchlorid gewonnenes d-Camphen beobachtete Kachler<sup>2)</sup>  $[\alpha]_{D85^\circ} + 20^\circ$  (100,3 mm).

Camphen lagert sich nicht so leicht in Isomere um wie andere Terpene; zwar wird es auch durch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur oder durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln wie Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder konzentrierter Schwefelsäure verändert, es entstehen aber dabei Zersetzungsprodukte, welche nicht der Formel  $C_{10}H_{16}$  entsprechen.

Als Terpen mit einer Doppelbindung liefert Camphen Additionsprodukte, sowohl mit Halogenen (Smp. des Dibromids, 91 bis 91,5°) als auch mit Halogenwasserstoffen, dagegen nicht mit Nitrosylchlorid; jedoch sind einige teils direkt, teils auf Umwegen gewonnene Verbindungen des Camphens mit Oxyden des Stickstoffs bekannt. Über die Beziehungen zwischen Pinenhydrochlorid, Camphenhydrochlorid und den entsprechenden Verbindungen des Borneols oder Isoborneols liegen ausgedehnte Untersuchungen vor.

Camphenchlorhydrat wird erhalten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Camphens. Es schmilzt bei etwa 155°; die Literaturangaben<sup>3)</sup> stimmen aber nicht miteinander überein, es werden Schmelzpunkte von 142 bis 164° angegeben.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 104 (1887), 694; Bull. Soc. chim. II. 47 (1887), 439.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 197 (1879), 97.

<sup>3)</sup> Kachler u. Spitzer, Liebigs Annalen 200 (1880), 343; Jünger u. Klages, Berl. Berichte 29 (1896), 545; Reychler, ibidem 32 (1899), 2302; Kondakow, Journ. f. prakt. Chem. II. 65 (1902), 201.

Oxydationsmittel, wie Permanganat, Salpetersäure, Chromsäuregemisch und Ozon wirken nicht in gleicher Weise auf den Kohlenwasserstoff ein. Aus dem Verlauf der Oxydation mit Permanganat scheint hervorzugehen, daß das künstliche Camphen nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von wenigstens drei verschiedenen Kohlenwasserstoffen besteht. So resultierten bei der Oxydation eines aus Isoborneol dargestellten Camphens mit Permanganat drei verschiedene Produkte: Camphenglykol,  $C_{10}H_{16}(OH)_2$ , Smp.  $200^{\circ}$ , Camphencamphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , Smp.  $135,5$  bis  $136^{\circ}$  und Cyclen,  $C_{10}H_{16}$ , Smp.  $68^{\circ}$ , Sdp.  $152,8^{(1)}$ . Aus dem Camphenglykol entsteht durch weitere Oxydation Camphenylsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ , (Smp.  $171$  bis  $172^{\circ}$ ), und Camphenilon,  $C_9H_{14}O$  (Smp.  $36$  bis  $38^{\circ}$ ). Aus dem natürlichen Camphen scheint eine isomere Camphencamphersäure (Smp.  $142^{\circ}$ ) zu entstehen, die mit der oben erwähnten nicht identisch ist<sup>2)</sup>. Salpetersäure oxydiert Camphen zur dreibasischen Camphoylsäure (Marsh und Gardner),  $C_{10}H_{14}O_6$  (Bredts Carboxylapocamphersäure, Smp.  $202^{\circ}$ ); daneben entstehen geringe Mengen des schon erwähnten Ketons  $C_9H_{14}O$ ; Chromsäuregemisch liefert in der Hauptsache Campher neben wenig Camphersäure und anderen Produkten. Durch Oxydation mit Ozon gelangt man zu Camphenilon.

Alle diese Derivate eignen sich aber nicht gut zur Charakterisierung des Camphens. Hat man schon ziemlich reine, stark camphenhaltige Fraktionen, so kann man den Kohlenwasserstoff in Gestalt seines Chlorhydrats abscheiden; besser aber ist Camphen durch die Überführung in Isoborneol nachzuweisen. Nur wenn neben dem Camphen Pinen in größerer Menge vorhanden ist, läßt sich der Nachweis auch auf diese Weise schlecht führen, weil das mit dem Isoborneol zugleich entstehende inaktive Terpeneol ersteres in Lösung erhält und eine Trennung des Gemisches nur unvollkommen gelingt.

Zur Umwandlung des Camphens in Isoborneol<sup>3)</sup> werden 100 T. Camphenfraktion mit 250 T. Eisessig und 10 T. 50-prozentiger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 2 bis 3

<sup>1)</sup> Moycho u. Zienkowski, Liebigs Annalen 340 (1905), 17, 40.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 366 (1907), 84.

<sup>3)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 1. — Neben Isoborneol bildet sich auch etwas Borneol. Aschan, Berl. Berichte 40 (1907), 4923.

Stunden lang auf 50 bis 60° erwärmt; das anfangs in zwei Schichten getrennte Gemisch wird schließlich homogen und nimmt schwach rötliche Färbung an. Nach beendeter Reaktion scheidet man das gebildete Acetat durch Wasser ab, wäscht es wiederholt und verseift es durch Erwärmen mit einer Auflösung von 50 g Kalihydrat in 250 g Alkohol. Nach Entfernung des Alkohols fällt das Isoborneol auf Zusatz von Wasser zum Rückstande als krümelige Masse aus, die durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt wird. Der Schmelzpunkt des Isoborneols liegt bei 212°; die Bestimmung muß jedoch, wegen der außerordentlichen Sublimationsfähigkeit des Isoborneols, im beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchen vorgenommen werden. Zur weiteren Charakterisierung des Isoborneols kann auch noch seine Bromalverbindung vom Smp. 71 bis 72° herangezogen werden.

Zu bemerken ist, daß dieses Isoborneol stets auch Borneol enthält. Die Phenylurethane beider Alkohole schmelzen bei 138 bis 139°.

Einige neuere Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß Camphen in verschiedenen Modifikationen vorkommt, die sich durch ihre Konstanten, sowie durch die Oxydationsprodukte unterscheiden, über deren Konstitution jedoch bis jetzt noch nichts Näheres bekannt ist. So isolierte Wallach<sup>1)</sup> aus einem sibirischen Fichtennadelöl ein Camphen mit folgenden Eigenschaften:

Smp. 39°, Sdp. 160 bis 161°,  $d_{40} 0,8555$ ,  $[\alpha]_D - 84,9$ ,  $n_{D40} 1,46207$ , Mol.-Refr. 43,71, ber. f.  $C_{10}H_{16}$   $f = 43,53$ .

Durch Oxydation dieses Camphens mit Permanganat entstand eine mit Camphencamphersäure isomere Säure vom Smp. 142°. Das Chlorhydrat schmolz bei 51°. Dasselbe Camphen ist auch im Citronellöl nachgewiesen worden.

Aus Bornylamin erhielt Wallach<sup>2)</sup> durch die Einwirkung von Natriumnitrit ein Camphen (Smp. 50°; Sdp. 160 bis 161°), das durch eine auffallend starke optische Aktivität ( $[\alpha]_D + 103,89$ ) ausgezeichnet war.

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 357 (1907), 79.

<sup>2)</sup> Ibidem 84.

### Fenchon.

Ein strikter Beweis dafür, daß sich Fenchon in ätherischen Ölen findet, ist bisher noch nicht erbracht worden, man hat nur aus der Bildung von Fenchylalkohol aus Terpenfraktionen, die um 160° siedeten, auf das Vorkommen von Fenchon geschlossen; so erhielten Bouchardat und Tardy<sup>1)</sup> aus einem Öl von *Eucalyptus Globulus* ein Terpen, das beim Erhitzen mit Benzoesäure Fenchylalkohol lieferte. Als dieselben Autoren französisches Terpenöl mit Schwefelsäure ( $\frac{1}{10}$  seines Gewichts) versetzten und dann das Reaktionsprodukt mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 150° erhitzten, entstand u. a. ein ziemlich lösliches Kaliumsalz, das durch Zusatz von Wasser in Kaliumbisulfat und d-Fenchylalkohol zerfiel<sup>2)</sup>. Schimmel & Co. konnten aber bei Wiederholung des Versuchs diesen Alkohol nicht finden<sup>3)</sup>. Da es jedoch nicht ausgeschlossen erscheint, daß auch Fenchon unter die natürlich vorkommenden Terpene einzureihen ist, so möge es auch hier kurz erwähnt werden.

Künstlich ist Fenchon durch Wasserentziehung aus Fenchylalkohol oder durch Salzsäureabspaltung aus Fenchylchlorid dargestellt worden<sup>4)</sup>; auch wurde es aus Nopinon, einem Abbauprodukt des  $\beta$ -Pinens, auf synthetischem Wege gewonnen<sup>5)</sup>. Durch Umsetzung von Fenchylamin mit salpetriger Säure erhielt Wallach<sup>6)</sup> in der Hauptsache ein bei 156 bis 157° siedendes Fenchon mit den Konstanten:  $d_{19^\circ}$  0,869,  $\alpha_D$ — 32°12',  $n_{D19^\circ}$  1,4724.

Die Isomerieverhältnisse sind bei diesem Kohlenwasserstoff noch viel komplizierter als bei den Camphenen, und kaum eins der erhaltenen Fenchene dürfte ein einheitlicher, reiner Kohlenwasserstoff gewesen sein. Selbst bei gleichmäßiger Darstellungsweise ergaben sich Schwankungen in den Konstanten, besonders im Drehungsvermögen. Neben semicyclischen Fenchonen scheinen auch solche mit der doppelten Bindung im Ring zu existieren,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 120 (1895), 1418.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 125 (1897), 113.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 47.

<sup>4)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 149.

<sup>5)</sup> Wallach, ibidem 357 (1907), 53; 363 (1908), 3.

<sup>6)</sup> Ibidem 362 (1908), 180.

deren Siedepunkt bedeutend tiefer liegt. Für das nur in flüssigem Zustande bekannte, im Geruch an Camphen erinnernde Terpen sind als Konstanten ermittelt:

Sdp. 154 bis 155°,  $d_{18}^{\circ}$  0,8660,  $n_{D18}^{\circ}$  1,4693.

Sdp. 155 bis 156°,  $d_{18}^{\circ}$  0,8670,  $n_{D18}^{\circ}$  1,47047<sup>1)</sup>,  $\alpha_D \pm 21^{\circ 2)}$ .

Bei wiederholten Versuchen ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden:

Sdp. 154 bis 156° (765 mm),  $d_{15}^{\circ}$  0,8660 bis 0,8665,  
 $n_{D16}^{\circ}$  1,46733 bis 1,46832.

Aus dem oben erwähnten l-Fenchen ( $[\alpha]_D - 32^{\circ}12'$ ) stellte Wallach<sup>3)</sup> ein rechtsdrehendes Dibromid dar, das bei 87 bis 88° schmolz und die spez. Drehung  $+ 42,83^{\circ}$  zeigte. Ein aus d-Fenchen erhaltenes Dibromid (das Fenchen war aus l-Fenchen aus Thujaöl dargestellt) schmolz gleichfalls bei 87 bis 88°. Ein Gemisch gleicher Teile der Bromide zeigte nach dem Umkristallisieren den Smp.  $62^{\circ 4)}$ .

Sonst gibt Fenchen aber weder mit Halogenen noch mit Halogenwasserstoffen oder Nitrosylchlorid charakteristische Additionsprodukte, die zum Nachweis herangezogen werden könnten; dagegen läßt es sich in derselben Weise, wie beim Camphen angegeben ist, mit Eisessig und Schwefelsäure zu einem Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Isofenchylalkohol (Smp. 61,5 bis 62°), hydratisieren, der mit Phenylisocyanat ein bei 106 bis 107° schmelzendes Phenylurethan liefert<sup>5)</sup>.

Aus den semicyclischen Fenchenen entstehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxyfenchensäuren, die durch schwerlösliche Natriumsalze ausgezeichnet sind.

Isufenchen. Das von Bertram und Helle<sup>6)</sup> aus Isofenchylalkohol erhaltene Isufenchen wurde von Wallach<sup>7)</sup> als D-d-Fenchen erkannt.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **300** (1898), 313.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **302** (1898), 376.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen **362** (1908), 182.

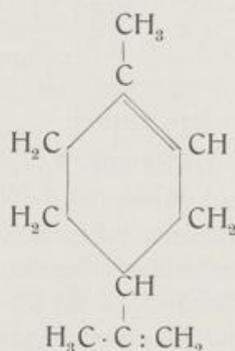
<sup>4)</sup> Ibidem 199.

<sup>5)</sup> Bertram u. Helle, Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 293; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 55; April 1900, 57.

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. **61** (1900), 303.

<sup>7)</sup> Liebigs Annalen **362** (1908), 193.

## Limonen.



Limonen ist ein sehr verbreitetes Terpen; es findet sich in den ätherischen Ölen außer in der rechts- und linksdrehenden auch in der racemischen Modifikation, die Dipenten genannt und gewöhnlich als besonderer Kohlenwasserstoff aufgeführt wird.

d-Limonen ist enthalten in den Aurantienölen, am reichlichsten im Pomeranzenschalen-, im Citronen-, Bergamott-, Mandarinenöl, italienischen und westindischen Limettöl, Neroli- und Petitgrainöl, ferner im virginischen Cedernblätteröl, im Nadelöl von *Callitris glauca*, Gingergrasöl, Campheröl, Kuromojiöl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Cedroöl, Manila-Elemiöl, Buccoblätteröl, Kümmelöl, Dillöl, macedonischen Fenchelöl, Sellerieöl, Öl von *Monarda punctata* und im Erigeronöl.

l-Limonen ist gefunden worden im Edeltannenzapfen- und nadelöl, Terpentinöl von *Pinus serotina*, finnländischen Terpentinöl (?), Öl von *Monodora Myristica*, *Eucalyptus Staigeriana*, amerikanischen Pfefferminzöl, russischen Krauseminzöl, Öl von *Bystropogon organifolius*, amerikanischen Poleiöl, Verbenaöl und Goldrutenöl.

Limonen von nicht bekannter Drehungsrichtung ist nachgewiesen worden im Rautenöl, Myrrhenöl, in einem Fagaraöl und im Öl von *Monarda fistulosa*.

Auch auf synthetischem Wege ist Limonen wiederholt dargestellt worden.

Man kann d-Limonen in ziemlicher Reinheit durch fraktionierte Destillation von Pomeranzenschalen- oder Kümmelöl, l-Limonen in gleicher Weise aus Edeltannenzapfenöl darstellen. Der sorgfältigst gereinigte Kohlenwasserstoff besitzt angenehmen citronenartigen Geruch. Die physikalischen Konstanten sind etwa folgende:

Sdp. 175 bis 176°,  $d_{15^{\circ}}$  0,850,  $n_{D20^{\circ}}$  1,475.

Für l-Limonen aus Fichtennadelöl fand Wallach:

Sdp. 175 bis 176°,  $d_{20^{\circ}}$  0,846,  $n_{D20^{\circ}}$  1,47459<sup>1)</sup>.

Das Drehungsvermögen ist sehr hoch, wechselt aber mit der Darstellung; als höchste Ablenkung für den natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoff wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. für ein im Vakuum fraktioniertes d-Limonen aus Kümmelöl  $[\alpha]_D + 123^{\circ} 40'$  beobachtet; ein von Godlewski und Roshanowitsch<sup>2)</sup> dargestelltes synthetisches Limonen zeigte  $[\alpha]_D + 125^{\circ} 36'$ . Für l-Limonen aus Fichtennadelöl hat Wallach<sup>3)</sup>  $[\alpha]_D - 105^{\circ}$  (in Alkohol- oder Chloroformlösung) angegeben; an l-Limonen aus Tannenzapfenöl wurden im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 176,5°,  $d_{15^{\circ}}$  0,8472,  $\alpha_D - 101^{\circ} 10'$ ,  $[\alpha]_D - 119,41^{\circ}$ ,  
 $n_{D20^{\circ}}$  1,47303.

Die beiden Limonene verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie geben dieselben, sich nur durch die Drehungsrichtung unterscheidenden Derivate; durch Mischen von d- und l-Limonen entsteht Dipenten, das sich auch bildet, wenn die optisch aktiven Limonene auf höhere Temperatur erhitzt oder mit Säuren behandelt werden. Säuren bewirken bei der Einwirkung in der Kälte oft Wasseranlagerung unter Bildung von Terpeneol und Terpinhydrat, warme Säuren spalten aber aus diesen Produkten beim Erwärmen wieder Wasser ab unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt Limonen in Cymol. In völlig trockenem Zustande absorbiert Limonen ein Molekül Halogenwasserstoff unter Bildung von Limonenmonochlorhydrat,

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 246 (1888), 222.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. 31 (1899), 209. Nach Chem. Zentralbl. 1899, I. 1241.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 246 (1888), 222; Wallach u. Conrady, ibidem 252 (1889), 145.

das bei der Behandlung mit Natriumacetat aktives  $\alpha$ -Terpineol liefert<sup>1)</sup>; nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit findet Addition zweier Moleküle Halogenwasserstoff statt, und dabei bilden sich die auf S. 329 beschriebenen Derivate des Dipentens.

Limonen nimmt 4 Atome Brom auf und bildet damit das bei 104 bis 105° schmelzende, optisch aktive Limonentetrabromid (s. S. 327). Durch Addition von Nitrosylchlorid entstehen jeweils zwei physikalisch isomere ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) Nitrosochloride<sup>2)</sup>, die in ähnlicher Weise wie Pinennitrosochlorid dargestellt werden und durch Chloroform, in dem sie verschieden löslich sind, getrennt werden können. Die Nitrosochloride verhalten sich chemisch vollkommen gleich, sie gehen beide durch Salzsäureentziehung mit alkoholischem Alkali in das bei 72° schmelzende Carvoxim über und liefern bei der Umsetzung mit Basen dieselben (zwei Reihen) Nitrolamine<sup>3)</sup>, von denen zu erwähnen sind das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrolpiperidin, Smp. 94° resp. 110°, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anilid, Smp. 112° resp. 153°, und das  $\alpha$ -Nitrolbenzylamin vom Smp. 93°. Auch das oben genannte Limonenmonochlorhydrat liefert ein Nitrosat.

Durch verdünnte Permanganatlösung wird Limonen in den gesättigten vieratomigen Alkohol Limonetril (Smp. 191,5 bis 192°) übergeführt<sup>4)</sup>; die sonstigen, bei Oxydationen von Limonen entstehenden Produkte bieten wenig Charakteristisches.

Das am bequemsten zur Identifizierung zu verwendende Derivat des Limonens ist das Tetrabromid; um es darzustellen, verdünnt man nach Wallachs Angabe<sup>5)</sup> die auf Limonen zu prüfende, möglichst reine Fraktion mit etwa dem vierfachen Volumen Eisessig und setzt der gut gekühlten Lösung so lange tropfenweise Brom hinzu, wie dieses unter Entfärbung aufgenommen wird; die nach längerem Stehen sich ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Sie sind im Gegensatz zu denen des Dipententetrabromids meist

<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2190; Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 154.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 252 (1889), 109.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 270 (1892), 172.

<sup>4)</sup> Wagner, Berl. Berichte 23 (1890), 2315.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 239 (1887), 3.

glattflächig, weich und biegsam<sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt des reinen Tetrabromids liegt bei  $104,5^{\circ}$ , die spezifische Drehung in Chloroformlösung beträgt  $+73,27$  resp.  $-73,45^{\circ}$ .

Zu berücksichtigen ist bei der Darstellung des Tetrabromids, daß es nicht auf Anwendung absolut wasserfreier Reagentien ankommt, diese geben vielmehr zur Bildung eines nicht kristallisierenden Tetrabromids Veranlassung; trotzdem ist das kristallisierte Produkt als das normale Bromid anzusehen.<sup>2)</sup> Alkohol und Äther als Verdünnungsmittel anzuwenden, wird von Wallach widerraten, da sie die Entstehung flüssiger Nebenprodukte veranlassen; der gleiche Übelstand tritt auch ein, wenn die Terpenfraktionen wenig einheitlich sind.

Kleine Abänderungen in der Methode der Darstellung sind von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Baeyer und Villiger<sup>3)</sup> benutzen als Verdünnungsmittel ein Gemisch von 1 Vol. Amylalkohol und 2 Vol. Äther und tropfen das Brom unter Abkühlen ein; in dem Maße, wie der Äther verdunstet, soll sich alsdann das Tetrabromid abscheiden.

Power und Kleber<sup>4)</sup> lassen die auf Limonen zu prüfende Fraktion so lange in ein abgekühltes Gemisch von Eisessig und Brom eintropfen, bis ein nur noch geringer Überschuss an Brom vorhanden ist, entfärben dann mit wäßriger Lösung von schwefliger Säure und fällen das Bromid mit Wasser; sie wollen auf diese Weise die bei der sonst üblichen Bromierungsart stets zu beobachtende Bildung von Bromwasserstoff vermeiden und verhindern, daß nichtkristallisierende Bromide aus isomeren Terpenen gebildet werden.

Eine Vereinigung beider Methoden ist schließlich von Godlewsky<sup>5)</sup> empfohlen worden, der vorschreibt, die Lösung des Terpens in einer Mischung gleicher Gewichtsteile Amylalkohol und Äther in ätherische Bromlösung, die während der Dauer der Reaktion mit Eiswasser zu kühlen ist, eintropfen zu lassen.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 227 (1885), 279.

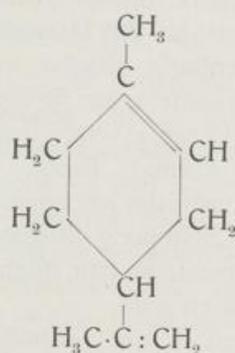
<sup>2)</sup> Wallach, ibidem 264 (1891), 14.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 27 (1894), 448.

<sup>4)</sup> Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 160; Arch. der Pharm. 232 (1894), 646.

<sup>5)</sup> Chem. Ztg. 22 (1898), 827.

## Dipenten.



In der Natur ist die optisch inaktive Modifikation des Limonens, das Dipenten, oft beobachtet worden, allerdings nicht so häufig wie Limonen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß nachgewiesenes Dipenten infolge der Darstellungsweise oder durch langes Erhitzen der Öle beim Fraktionieren sich aus ursprünglich vorhandenem Pinen oder Limonen gebildet haben kann. Dipenten ist in folgenden Ölen aufgefunden worden: Im Öl des Terpentin verschiedener Pinusarten, in Kienölen, im Rottannennadelöl, schwedischen Terpentinöl, sibirischen Fichtennadelöl, Nadelöl von *Callitris glauca*, Palmarosaöl, Lemongrasöl, Citronellöl, Gingergrasöl, Cardamomenöl, Pfefferöl, Cubebenöl, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Kuromojiöl, Campheröl, Zimtwurzelöl, Massoyrindenöl, Apopinöl, Bergamottöl, Limettblätteröl, Neroliöl, Wartaraöl, Buccoblätteröl, Weihrauchöl, Elemiöl, Myrrhenöl, Myrtenöl, Ajowanöl, Corianderöl, Cuminöl, Fenchelöl, Öl von *Satureja Thymbra*, *Thymus capitatus*, im amerikanischen Poleiöl, Kessowurzelöl und Goldrutenöl.

Abgesehen von seiner Bildung aus gleichen Teilen d- und l-Limonen wird es synthetisch durch Polymerisation des ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes Isopren,  $\text{C}_5\text{H}_8$ , sowie neben Terpinen durch Wasserentziehung aus den aliphatischen Alkoholen Linalool und Geraniol erhalten; es entsteht aber auch durch Isomerisierung anderer Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , z. B. Pinen, Limonen, Phellandren, sowie aus sauerstoffhaltigen Verbindungen durch verschiedene Umwandlungen,

so z. B. aus Cineol, Terpeneol und Terpinhydrat. Auch wurde Dipenten neben Cineol und Limonen bei der Umsetzung des Fenchylamins mit salpetriger Säure erhalten.

Das relativ reinste Dipenten erhält man bei der trocknen Destillation des Kautschuks; nach Beseitigung des isoprenhaltigen Vorlaufes wird die von 172 bis 178° siedende Fraktion mehrmals einer sorgfältigen fraktionierten Destillation über Natrium unterworfen. Dabei kann etwa mitanwesendes, gleichsiedendes Cineol an der starken Erhöhung des spezifischen Gewichts erkannt werden. Ein weniger reines Präparat erhält man aus Dipentendichlorhydrat durch Salzsäureabspaltung mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig<sup>1)</sup> oder aus kristallisiertem Terpeneol durch Wasserabspaltung mit Kaliumbisulfat<sup>2)</sup>.

Von Limonen unterscheidet sich Dipenten in seinen physikalischen Eigenschaften nur durch die optische Inaktivität; der Siedepunkt ganz reinen Dipentens ist wohl derselbe wie der des Limonens, doch hat man beim Aufsuchen des Dipentens in Kohlenwasserstoffgemischen die etwas höher als Limonen siedenden Fraktionen zu berücksichtigen<sup>3)</sup>. Spezifisches Gewicht und Brechungsexponent stimmen mit den für Limonen ermittelten Daten völlig überein. Für Dipenten aus Kautschuk ist im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden worden:

Sdp. 175 bis 176°,  $d_{20}^0$  0,844,  $n_{D20}^0$  1,47194.

Dipenten ist verhältnismäßig beständig, denn durch Erhitzen geht es nicht in einen isomeren Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  über, sondern liefert Polymere; dagegen wandelt alkoholische Schwefelsäure es beim Erwärmen in Terpinen um. Seine Derivate sind inaktiv und können sowohl aus Dipenten selbst, als auch durch Vereinigung äquivalenter Mengen der entsprechenden optisch aktiven Verbindungen des Limonens erhalten werden; sie weisen gegen die der aktiven Limonene einige kleine Unterschiede auf, namentlich in Bezug auf die Schmelzpunkte. Gegen Halogenwasserstoff, Brom und Nitrosylchlorid verhält sich Dipenten wie die aktiven Limonene; die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 239 (1887), 3; 245 (1888), 196. Vgl. dazu Tilden und Williamson, Journ. chem. Soc. 63 (1893), 294.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 109.

<sup>3)</sup> Wallach, ibidem 286 (1895), 138; Berl. Berichte 40 (1907), 600.

entstehenden festen Additionsprodukte existieren in zwei verschiedenen Formen, der cis- und trans-Modifikation<sup>1)</sup>, von denen die niedriger schmelzende und leichter lösliche als cis-Form bezeichnet wird. Die höher schmelzende trans-Form ist die beständigere, sie bildet sich stets, wenn die Reaktion unter Erwärmung verläuft; in der Kälte entstehen meist beide Formen zugleich. Da man gewöhnlich die trans-Form erhält, so beziehen sich die folgenden Angaben nur auf diese Verbindungen. Dipentendichlor-, dibrom- und diiodhydrat erhält man sowohl aus Limonen wie Dipenten, wenn die abgekühlten Lösungen dieser Kohlenwasserstoffe in Äther, Eisessig usw. mit den betreffenden Halogenwasserstoffen gesättigt werden; beim Verdunsten des Lösungsmittels oder Verdünnen desselben mit Wasser scheiden sich die Verbindungen als bald kristallisierende Öle ab. Da Terpinen analoge Verbindungen liefert, so können die entstandenen Dihalogenhydrate sich gegenseitig am Kristallisieren hindern, da Gemische oft ganz bedeutende Schmelzpunktsdepressionen verursachen. Eine Trennung der Dipenten- und Terpinendihalogenhydrate kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Beständigkeit gegen verdünntes Alkali erreicht werden<sup>2)</sup>.

Das Dipentendichlorhydrat schmilzt bei 50° und kann aus seiner alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser kristallisiert erhalten werden; das Dibromhydrat bildet rhombische, atlasglänzende Tafeln und hat den Smp. 64°, das Diiodhydrat krystallisiert in verschiedenen Formen und schmilzt bei 77 bis 81°. Aus allen diesen Verbindungen läßt sich durch Entziehung von Halogenwasserstoff Dipenten regenerieren; durch Schütteln der Halogenderivate mit verdünntem Alkali entstehen  $\alpha$ -Terpineol und Terpinhydrat.

Die Nitrosylchloridverbindung ist, wie beim Limonen, so auch beim Dipenten in zwei physikalisch isomeren Modifikationen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) bekannt, die löslicher sind als die der aktiven Komponenten und beide beim Abspalten von Salzsäure mit alkoholischem Kali aktives Carvoxim vom Smp. 93° liefern; bei der Umsetzung mit Basen entstehen aus den Nitrosochloriden je zwei Nitrolamine, von denen die Nitrolpiperidine bei 154 und 152°, die Anilide

<sup>1)</sup> Baeyer, Berl. Berichte 26 (1893), 2861.

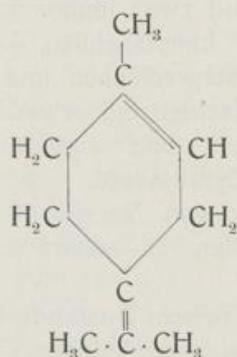
<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 350 (1906), 160.

bei 125 und 149° und das besonders charakteristische  $\alpha$ -Nitrolbenzylamin bei 110° schmelzen. Auch ein Nitrosat des Dipentens und des aus diesem, wie bei Limonen angegeben, erhältlichen Monochlorhydrats ist bekannt<sup>1)</sup>.

Die zum Nachweis des Dipentens gewöhnlich benutzte Verbindung ist das Tetrabromid<sup>2)</sup>, dessen Darstellung aus Dipenten in der gleichen Weise erfolgt, wie es für Limonentetrabromid beschrieben wurde; es bildet sich auch, wenn konzentrierte Lösungen gleicher Gewichtsmengen d- und l-Limonentetrabromid gemischt werden<sup>3)</sup>. Die Kristalle unterscheiden sich durch ihren Habitus, — Dipententetrabromid ist im Gegensatz zum Limonentetrabromid stets in der Vertikalzone schilffartig gestreift und auffallend spröde —, die Schwerlöslichkeit und den höheren Schmelzpunkt, 124 bis 125°, wesentlich von denjenigen der Limonenverbindung. Zur Identifizierung eignet sich das oben erwähnte Nitrosochlorid mit dem zugehörigen Nitrolbenzylamin, die Überführung des Nitrosochlorids in Carvoxim, sowie das S. 330 beschriebene Dichlorhydrat.

Wenn Gemenge von Limonen und Dipenten vorliegen, was häufiger der Fall sein dürfte, so ist zu beachten, daß sich die Dipentenderivate im allgemeinen zuerst abscheiden.

#### Terpinolen.



Dieses Terpen ist bisher nur auf synthetischem Wege erhalten worden, doch will Clover<sup>4)</sup> es in einem Manila-Elemiöl

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 245 (1888), 258.

<sup>2)</sup> Wallach, ibidem 227 (1885), 278.

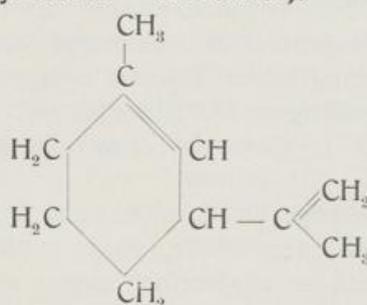
<sup>3)</sup> Wallach, ibidem 246 (1888), 226.

<sup>4)</sup> Philippine Journ. of sc. 2 (1907), A. 17.

aufgefunden haben, wobei er eine allmähliche Umwandlung in Dipenten beobachtete. Auch ist neuerdings seine Anwesenheit im Corianderöl wahrscheinlich gemacht<sup>1)</sup>.

Der Siedepunkt des Terpinolens liegt bei etwa 185 bis 187°. Als charakteristische Derivate sind anzuführen das bei 116° schmelzende Tetrabromid und das Dibromid vom Smp. 69 bis 70°. Mit Halogenwasserstoff entstehen aus Terpinolen die entsprechenden Dipentenderivate. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält man den bei 148 bis 150° schmelzenden Terpinolen-erythrit,  $C_{10}H_{16}(OH)_4 + H_2O$ .

**Sylvestren**  
(i-Sylvestren = Carvestren).



Das Sylvestren ist eins der seltener vorkommenden Terpene; man hat es bisher, und zwar immer nur als optisch rechtsdrehende Modifikation, hauptsächlich in Ölen aus Pinaceen gefunden, nämlich im schwedischen und finnländischen Kienöl, im finnländischen, russischen und schwedischen Terpentinsel, im deutschen, schwedischen und englischen Kiefernadelöl, im Latschenkiefernöl und Cypressenöl. Ob, wie More<sup>2)</sup> behauptet, in dem aus dem Harz von *Dacryodes hexandra* destillierten Öle i-Sylvestren enthalten ist, bedarf jedenfalls noch der Bestätigung.

In verhältnismäßig reinem Zustande läßt es sich gewinnen, wenn man aus stark sylvestrenhaltigen Fraktionen das Dichlorhydrat darstellt und dieses durch Kochen mit Anilin<sup>3)</sup> oder mit Natriumacetat und Eisessig<sup>4)</sup> zerlegt. Der so erhaltene Kohlen-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 33.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 75 (1899), 718.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 243.

<sup>4)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 239 (1887), 25; 245 (1888), 197.

wasserstoff gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr dem Limonen. Wie dieses hat er einen angenehmen, an Citronenöl erinnernden Geruch, und sein spezifisches Gewicht und Siedepunkt stimmen fast völlig mit denen des Limonens überein.

Atterberg, der Entdecker des Sylvestrens, ermittelte für diesen Kohlenwasserstoff:

Sdp. 173 bis 175°,  $d_{16} 0,8612$ ,  $[\alpha]_{D16} + 19,5^{01}$ .

Wallach gibt folgende Konstanten an:

Sdp. 176 bis 177°,  $d_{16} 0,851$ ,  $n_D 1,47799^2$ .

Sdp. 175 bis 176°,  $d_{20} 0,848$ ,  $[\alpha]_D + 66,32^0$  (in Chloroform)  
 $n_D 1,47573^3$ .

Beim Erhitzen auf 250° wird Sylvestren polymerisiert, es wird aber weder hierbei, noch bei der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure in isomere Terpene umgewandelt; dieser Kohlenwasserstoff ist also einer der beständigsten der Terpenreihe. Wie Limonen, so besitzt auch Sylvestren zwei durch Addition von Halogenwasserstoff, Brom oder Nitrosylchlorid ganz oder teilweise lösbare Doppelbindungen. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Dichlorhydrat, das im Gegensatz zum inaktiven Dipentendichlorhydrat optisch aktiv (rechtsdrehend) ist und bei der Abspaltung des Halogenwasserstoffs aktives Sylvestren entstehen läßt. Das Tetrabromid, in derselben Weise wie das des Limonens dargestellt, schmilzt bei 135 bis 136°, doch erhält man es sehr schwer in fester Form, wenn, wie es meist bei Terpenfraktionen der Fall ist, auch andere Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Reines Sylvestren gibt beim Behandeln mit Amylnitrit und Salzsäure ein bei 106 bis 107° schmelzendes Nitroschlorid, das beim Umsetzen mit Benzylamin eine Nitrolaminbase vom Smp. 71 bis 72° bildet.

Zur Abscheidung des Sylvestrens aus Gemengen, sowie zur Identifizierung eignet sich am besten das Dichlorhydrat. Die Darstellung dieser Verbindung, die sich nur bei starker Abkühlung kristallisiert ausscheidet, geschieht in der Weise, daß man die mit dem gleichen Volumen Äther verdünnte Fraktion mit Salzsäuregas sättigt, nach etwa zweitägigem Stehen den Äther abdestilliert und den Rückstand durch starke Abkühlung zum

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 10 (1877), 1206.

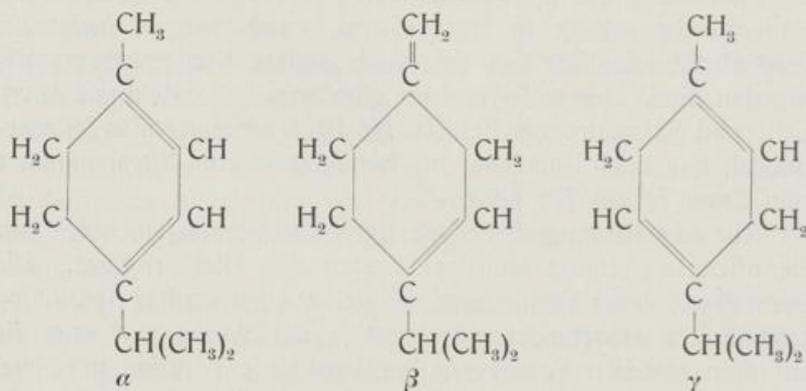
<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 245 (1888), 198.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 252 (1889), 149.

Kristallisieren bringt. Der Kristallbrei wird auf porösen Tonplatten von öligen Beimengungen befreit, und das zunächst aus dem gleichen Gewicht Alkohol umkristallisierte Hydrochlorid durch fraktionierte Kristallisation aus Äther, in dem es schwerer löslich ist als die entsprechende Dipentenverbindung, gereinigt; der Schmelzpunkt des reinen Dichlorhydrats liegt bei  $72^{\circ}$ <sup>1)</sup>). Zu beachten ist, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Dipenten oder solchen Terpenen, die bei der Einwirkung von Salzsäure in Dipentendichlorhydrat übergehen, Gemische von Chlorhydraten erhalten werden, deren Schmelzpunkt um so niedriger liegt, je größer der Gehalt an Dipentendichlorhydrat ist. Das Dibromhydrat des Sylvestrens schmilzt bei  $72^{\circ}$ , das Dijodhydrat bei  $66$  bis  $67^{\circ}$ . Beim Behandeln der Dihalogenhydrate mit verdünnter Kalilauge entsteht das bei  $135$  bis  $136^{\circ}$  schmelzende Sylveterpin,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ , neben Sylveterpineol,  $C_{10}H_{17}OH$ , vom Sdp.  $210$  bis  $214^{\circ}$ <sup>2)</sup>, Verbindungen, die den aus Dipentendichlorhydrat auf gleiche Weise erhaltenen entsprechen.

Löst man einige Tropfen Sylvestren in Acetanhydrid und fügt zu der Lösung einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine prachtvolle Blaufärbung; diese Reaktion gelingt nur, wenn die zu prüfenden Fraktionen reich an diesem Kohlenwasserstoff sind.

## Terpinen.



Unsere Kenntnis über das Vorkommen von Terpinen in ätherischen Ölen war bis vor kurzem sehr beschränkt, da als

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 241; **239** (1887), 25.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **357** (1907), 72.

einziges exaktes Charakteristikum für die Anwesenheit dieses Kohlenwasserstoffs in einem Öle, neben den auch von anderen Kohlenwasserstoffen gebildeten Terpinendihalogeniden, nur das Anlagerungsprodukt mit salpetriger Säure in Frage kam. Man bezeichnete bisher als Terpinen einen Kohlenwasserstoff, der bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosit vom Smp. 155° bildet. Der künstlich dargestellte Kohlenwasserstoff ist ein Gemisch von 2 Isomeren, von Wallach  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen genannt, dessen Zusammensetzung mit der Darstellungsmethode wechselt.

Der Kohlenwasserstoff ist zuerst von Weber<sup>1)</sup> im Öl der langen Ceylon-Cardamomen aufgefunden worden; später konnte er dann mit Hilfe des Nitrosits vom Smp. 155° noch im Zittwersamenöl, Manila-Elemiöl, Dillkrautöl und Majoranöl nachgewiesen werden. Erst die Untersuchungen im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> zeigten, daß beide von Wallach als Bestandteile des künstlichen Terpinens gekennzeichnete Kohlenwasserstoffe auch in ätherischen Ölen enthalten sind, und zwar wurde  $\alpha$ -Terpinen aufgefunden im Corianderöl,  $\gamma$ -Terpinen im Ajowanöl, Citronenöl und Corianderöl.

Künstlich wird Terpinen erhalten durch Einwirkung von Säuren auf Kohlenwasserstoffe wie Pinen, Dipenten und Phellandren, oder auf sauerstoffhaltige Verbindungen wie Linalool, Geraniol, Terpeneol, Terpinenol, Terpinenterpin, Terpinhydrat, Dihydrocarveol und Cineol, ferner durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren aus den Terpinenhalogeniden und durch besondere Umsetzung aus Carvenylamin, Carvenon und Methyl-dichlormethyl-ketodihydrobenzol. Besonders geeignet zur Darstellung von  $\alpha$ -terpinenreichen Präparaten sind die Synthesen von Semmler<sup>3)</sup> und Auwers<sup>4)</sup>. Reine Produkte erhält man aber auch hier nicht, sodaß die Konstanten nur annähernde Gültigkeit haben. Wallach<sup>5)</sup> fand für ein Terpinen, das er durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Sabinaketon erhielt, nach mehrfacher Destillation über Natrium, folgende Konstanten:

Sdp. 174 bis 179°,  $d_{20}^0$  0,842,  $n_D$  1,4719,

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 238 (1887), 107.

<sup>2)</sup> Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 4474; 42 (1909), 522.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 2424.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 362 (1908), 301.

und für ein durch Erhitzen des Hydrochlorids mit Anilin erhaltenes Präparat<sup>1)</sup>:

Sdp. 179 bis 181°,  $d_{20}$  0,846,  $n_D$  1,4789.

Schimmel & Co. beobachteten für eine aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Terpinen bestehende Fraktion des Corianderöls:

Sdp. 177 bis 178°,  $d_{15}$  0,8485,  $\alpha_D + 0^\circ 32'$ ,  $n_{D20}$  1,47650.

Eine große Ähnlichkeit hat das Terpinen mit Dipenten. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren entstehen die Terpinenhalogenhydrate, die denen des Dipentens zum Verwechseln ähnlich sind. Es existieren cis- und trans-Modifikationen, von denen nur die letzteren für die Charakterisierung in Frage kommen, weil die cis-Verbindungen flüssig sind.

Das Terpinendihydrochlorid schmilzt bei 51 bis 52°, das Dihydrobromid bei 58 bis 59°, das Dihydrojodid bei 76°. Von den isomeren Dipentenverbindungen können sie durch die beim Mischen von gleichen Teilen entstehenden starken Schmelzpunktsdepressionen unterschieden werden. Durch Kochen des Hydrochlorids mit Basen erhält man ein Gemisch von mehreren Kohlenwasserstoffen. Beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge entstehen neben cis- und trans-Terpin, Terpinenterpin (Smp. 137 bis 138°), Terpinenol-4 und  $\gamma$ -Terpinenol.

Einwirkung von Brom auf Terpinen liefert nur flüssige Verbindungen. Ein Nitrosochlorid konnte ebenfalls nicht erhalten werden. Durch Addition von salpetriger Säure entsteht das Terpinennitrosit vom Smp. 155°, das bei der Umsetzung mit Basen wie Piperidin und Benzylamin Nitrolamine liefert, von denen das Nitrolpiperidin bei 153 bis 154°, das Nitrolbenzylamin bei 137° schmilzt. Durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig lassen sich das Terpinennitrosit und die Nitrolamine zu Carvenon reduzieren; bei Anwendung energischer wirkender Reduktionsmittel, wie z. B. Natrium und Alkohol, geht die Reduktion leicht weiter unter Bildung von Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin. Nach Wallach ist das Nitrosit ein Derivat des  $\alpha$ -Terpinens, aus dem durch Oxydation mit Permanganat die *i*- $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure vom Smp. 188 bis 189° entsteht, deren Lacton bei 72 bis 73° schmilzt. Bei weiterer Oxydation erhält man aus dieser Säure Dimethylacetylaceton (Semicarbazid-Verbindung Smp. 201 bis 202°; Dioxim Smp. 137°).

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 350 (1906), 149.

Aus  $\gamma$ -Terpinen entsteht bei der gleichen Oxydation der Erythrit  $C_{10}H_{16}(OH)_4$  vom Smp.  $237^{\circ}$ . Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure erhält man hieraus Carvacrol und Thymol.

Zum Nachweis von Terpinen in ätherischen Ölen untersucht man die Fraktion vom Sdp. 175 bis  $185^{\circ}$ . Einen Anhalt gibt in diesem Falle schon die Entstehung von Terpinendihydrochlorid vom Smp.  $52^{\circ}$  durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes, denn Thujen und Sabinen sowie Terpinenol und Terpinenterpin, die ebenfalls dieses Chlorid bilden, sieden teils höher, teils niedriger. Sehr geeignet zum Nachweis ist das Terpinennitrosit, das wie folgt dargestellt wird: 3 ccm der entsprechenden Kohlenwasserstofffraktion werden in einem engen Reagensglas mit  $1\frac{1}{2}$  ccm Eisessig und  $4\frac{1}{2}$  ccm Wasser versetzt; man gibt dann unter guter Kühlung eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzu, wodurch der Kohlenwasserstoff eine grünliche Farbe annimmt. Wenn die salpetrige Säure vollständig absorbiert ist, entsteht eine rötlichgelbe Färbung; man impft jetzt zweckmäßig mit einem Kriställchen reinen Nitrosits, um eventuell eintretenden Übersättigungserscheinungen vorzubeugen. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Kristalle wäscht man mit Wasser und Petroläther und kristallisiert sie aus Alkohol um (Smp.  $155^{\circ}$ ).

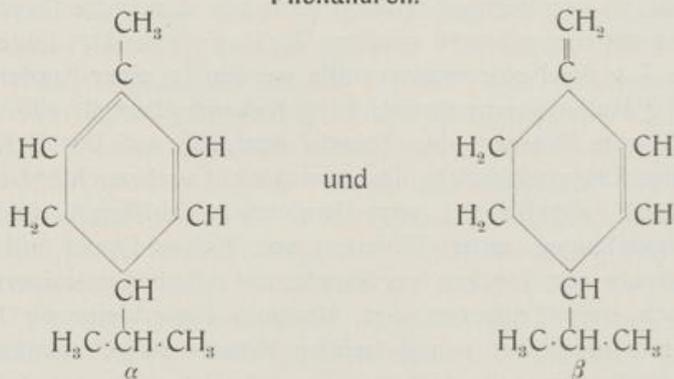
Ein exakter Nachweis für die Anwesenheit der einen oder der anderen Terpinenmodifikation kann nur durch die Oxydation mit Permanganat erbracht werden. Wallach<sup>1)</sup> verfährt folgendermaßen: 7 g des Kohlenwasserstoffes werden in einer Kupferblase mit 33 g Kaliumpermanganat, 14 g Kaliumhydroxyd, 400 g Eis und 400 ccm Wasser eine Stunde hindurch auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Dann wird nicht verbrauchter Kohlenwasserstoff abgeblasen, vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationslaugen unter Einleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahiert und der nach dem Entfernen des Alkohols hinterbleibende Rückstand mit möglichst wenig heißem Wasser aufgenommen und der Kristallisation überlassen. Es scheidet sich ein Kristallbrei aus, der abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser nach-

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 362 (1908), 297; vgl. auch Gildemeister u. Müller, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 443.

gewaschen wird. Die Kristalle werden auf Ton gestrichen und aus der 15- bis 20-fachen Menge 25-prozentigen Alkohols umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produkts, des oben genannten Erythrits, liegt bei 235 bis 236°, bei schnellerem Erhitzen bei 237 bis 238°. Es ist in Äther, Ligroin, Essigester und Chloroform wenig löslich, auch schwer löslich in kaltem Alkohol und in Wasser, leichter in den heißen Lösungsmitteln. Die vom Erythrit abgesaugte Oxydationslauge wird zuerst mit Essigester ausgeschüttelt, dann in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, einmal mit Äther durchgeschüttelt und schließlich erschöpfend mit Essigester extrahiert. In den Essigester geht eine Säure, welche nach geeigneter Konzentration der Lösung auskristallisiert und dann noch einmal aus der etwa 6-fachen Menge Wasser umkristallisiert wird. Die Säure,  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure, schmilzt bei 189° unter Wasserabgabe.

Sehr leicht, und zwar schon in der Kälte, wird Terpinen von Chromsäuregemisch (nach Beckmanns Vorschrift bereitet) angegriffen und völlig zerstört<sup>1)</sup>; dieses Verhalten läßt sich verwerten, wenn es sich darum handelt, Terpinen aus Gemischen mit Pinen, Camphen, Limonen, Terpinolen, Cineol und Pinol zu entfernen, da diese Verbindungen gegen das Oxydationsmittel in der Kälte ziemlich beständig sind.

## Phellandren.



Phellandren gehört zu den ziemlich verbreiteten Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ; es kommt in der Natur in verschiedenen

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 27 (1894), 815.

Modifikationen vor und zwar versteht man nach Wallach<sup>1)</sup> ganz allgemein „unter Phellandren einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , der in Berührung mit  $N_2O_3$  in einem indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel (Ligroin) und bei einer Temperatur unter  $0^\circ$ , also unter Bedingungen, unter denen Umlagerungen nach Möglichkeit ausgeschlossen sind, sofort ein wohlcharakterisiertes Nitrit abscheidet.“

Von den in der Natur vorkommenden Phellandrenmodifikationen sind scharf zu unterscheiden das im Gingergrasöl, Schinusöl, Bitterfenchelöl, spanischen Dillkrautöl, Ceylon- und Seychellen-Zimtöl und Elemiöl vorkommende  $d$ - $\alpha$ -Phellandren, sowie das im australischen Eucalyptusöl und Sternanisöl aufgefundene  $l$ - $\alpha$ -Phellandren von  $\beta$ -Phellandren.

$\beta$ -Phellandren ist im Wasserfenchelöl ( $d$ -), Citronenöl, Schinusöl, Sternanisöl, im Öl von *Eucalyptus amygdalina* und wahrscheinlich auch im Corianderöl und Cuminöl enthalten.

Aus den sonstigen, über das Vorkommen von Phellandren in ätherischen Ölen gemachten Angaben ist meist nicht ersichtlich, um welches Phellandren es sich handelt. Am häufigsten dürfte jedoch das  $\alpha$ -Phellandren vorkommen und zwar scheint es, als ob es meist von kleinen Mengen  $\beta$ -Phellandren begleitet ist, so daß hier ähnliche Verhältnisse herrschen wie beim Vorkommen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen. Außer in den genannten Ölen ist Phellandren in folgenden aufgefunden worden:

Als  $d$ -Phellandren im sibirischen Fichtennadelöl, Öl aus dem Holz von *Caesalpinia Sappan* und Angelicawurzelöl.

Als  $l$ -Phellandren im Rottannennadelöl, Latschenkieferöl, Pimentöl, Baybeerenöl von den Bermuda-Inseln und im Öl der Samen von *Monodora grandiflora*.

Ohne Angabe der Drehungsrichtung: im Öl von *Juniperus phoenicea*, *Andropogon laniger*, Curcumaöl, Ingweröl, Pfefferöl, Magnoliaöl, Öl von *Monodora Myristica*, Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum*, Zimtwurzelöl, Campheröl, Sassafrasblätteröl, Geraniumöl, Weihrauchöl, Öl von *Eucalyptus acmenoides*, *angophoroides*, *capitellata*, *coriacea*, *crebra*, *Dawsoni*, *Delegatiensis*, *dives*, *fastigiata*, *Fletcheri*, *fraxinoides*, *haemastoma*, *loxophleba*, *Luehmanniana*, *macrorrhyncha*, *melanophloia*,

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 336 (1904), 10.

*meliodora, microtheca, nigra, obliqua, oreades, ovalifolia, o. var. lanceolata, pulverulenta, radiata, Risdoni, robusta, rostrata, siderophloia, sideroxylon var. pallens, Sieberiana, stellulata, viminalis, virgata, vitrea*, im deutschen und englischen Dillöl, Ajowankrautöl, Pfefferminzöl, Wermutöl, Goldrutenöl und Hundefenchelöl.

Die Phellandrene gehören zu den unbeständigsten Terpenen, daher dürfen phellandrenhaltige Öle, wenn es sich um Gewinnung und Nachweis dieser Kohlenwasserstoffe handelt, nie wiederholt bei Atmosphärendruck destilliert werden, sondern sind am besten im Vakuum zu fraktionieren.

Synthetisch wurde  $\alpha$ -Phellandren von Harries und Johnson<sup>1)</sup>, sowie von Wallach<sup>2)</sup> erhalten, doch liegen auch hier keine unzweifelhaft reinen Substanzen vor. Die einzigen kristallisierten Derivate, die Nitrosite, sind zur Regenerierung der Phellandrene nicht geeignet, sie zersetzen sich wohl beim Behandeln mit Alkali<sup>3)</sup>, aber es bildet sich dabei kein Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ . Man muß sich also mit der Erlangung möglichst phellandrenreicher Fraktionen begnügen und zwar nimmt man die gegen 170 bis 178° siedenden Anteile; auf solche beziehen sich auch die für Phellandren angegebenen Eigenschaften.

Von den für die Phellandrene beobachteten Konstanten seien folgende erwähnt:

1- $\alpha$ -Phellandren aus Öl von *Eucalyptus amygdalina*<sup>4)</sup>.

Sdp. 173 bis 175° (754 mm), 50 bis 52° (5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,848,  $\alpha_D$   $-84^\circ 10'$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,47694.

d- $\alpha$ -Phellandren aus Gingergrasöl<sup>5)</sup>: Sdp. 44 bis 45° (4 mm), 175 bis 176° (754 mm),  $d_{15^\circ}$  0,8565,  $\alpha_D$   $+40^\circ 40'$ .

d- $\alpha$ -Phellandren aus Elemiöl<sup>6)</sup>: Sdp. 61° (11 mm),  $d_{19^\circ}$  0,844,  $n_{D19^\circ}$  1,4732.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 38 (1905), 1832.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 359 (1908), 283.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 287 (1895), 374; 336 (1904), 30.

<sup>4)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 52.

<sup>6)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 12.

$\beta$ -Phellandren aus Wasserfenchelöl: Sdp.  $57^{\circ}$  (11 mm),  $d_{20^{\circ}}$  0,8520,  $n_{D20^{\circ}}$  1,4788<sup>1)</sup> und  $d_{18^{\circ}}$  0,848,  $[\alpha]_D + 14^{\circ}45'$ ,  $n_{D18^{\circ}}$  1,4759<sup>2)</sup>.

Die optische Drehung ist sehr veränderlich, sie wird durch Einwirkung des Sonnenlichtes herabgesetzt<sup>3)</sup>.

Wie schon erwähnt, ist Phellandren wenig beständig, schon beim Erwärmen auf seine Siedetemperatur polymerisiert es sich; leichter noch wird es durch Einwirkung von Säuren in inaktive Isomere umgewandelt, so durch Halogenwasserstoff in Dipenten, durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen. Mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen entstehen nur flüssige Verbindungen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus  $\alpha$ -Phellandren die ölige  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -isopropylglutarsäure, die durch weitere Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure in Isopropylbernsteinsäure übergeht. Die aus  $\beta$ -Phellandren entstehenden entsprechenden Oxydationsprodukte sind  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -isopropyladipinsäure bzw.  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure<sup>4)</sup>. Wallach<sup>5)</sup> erhielt durch Oxydation von  $\beta$ -Phellandren mit 1-prozentiger Kaliumpermanganatlösung neben  $\Delta^2$  Isopropylcyclohexenon,  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure, Isobuttersäure und ein öliges Glykol, das durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure Tetrahydrocumin-aldehyd und etwas Bihydrocuminalkohol lieferte. Durch Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht aus  $\beta$ -Phellandren  $\Delta^2$  Isopropylcyclohexenon<sup>6)</sup>.

Das einzige feste Derivat der Phellandrene ist das durch Addition von salpetriger Säure entstehende Phellandrennitrit, das daher stets zur Identifizierung benutzt wird. Beide Phellandrene bilden je zwei Nitrite, die sich, wie Schreiner<sup>7)</sup> zuerst nachwies, durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. Um sich schnell zu vergewissern, ob in einem Öle Phellandren enthalten ist, wird eine Mischung aus 5 ccm des Öles und 10 ccm Petroläther mit

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **336** (1904), 43.

<sup>2)</sup> Ibidem **340** (1905), 2.

<sup>3)</sup> Bacon, Philippine Journ. of Sc. **4** (1909), A. 101.

<sup>4)</sup> Semmler, Berl. Berichte **36** (1903), 1749.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen **340** (1905), 12.

<sup>6)</sup> Ibidem **343** (1905), 29.

<sup>7)</sup> Pharmaceutical Archives **4** (1901), 90.

einer Auflösung von 5 g Natriumnitrit in 8 g Wasser unterschichtet, und die zur Entwicklung der salpetrigen Säure nötige Menge (5 ccm) Eisessig unter Umschüttein allmählich zugesetzt; der entstehende voluminöse Kristallbrei wird mit Hilfe einer Luftpumpe abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Methylalkohol gewaschen und durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt<sup>1)</sup>. Die löslichsten Anteile des Nitrits, das sich aus zwei verschiedenen Formen zusammensetzt, gehen hierbei aber verloren. Besonders wenn es sich darum handelt nachzuweisen, welches Phellandren vorliegt, führt man die Reinigung besser unter Anwendung von Aceton aus<sup>2)</sup>. Durch fraktioniertes Fällen mit Wasser läßt sich das Nitrit des  $\alpha$ -Phellandrens in Anteile vom Smp. 112 bis 113° resp. 113 bis 114° und 105°, das des  $\beta$ -Phellandrens in solche vom Smp. 102° und 97 bis 98° zerlegen, denen allen ein verschiedenes Drehungsvermögen zukommt, die aber zum Teil sowohl in den rechts- als linksdrehenden Formen dargestellt sind.

Die Phellandrennitrite lassen sich im Gegensatz zum Terpinennitrosit mit Basen nicht zu Nitrolaminen umsetzen. Bei der Behandlung des  $\alpha$ -Phellandrennitrits mit Natriumalkoholat entsteht Nitro- $\alpha$ -phellandren, das sich durch Reduktion mit Hilfe von Zink und Eisessig zu Carvotanacetone und Dihydrocarvylamin reduzieren läßt; bei energischer Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehen Tetrahydrocarvon und Tetrahydrocarvylamin<sup>3)</sup>. Bei der Umsetzung von  $\beta$ -Phellandrennitrit mit Natriumalkoholat entsteht Nitro- $\beta$ -phellandren; dieses liefert bei der Reduktion Dihydrocuminaldehyd (Smp. des Semicarbazons 200 bis 202°), Tetrahydrocuminyllamin und Cuminyllamin.

Geeignet für den Nachweis des  $\beta$ -Phellandrens ist noch die Oxydation mit Hilfe von 1-proz. Kaliumpermanganat, wobei ein sirupöses Glykol (Sdp. 150° bei 10 mm)<sup>4)</sup> entsteht, das beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Dihydrocuminalkohol und Tetrahydrocuminaldehyd (Sdp. 220 bis 230°;  $d_{20} 0,93$ ;  $n_{D20} 1,4903$ ; Smp. des Semicarbazons 204 bis 205°) liefert. Nebenbei entstehen Isopropyl-1-cyclohexen-2-on-4,  $\alpha$ -Isopropylglutarsäure und Isobuttersäure.

<sup>1)</sup> Wallach und Gildemeister, Liebigs Annalen 246 (1888), 282.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 13.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 30, 44.

<sup>4)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 340 (1905), 12.

### Sesquiterpene.

Neben den Terpenen  $C_{10}H_{16}$  finden sich in den höher — und zwar zwischen 250 und 280° — siedenden Fraktionen vieler ätherischen Öle andere, der Formel  $C_{15}H_{24}$  entsprechende, Sesquiterpene genannte Kohlenwasserstoffe, von denen zwar eine große Anzahl isoliert, aber nur sehr wenige genauer untersucht sind.

Einige Öle bestehen fast ausschließlich aus Sesquiterpenen, meistens spielen sie aber in den Ölen nur eine nebensächliche Rolle; sie werden so oft angetroffen, daß sie zu den häufigsten vorkommenden Bestandteilen der ätherischen Öle gezählt werden müssen.

Auch künstlich sind Sesquiterpenkohlenwasserstoffe aus den sie in den ätherischen Ölen vielfach begleitenden sauerstoffhaltigen alkoholartigen Verbindungen  $C_{15}H_{26}O$  dargestellt worden, welche zu ihnen in demselben Verhältnis zu stehen scheinen wie z. B. Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , zum Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$ , obwohl durch Behandlung mit Eisessig-Schwefelsäuremischung bisher nur in einem Falle die Anlagerung eines Wassermoleküls an einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  bewirkt werden konnte. Ob die aus diesen „Sesquiterpenalkoholen“ durch Wasserabspaltung entstehenden Kohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{24}$  identisch mit den natürlichen Sesquiterpenen sind, ist noch unentschieden.

Die Siedetemperatur der Sesquiterpene liegt im allgemeinen zwischen 250 und 280°, ihre Dichte zwischen 0,86 und 0,93, in der Regel über 0,90; sie sind meist schwach gefärbt und dickflüssiger als die Terpene, sind von schwachem Geruch, verharzen z. T. ebenso leicht wie die Terpene und lösen sich schwer in Alkohol. Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren sie Halogene, Halogenwasserstoff,  $NOCl$ ,  $N_2O_3$  und  $N_2O_4$ , vereinzelt damit kristallisierte Verbindungen bildend, die zur Identifizierung benutzt werden können. Dagegen sind die Oxydationsprodukte der Sesquiterpene so gut wie nicht untersucht.

Über ihre Konstitution ist Näheres noch nicht bekannt, so daß wir zur Einteilung der Sesquiterpene hauptsächlich auf ihre physikalischen Eigenschaften angewiesen sind. Erschwert wird

eine genauere Kenntnis der Sesquiterpene auch dadurch, daß die fast allein mögliche Art ihrer Isolierung, nämlich die durch fraktionierte Destillation, die Gewinnung von einheitlichen Verbindungen ausschließt. Man teilt sie auf Grund ihrer Molekularrefraktion und ihres spezifischen Gewichtes ein in aliphatische, monocyclische, bicyclische und tricyclische Sesquiterpene<sup>1)</sup>. In diesen einzelnen Gruppen bestehen, ebenso wie bei den Terpenen, Regelmäßigkeiten in Bezug auf den Siedepunkt und besonders auf die Dichte.

|                            | berechnete Mol.-Refr. | Dichte (15°)      |
|----------------------------|-----------------------|-------------------|
| aliphatische Sesquiterpene | 69,5                  | etwa 0,86,        |
| monocyclische „            | 67,76                 | „ 0,875 bis 0,89, |
| bicyclische „              | 66,15                 | „ 0,90 „ 0,92,    |
| tricyclische „             | 64,45                 | „ 0,93 „ 0,94.    |

Da sich nur wenige Sesquiterpene in reinem Zustande darstellen lassen, so ist es oft schwer die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe zu erkennen. Die Isomerieverhältnisse sind hier verwickelter als bei den Terpenen; dennoch ist es sehr unwahrscheinlich, daß die bis jetzt bekannten 60 bis 70 Sesquiterpene alle verschieden sind, und es werden wohl viele, die man jetzt noch einzeln aufführen muß, als identisch erkannt werden, sobald es gelingt auch in dieses Gebiet die Klarheit zu bringen, welche die Terpene zu einem der am besten untersuchten Teile der organischen Chemie gemacht hat.

In der folgenden Zusammenstellung der Sesquiterpene werden wir nur diejenigen Vertreter eingehender besprechen, von denen eine nähere Charakterisierung möglich ist.

#### Aliphatische Sesquiterpene.

In diese Gruppe gehört wahrscheinlich das von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> aus Ceylon-Citronellöl gewonnene „leichte Sesquiterpen“ von folgenden Eigenschaften:

Sdp. bei Atmosphärendruck 270 bis 280° unter starker Zersetzung, 137° (15 mm),  $d_{15^\circ}$  0,8643,  $\alpha_{D15^\circ} + 1^\circ 28'$ ,  $n_{D15^\circ}$  1,51849.

<sup>1)</sup> Theoretisch möglich sind auch tetracyclische Sesquiterpene; da diese aber noch nicht aufgefunden sind, so genüge dieser Hinweis.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 19.

Das Sesquiterpen, von dem Derivate nicht bekannt sind, ist sehr unbeständig; es verharzt beim Stehen an der Luft schon nach einem Tage zu einer sirupdicken Flüssigkeit.

### Monocyclische Sesquiterpene.

#### Bisabolen.

Das Bisabolen ist zuerst von Tscholka<sup>1)</sup> im Bisabol-Myrrhenöl aufgefunden worden. Sein Name wurde dann auf andere, mit ihm identische Sesquiterpene, die früher unter verschiedenen Bezeichnungen beschrieben worden waren, übertragen.

Es kommt vor, außer im Bisabol-Myrrhenöl, im sibirischen Fichtennadelöl, im Öl von *Piper Volkensii*, im Campheröl, Limettöl, Citronenöl, Bergamottöl und Opopanaxöl.

Für den aus Citronenöl herausfraktionierten Kohlenwasserstoff fanden Gildemeister und Müller<sup>2)</sup>:

Sdp. 110 bis 112° (4 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,8813,  $\alpha_D - 41^{\circ}31'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,49015, und für das inaktive Sesquiterpen, das aus dem Trichlorhydrat durch Abspaltung von HCl mittels Natriumacetat und Eisessig erhalten worden war:

Sdp. 261 bis 262° (751 mm),  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $d_{15^{\circ}}$  0,8759,  $n_{D20^{\circ}}$  1,4901.

Bisabolen bildet mit Salzsäure ein bei 79 bis 80° schmelzendes Trichlorhydrat,  $C_{15}H_{24}3HCl$ , das nach Tscholka optisch aktiv ( $[\alpha]_D (+ \text{ oder } - ?)$   $35^{\circ}17'$  in Chloroformlösung), nach Gildemeister und Müller inaktiv ist. Aus dem Bisabolen konnte weder ein festes Nitrosochlorid, noch ein Nitrosit oder Nitrosat erhalten werden. Es addiert 6 Atome Brom. Ob das von Schmidt und Weilinger<sup>3)</sup> aus dem Öl von *Piper Volkensii* erhaltene Hexabromid vom Smp. 154° ein Derivat des Bisabolens ist, muß noch festgestellt werden.

Zur Charakterisierung des Bisabolens ist das Trichlorhydrat, das man durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Sesquiterpens erhält, gut geeignet. Es

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 235 (1897), 292.

<sup>2)</sup> Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 448; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 50.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 39 (1906), 652.

scheidet sich nach dem Verdunsten des Äthers in schönen Kristallen ab, die durch Umkristallisieren aus Alkohol weiter gereinigt werden können.

### Zingiberen.

Dieses zuerst von Tresh<sup>1)</sup> im Ingweröl aufgefundene Sesquiterpen ist später von v. Soden und Rojahn<sup>2)</sup> sowie von Schreiner und Kremers<sup>3)</sup> untersucht worden. Die zuletzt genannten Autoren ermittelten für Zingiberen folgende Eigenschaften:

Sdp. ca. 270° (unter Zersetzung), 160 bis 161° (32 mm),  $d_{20} 0,8731$ ,  $[\alpha]_D -73,38^\circ$ ,  $n_D 1,49399$ .

Das Nitrosochlorid schmilzt bei 96 bis 97°, das Nitrosit bei 97 bis 98°, das Nitrosat bei 86 bis 88° und das Dihydrochlorid bei 168 bis 169°. Zur Charakterisierung eignet sich besonders das Hydrochlorid, das man durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Kohlenwasserstoffes erhält. Nach 2-tägigem Stehen scheidet es sich in feinen Nadeln aus der Lösung aus. Auch das Nitrosat ist zur Kennzeichnung gut verwendbar, da es nach den Angaben von Schreiner und Kremers in fast theoretischer Ausbeute entsteht.

### Bicyclische Sesquiterpene.

#### Cadinen.

Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe und der Sesquiterpene überhaupt, ist das sehr verbreitete Cadinen, das in beiden optischen Modifikationen vorkommt.

d-Cadinen ist bisher gefunden worden im Atlascedernöl und wahrscheinlich im westindischen Sandelholzöl,

l-Cadinen im Kadeöl, nach dem es benannt ist, Cypressenöl, Cubebenöl, Paracotorindenöl, Angosturarindenöl und Cedrelaholzöl.

In den meisten Mitteilungen über das Vorkommen des Cadinens ist die Drehung nicht angegeben, so beim deutschen und schwedischen Kiefernadelöl, Latschenkieferöl, Rottannennadelöl, Wacholderbeeröl, Sadebaumöl, Cedernblätteröl, Cedern-

<sup>1)</sup> Pharmaceutical Journal III. 12 (1882), 243.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. 45 (1900), 414.

<sup>3)</sup> Pharmaceutical Archives 4 (1901), 63; Chem. Zentralbl. 1901, II. 1226.

holzöl, Lemongrasöl, Pfefferöl, Betelöl, Ylang-Ylangöl, Campheröl, Öl von *Amorpha fruticosa*, Weihrauchöl, afrikanischen Copaivabalsamöl (siehe unten!), Asa foetida-Öl, Galbanumöl, amerikanischen Pfefferminzöl, Patchouliöl, Wermutöl und Goldrutenöl.

Cadinen kann in verhältnismäßig reinem Zustande dargestellt werden, da es ein festes, gut kristallisierendes Dichlorhydrat liefert, das, ebenso wie dies bei den Kohlenwasserstoffen der Terpenreihe möglich ist, durch Erhitzen mit Anilin oder Natriumacetat und Eisessig unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in den Kohlenwasserstoff zurückverwandelt werden kann<sup>1)</sup>. Für den auf diese Weise gereinigten Kohlenwasserstoff fand Wallach:

Sdp. 272° (unkorr.)<sup>2)</sup>, 274 bis 275°,  $d_{20}^{\circ}$  0,918,  $[\alpha]_D - 98,56^{\circ}$ ,  $n_D$  1,50647<sup>3)</sup>.

Schimmel & Co. fanden: Sdp. 271 bis 273°,  $d_{15}^{\circ}$  0,9215,  $[\alpha]_D - 105^{\circ} 30'$ .

Das optische Drehungsvermögen ist recht schwankend. Bei verschiedenen in der Natur vorkommenden Sesquiterpenen, die man als aktive Formen des Cadinens angesprochen hat, ist es noch nicht klargelegt, ob sie mit Cadinen wirklich identisch sind, oder ob sie erst bei der Einwirkung von Salzsäure in Cadinenderivate übergegangen sind, wie z. B. bei dem westindischen Sandelholzöl und dem afrikanischen Copaivabalsamöl. Bemerkenswert ist es auf jeden Fall, daß aus diesen rechtsdrehenden Ölen Derivate des l-Cadinens erhalten wurden, während rechtsdrehender Kohlenwasserstoff aus Atlascedernöl Derivate des d-Cadinens lieferte.

An der Luft verharzt Cadinen sehr schnell unter Bildung eines hellen Polymerisationsproduktes. Bei langandauerndem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Cadinen verändert, während bei der Behandlung mit Halogenwasserstoffen eine wesentliche Beeinflussung nicht stattfindet, da die optische Aktivität erhalten bleibt. Auch längeres Erhitzen auf 200° wirkt verändernd auf Cadinen ein: es bildet sich dabei ein isomerer

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 238 (1887), 84.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 271 (1892), 303.

<sup>3)</sup> Ibidem 252 (1889), 150; 271 (1892), 297.

Kohlenwasserstoff mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 145 bis 148° (20 mm),  $d_{4}^{20}$  0,9061,  $[\alpha]_{D} - 2,80^{\circ}$ ,  $n_{D20}$  1,5041<sup>1)</sup>.

Mit Nitrosylchlorid und mit Stickstofftetroxyd gibt Cadinen kristallisierte Additionsprodukte. Das in nur geringer Menge entstehende Nitrosochlorid schmilzt bei 93 bis 94°, das Nitrosat, das in besserer Ausbeute erhalten wird, bei 105 bis 110°.

Besonders charakteristisch sind die mit zwei Molekülen Halogenwasserstoff entstehenden kristallisierten Additionsprodukte, von denen namentlich das Dichlor- und Dibromhydrat zur Identifizierung benutzt werden.

Zur Darstellung des Dichlorhydrats werden die zu untersuchenden, zwischen 260 und 280° siedenden Fraktionen mit dem doppelten Volumen Äther verdünnt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt; nach längerem Stehen wird der Äther durch Destillation teilweise entfernt, und nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich im Rückstande Kristalle des Dichlorhydrats aus, die durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten und Waschen mit Alkohol von öligen Beimengungen befreit und aus Essigäther, in welchem sie in der Wärme leicht löslich sind, umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 117 bis 118°; sie ist optisch aktiv,  $[\alpha]_{D} - 37^{\circ}27'$  in einer 5-prozentigen Chloroformlösung.

Auch unter Benutzung von Eisessig, der mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt ist, läßt sich das Dichlorhydrat bereiten; diese Methode der Darstellung — Versetzen einer Eisessiglösung des Sesquiterpens mit einer Eisessiglösung des betreffenden Halogenwasserstoffes — empfiehlt sich zur Gewinnung des Dibromhydrats (Smp. 124 bis 125°) und Dijodhydrats (Smp. 105 bis 106°).

#### Caryophyllen.

Ein zweiter gut gekennzeichneter Kohlenwasserstoff, der ebenfalls zu den bicyclischen Sesquiterpenen zu zählen ist, ist das Caryophyllen, das freilich nicht so häufig vorkommt wie das Cadinen; es ist bis jetzt in größerer Menge im Nelken- und

<sup>1)</sup> Lepeschkin, Journ. russ. phys. chem. Ges. 40 (1908), 698. Nach Chem. Zentralbl. 1908, II. 1354.

Nelkenstielöl, sowie in Copaivabalsamölen nachgewiesen worden; außerdem hat man es aufgefunden im Pfefferöl, Betelöl, Ceylon-Zimtöl, Seychellen-Zimtöl (?), Zimtwurzelöl, Weißzimtöl, Pimentöl und Lavendelöl.

In reinem Zustande hat sich Caryophyllen bisher nicht darstellen lassen, die Angaben über seine physikalischen Eigenschaften beziehen sich daher auf nicht ganz reine Destillate aus Nelken- oder Nelkenstielöl. Das nur durch Destillation aus Nelkenöl dargestellte Caryophyllen enthält meist etwas Acetugenol<sup>1)</sup>, von dem es durch Verseifen mit alkoholischem Kali befreit werden kann. Im Sesquiterpen aus Nelkenstielöl findet sich dagegen diese Verunreinigung nicht.

Für aus Nelkenöl dargestelltes Caryophyllen fanden:

Wallach<sup>2)</sup>: Sdp. 258 bis 260°,  $d_{15}^{\circ}$  0,9085,  $n_D$  1,50094.

Erdmann<sup>3)</sup>: Sdp. 119 bis 120° (9 mm), 123 bis 124° (13 mm), 258 bis 259° (752 mm),  $d_{24}^{\circ}$  0,9038.

Kremers<sup>4)</sup>:  $d_{20}^{\circ}$  0,9032,  $[\alpha]_{D20}^{\circ}$  -8,74°,  $n_{D20}^{\circ}$  1,50019.

Walbaum und Hüthig<sup>5)</sup> bestimmten für Caryophyllen aus Ceylon-Zimtöl:

Sdp. 260 bis 261°,  $d_{15}^{\circ}$  0,9047,  $\alpha_D$  -7°20'.

Neuere Untersuchungen von Deußen und seinen Mitarbeitern<sup>6)</sup> machen es wahrscheinlich, daß die mit dem Namen Caryophyllen bezeichneten Fraktionen des Nelkenstielöls mindestens aus zwei Isomeren bestehen, nämlich aus einem optisch inaktiven  $\alpha$ -Caryophyllen und einem aktiven  $\beta$ -Caryophyllen, die beide durch Derivate gekennzeichnet worden sind.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf die Caryophyllen enthaltende Fraktion des Nelkenöls entsteht nach Schreiner und Kremers<sup>7)</sup> ein in Nadeln kristallisierendes Dichlorhydrat vom Smp. 69 bis 70°. Schimmel & Co. erhielten aus dem rohen Caryophyllen des Nelkenstielöls ein aktives Chlorid von gleichem

<sup>1)</sup> E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 271 (1892), 298.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 146.

<sup>4)</sup> Pharmaceutical Archives 1 (1898), 211.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 54.

<sup>6)</sup> Liebigs Annalen 356 (1907), 1; 359 (1908), 245; 369 (1909), 41.

<sup>7)</sup> Pharmaceutical Archives 2 (1899), 296; Proceed. Americ. Pharm. Ass. 47 (1899), 158.

Schmelzpunkt, dagegen vermochten andere Forscher aus Caryophyllenfraktionen verschiedener Öle nur teils flüssige Chloride, teils solche von anderem Schmelzpunkt zu isolieren.

Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Caryophyllen aus Nelkenstielöl entsteht ein Nitrosochlorid, das bei ungefähr  $160^{\circ}$  schmilzt, aber durch fraktionierte Kristallisation in inaktives  $\alpha$ -Caryophyllennitrosochlorid (Smp.  $177^{\circ}$ ) und aktives  $\beta$ -Caryophyllennitrosochlorid (Smp.  $159^{\circ}$ ) zerlegt werden kann. Diesen beiden Formen entspricht ein von  $126$  bis  $128^{\circ}$  schmelzendes  $\alpha$ -Nitrolbenzylamin und ein  $\beta$ -Nitrolbenzylamin vom Smp.  $172$  bis  $173^{\circ}$ , die sich natürlich auch beide bilden, wenn man von dem Nitrosochloridgemisch ausgeht. Von den aus den Nitrosochloriden durch Chlorwasserstoffabspaltung entstehenden Nitrosocaryophyllenen schmilzt die  $\alpha$ -Form bei  $116^{\circ}$ , die  $\beta$ -Form bei  $120$  bis  $121^{\circ}$ .

Mit Salpetrigsäureanhydrid ist aus Caryophyllen ein in blauen Nadeln kristallisierendes, optisch aktives Nitrosit (Smp.  $115^{\circ}$ ) erhalten worden, das sich bei der Einwirkung von Lösungsmitteln leicht in andere Verbindungen umlagert. Ferner ist auch ein aktives Caryophyllennitrosat bekannt, das aus Caryophyllen durch Einwirkung von Amylnitrit und Salpetersäure oder auch durch Oxydation des blauen Nitrosits mit Chromsäure dargestellt werden kann. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $130,5^{\circ}$ . Aus Caryophyllen erhaltene Nitrosate mit anderen Schmelzpunkten leiten sich vermutlich von der  $\alpha$ -Form ab.

Durch Oxydation mit Permanganat entsteht nach Deußen<sup>1)</sup> und nach Haarmann<sup>2)</sup>, neben einem Glykol  $C_{14}H_{22}O_4$  vom Smp.  $120^{\circ}$ , eine Ketonensäure  $C_{10}H_{16}O_3$ , deren Semicarbazon bei  $186^{\circ}$  schmilzt, eine einbasische, bei  $179,5$  bis  $180,5^{\circ}$  schmelzende Säure  $C_8H_8O_4$  und ein neutraler Körper  $C_{10}H_{18}O_3$  vom Smp.  $145$  bis  $146^{\circ}$ . Die bei der Oxydation entstehenden flüssigen Säuren gehen bei weiterer Oxydation in Dimethylbernsteinsäure über.

Bei der Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure erhält man ein Hydrat  $C_{15}H_{26}O$  (Caryophyllenalkohol) vom Smp.  $94$  bis  $96^{\circ}$ . Dieser Alkohol, dessen Phenylurethan bei  $136$  bis  $137^{\circ}$  schmilzt, ist optisch inaktiv.

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 359 (1908), 258; 369 (1909), 52; Berl. Berichte 42 (1909), 376, 680.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 1062.

Bemerkenswert ist, daß man durch Wasserabspaltung aus dem Caryophyllenalkohol nicht wieder zum Caryophyllen, sondern zu einem ihm isomeren, tricyclischen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$ , dem Cloven gelangt, das sich in seinen Eigenschaften wesentlich vom Caryophyllen unterscheidet, aber noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden ist.

Bei dem Nachweis des Caryophyllens hat man zu berücksichtigen, daß das Nitrosochlorid sich von einem anderen Kohlenwasserstoff ableiten soll als das Nitrosit und Nitrosat<sup>1)</sup>. Es ist daher zweckmäßig, das Nitrosochlorid sowie das Nitrosit oder Nitrosat darzustellen.

Zur Darstellung des Nitrosochlorids gibt man zu einer gut gekühlten Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Essigäther, 5 ccm Alkohol und 5 ccm Äthylnitrit 5 ccm alkoholische Salzsäure. Am Sonnenlicht scheidet sich dann bald das Nitrosochlorid aus.

Zur Bereitung des Nitrosits gibt man zu einer Mischung von 5 ccm Caryophyllen, 12 ccm Petroläther und 5 ccm einer gesättigten Natriumnitritlösung vorsichtig 5 ccm Eisessig, worauf in der Kälte das Nitrosit auskristallisiert.

Um das Nitrosat zu gewinnen, fügt man zu einem gut gekühlten Gemisch von 5 ccm Caryophyllen, 5 ccm Eisessig und 5 ccm Äthylnitrit vorsichtig eine Lösung von 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in 5 ccm Eisessig. Nach beendeter Reaktion fügt man Alkohol hinzu, und nach 2 Stunden scheidet sich das Nitrosat aus.

Sehr bequem ist die Darstellung des Caryophyllenalkohols<sup>2)</sup>; man löst hierzu 25 g Kohlenwasserstoff in einer Mischung von 1000 g Eisessig, 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Wasser und erwärmt das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade. Die leicht flüchtigen Produkte entfernt man durch Wasserdampf und erhält dann durch Destillation den reinen Alkohol.

#### Selinen.

Ciamician und Silber<sup>3)</sup> hatten bei ihrer Untersuchung der höchstsiedenden Anteile des Selleriesamenöls auch ein Sesqui-

<sup>1)</sup> Deußen, Liebigs Annalen 356 (1907), 1; 359 (1908), 245.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 271 (1892), 288.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 30 (1897), 492, 501.

terpen gefunden, das sie jedoch nicht näher charakterisierten. Als später im Laboratorium von Schimmel & Co. dieser Körper untersucht wurde, stellte es sich heraus, daß das Sesquiterpen, das den Namen Selinen erhielt, mit keinem der bekannten identisch ist.

Selinen ist zu etwa 20% im Selleriesamenöl enthalten und kann aus den von 265 bis 273° siedenden Anteilen gewonnen werden; nach mehrmaligem Fraktionieren über Natrium hatte der Kohlenwasserstoff folgende Eigenschaften:

Sdp. 120 bis 121° (6 mm),  $d_{17.5^{\circ}}$  0,9197,  $\alpha_D + 35^{\circ}11'$ ,  $n_{D21^{\circ}}$  1,49863.

Bei dem aus dem Dichlorhydrat regenerierten Selinen wurde gefunden:

Sdp. 268 bis 272°,  $d_{15^{\circ}}$  0,9232,  $d_{20^{\circ}}$  0,9196,  $\alpha_D + 49^{\circ}30'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,50483, Mol.-Refr. 65,82, berechnet f.  $C_{15}H_{24}$   $\sqrt{66,15}$ .

Das erwähnte Dichlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Sesquiterpens. Es kristallisiert in feinen Nadeln, die im reinen Zustande bei 72 bis 74° schmelzen;  $[\alpha]_D + 18^{\circ}$  (in 4,07-prozentiger Chloroformlösung). Das Selinendichlorhydrat ist von dem ähnlich schmelzenden Caryophyllendichlorhydrat verschieden; durch Abspaltung von Salzsäure wird das Selinen regeneriert, während aus Caryophyllendichlorhydrat bei derselben Reaktion ein neuer Kohlenwasserstoff entsteht.

Mit Nitrosylchlorid oder Stickoxyd sind keine festen Verbindungen erhalten worden.

Nach der Molekularrefraktion zu schließen gehört Selinen zu den bicyclischen Sesquiterpenen.

#### Humulen.

Dieses zuerst von Piccard aufgefundene und bis jetzt nur im Hopfen- und Pappelknospenöl nachgewiesene Sesquiterpen zeigt große Ähnlichkeit mit Caryophyllen. Auch bei dem Humulen ist es bisher nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff aus irgend einem Derivat zu regenerieren, so daß man die Konstanten nur an mehr oder weniger reinen Fraktionen hat feststellen können.

Chapman<sup>1)</sup>, der sich mit der Charakterisierung dieses Sesquiterpens viel beschäftigt hat, gibt an:

Sdp. 263 bis 266° (760 mm),  $d_{15}^0$  0,9001,  $\alpha_D$  — 0,5°,  $n_D$  1,5021.

Der aus dem Pappelknospenöl gewonnene Kohlenwasserstoff war schwach rechtsdrehend, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß Humulen selbst inaktiv, und die geringe Drehung durch Verunreinigungen bedingt ist.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht ein flüssiges Dihydrochlorid, Brom bildet ein öliges Tetrabromid. Bei der Hydratation entsteht kein Alkohol. Nitrosylchlorid wird unter Bildung eines bei 164 bis 165° bzw. 164 bis 170° schmelzenden Nitrosochlorids addiert. Das Nitrolbenzylamin schmilzt bei 136° bzw. 132 bis 133°, das Nitrolpiperidin bei 153°. Salpetrige Säure verbindet sich mit dem Sesquiterpen zu einem bei 120 bis 121° schmelzenden Nitrosit und einem bei 166 bis 168° schmelzenden Isonitrosit. Durch Behandlung mit Natriumäthylat entsteht aus beiden das Nitroso- oder Isonitrosohumulen vom Sdp. 185 bis 195° (13 mm). Bekannt ist noch das Nitrosat vom Smp. 162 bis 163°. Der Nachweis des Humulens kann durch die Darstellung des Nitrosochlorids in der üblichen Weise leicht erbracht werden.

### Santalene.

Im ostindischen Sandelholzöl kommen neben den beiden Santalolen auch zwei, von Guerbet<sup>2)</sup>  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalen benannte Sesquiterpene vor.

Die Eigenschaften das  $\alpha$ -Santalens sind:

Sdp. 252 bis 252,5° (unkorr.), 253 bis 254° (korr.),  $d_0^0$  0,9134,  $\alpha_D$  — 13,98° (Guerbet);

Sdp. 118 bis 120° (9 mm),  $d_{20}^0$  0,8984,  $\alpha_D$  — 15°,  $n_D$  1,491 (Semmler<sup>3)</sup>).

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 67 (1895), 54.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 130 (1900), 417, 1324; Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 217 u. 540.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 40 (1907), 3321.

Die des  $\beta$ -Santalens sind:

Sdp. 261 bis 262° (unkorr.), 263 bis 264° (korr.),  $d_{20}$  0,9139,  $\alpha_D$  -28,55° (Guerbet);

Sdp. 125 bis 127° (9 mm),  $d_{20}$  0,892,  $\alpha_D$  -35°,  $n_D$  1,4932 (Semmler).

Nach Semmlers Ansicht ist  $\alpha$ -Santalol ein tricyclisches, einfach ungesättigtes und  $\beta$ -Santalol ein bicyclisches, zweifach ungesättigtes Sesquiterpen.

$\alpha$ -Santalol verbindet sich mit Salzsäure zu einem flüssigen Chlorid; mit Nitrosylchlorid entsteht ein Nitrosochlorid vom Smp. 122°, dessen Nitrolpiperidin bei 108 bis 109° schmilzt. Durch Oxydation mit Ozon erhielt Semmler das auch bei der Oxydation des  $\alpha$ -Santalols entstehende bicyclische Eksantalol vom Sdp. 112 bis 116° (9 mm),  $d_{20}$  1,00,  $\alpha_D$  + ca. 4°,  $n_D$  1,4872.

$\beta$ -Santalol addiert zwei Mol. Salzsäure unter Bildung eines flüssigen Dihydrochlorids<sup>1)</sup>. Das Nitrosochlorid existiert in zwei isomeren Formen, die bei 152° und 106° schmelzen und denen zwei Nitrolpiperidine vom Smp. 101° und 104 bis 105° entsprechen. Durch Oxydation mit Ozon entsteht ein bicyclischer Aldehyd.

Die beiden Santalene scheinen demnach in genetischem Zusammenhang mit den beiden Santalolen zu stehen. Der Nachweis der beiden Santalene kann durch die Nitrosochloride und die Oxydation mit Ozon geführt werden.

Isosantalene. Die durch Wasserabspaltung aus den Santalolen entstehenden Kohlenwasserstoffe sind von den Santalolen verschieden. Chapoteaut<sup>2)</sup> erhielt aus dem Rohsantalol zwei Kohlenwasserstoffe  $C_{15}H_{24}$  vom Sdp. 260° und  $C_{15}H_{22}$  vom Sdp. 245°. Guerbet<sup>3)</sup> bezeichnete die Kohlenwasserstoffe aus den beiden Santalolen als Isosantalene und gibt an für:

$\alpha$ -Isosantalol Sdp. 255 bis 256°,  $\alpha_D$  + 0,2°.

$\beta$ -Isosantalol Sdp. 259 bis 260°,  $\alpha_D$  + 6,1°.

Es ist zweifelhaft, ob diese Kohlenwasserstoffe überhaupt zu den Sesquiterpenen gehören.

<sup>1)</sup> von Soden u. Müller, Pharm. Ztg. 44 (1899), 259.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. II. 37 (1882), 303.

<sup>3)</sup> Ibidem III. 23 (1900), 543.

Von den weniger gut bekannten Sesquiterpenen seien noch folgende angeführt:

#### Atractylen.

Dieses in ätherischen Ölen noch nicht aufgefundene Sesquiterpen erhielten Gadamer u. Amenomiya<sup>1)</sup> durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf den Sesquiterpenalkohol Atractylol.

Sdp. 125 bis 126° (10 mm);  $d_{15}^{\circ}$  0,9154;  $n_{D20}^{\circ}$  1,50893.

Durch Abspaltung von Salzsäure mittels Anilin aus dem aus Atractylol dargestellten flüssigen Dichlorhydrat entsteht ein vom Atractylen verschiedener Kohlenwasserstoff.

#### Caparrapen.

Caparrapen ist ein von Tapia<sup>2)</sup> aus dem Caparrapiol, einem im ätherischen Öl des Caparrapibalsams vorkommenden Sesquiterpenalkohol, durch Wasserabspaltung erhaltenes Sesquiterpen. Der Kohlenwasserstoff ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Licht rasch gelb färbt. Als Konstanten sind angegeben:

Sdp. 240 bis 250°,  $d_{16}^{\circ}$  0,9019,  $[\alpha]_D - 2,21^{\circ}$ ,  $n$  1,4953.

Durch Einleiten von Salzsäure in die Eisessiglösung des Sesquiterpens entsteht ein aktives Dichlorhydrat vom Smp. 83°.

#### Guajen.

Durch Abspaltung von Wasser mittels Chlorzink aus dem Guajol, einem von Schimmel & Co.<sup>3)</sup> aus Guajakholzöl isolierten Sesquiterpenalkohol, erhielten Wallach und Tuttle<sup>4)</sup> ein neues Sesquiterpen, das in seinen Eigenschaften mit keinem der bekannten übereinstimmte.

Sdp. 124 bis 128° (13 mm);  $d_{20}^{\circ}$  0,910;  $n_D$  1,50144.

A. Gandurin<sup>5)</sup> stellte das Sesquiterpen nach der Tschugaeffschen Xanthogenatmethode aus Guajol dar und gibt dafür an:

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 241 (1903), 33.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 638.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1892, 42; April 1893, 33.

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen 279 (1894), 396.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 4363.

Sdp. 124° (11 mm),  $d_{40}^{0^{\circ}}$  0,9133,  $d_{40}^{25^{\circ}}$  0,8954,  $[\alpha]_{D25^{\circ}}$  —66,11°,  $n_{D25^{\circ}}$  1,49468, Mol.-Refr. 66,46.

Gadamer und Amenomiya<sup>1)</sup> erhitzten Guajol mit Kaliumbisulfat und geben für das Guajen an:

Sdp. 123 bis 124° (9 mm),  $d_{40}^{20^{\circ}}$  0,9085,  $[\alpha]_D$  —40,35°,  $n_{D20^{\circ}}$  1,50049, Mol.-Refr. 66,2.

Das Guajen scheint demnach zu den bicyclischen Sesquiterpenen zu gehören. Kristallisierte Derivate sind nicht bekannt.

#### Sesquiterpen aus Kadeöl.

Im Kadeöl kommt neben Cadinen nach Tröger und Feldmann<sup>2)</sup> ein zweites, inaktives Sesquiterpen vom Sdp. 250 bis 260° vor. N. Lepeschkin<sup>3)</sup> erhielt bei der Behandlung des Kadeöls mit Salzsäure neben Cadinendichlorhydrat ein flüssiges Chlorid und gibt für das daraus erhaltene Sesquiterpen an:

Sdp. 262 bis 266° (760 mm), 135 bis 140° (20 mm),  $d_{40}^{20^{\circ}}$  0,9204,  $n_{D20^{\circ}}$  1,5159.

Kristallisierte Derivate sind nicht erhalten worden. Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 200° führte nach Lepeschkin zu einem vielleicht mit Humulen identischen Sesquiterpen (Sdp. 250 bis 258°  $d_{40}^{20^{\circ}}$ ; 0,8946;  $n_{D20^{\circ}}$  1,4972), welches aber nach Schindelmeiser<sup>4)</sup> ein Gemisch von Tetrahydrocadinen, Cadinen und einem neuen, optisch inaktiven Sesquiterpen sein soll. Nach Ansicht von Schindelmeiser enthält das Sesquiterpen Lepeschkins noch Cadinen und ersterer gibt für das reine Sesquiterpen folgende Konstanten an:

Sdp. 263 bis 265°,  $d_{20^{\circ}}$  0,908,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_D$  1,5006.

Eine nähere Charakterisierung ist keinem dieser Forscher gelungen.

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. **241** (1903), 43.

<sup>2)</sup> Arch. der Pharm. **236** (1898), 692.

<sup>3)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **40** (1908), 126. Nach Chem. Zentralbl. **1908**, I. 2040.

<sup>4)</sup> Journ. russ. phys. chem. Ges. **40** (1908), 181. Nach Chem. Zentralbl. **1908**, II. 598.

**Sesquiterpen des Minjak-Lagam-Balsamöls.**

Das ätherische Öl des dem Gurjunbalsam nahe verwandten Minjak-Lagam-Balsams besteht nach Haufner<sup>1)</sup> fast ausschließlich aus Sesquiterpenen:

Sdp. 249 bis 251°,  $d_{15}^0$  0,923,  $\alpha_D$  -9,9°.

Das Sesquiterpen ist ein helles Öl, das an der Luft bald verharzt. Mit Salzsäure entsteht ein in großen Nadeln kristallisierendes Chlorid,  $C_{15}H_{24} \cdot 3HCl$ , vom Smp. 114°.

Die Entstehung eines Trichlorhydrats aus einem Sesquiterpen der Dichte 0,923 ist einigermaßen verwunderlich. Abgesehen hiervon deutet das ganze Verhalten des Sesquiterpens, sowie die Eigenschaften des Chlorids auf Cadinen hin.

**Sesquiterpen im Öl aus der Rinde von *Ocotea usambarensis*.**

Das in diesem Öle vorkommende Sesquiterpen hat nach Schmidt u. Weilinger<sup>2)</sup> folgende Eigenschaften:

Sdp. 136 bis 142° (12 mm),  $d_{20}^0$  0,915,  $\alpha_D$  +7°46',  $n_D$  1,505.

Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Dichlorhydrat (Smp. 116 bis 117°), das mit Cadinendichlorhydrat nicht identisch ist.

**Tricyclische Sesquiterpene.****Cedren.**

Unter Cedren verstand man ursprünglich<sup>3)</sup> das durch Wasserabspaltung aus dem Cedrol erhaltene Sesquiterpen. Als man ein ähnliches Sesquiterpen im Cedernöl auffand, nannte man dieses auch Cedren. Über die Identität dieser Kohlenwasserstoffe liegen keine beweisenden Untersuchungen vor, und es ist daher angebracht sie getrennt zu behandeln.

Die Konstanten des natürlichen Cedrens sind<sup>4)</sup>:

Sdp. 124 bis 126° (12 mm),  $d_{15}^0$  0,9354,  $\alpha_D$  -55°,  $n_D$  1,50233.

Das natürliche Cedren ist von mehreren Forschern, in letzter

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 221 (1883), 245.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 39 (1906), 752.

<sup>3)</sup> Walter, Liebigs Annalen 39 (1841), 247.

<sup>4)</sup> Die Konstanten des künstlichen Cedrens sind in der Tabelle der künstlich dargestellten Sesquiterpene auf S. 363 angegeben.

Zeit besonders von Semmler und Hoffmann<sup>1)</sup>, näher untersucht worden. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht das Cedron,  $C_{15}H_{24}O$ , vom Sdp. 148 bis 151° (11 mm), das durch Reduktion in einen Alkohol Isocedrol übergeht (Sdp. 148 bis 151° bei 9 mm). Durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung erhält man ein Glykol,  $C_{15}H_{26}O_2$ , vom Smp. 160°, ein Diketon oder einen Ketoaldehyd,  $C_{15}H_{24}O_2$ , dessen Semicarbazon bei 234° schmilzt, und eine Cedrenketosäure,  $C_{15}H_{24}O_3$  (Semicarbazon, Smp. 245°; Oxim, Smp. 180 bis 190°).

Bei der Oxydation mit Ozon wurden im wesentlichen die gleichen Produkte erhalten. Zum Nachweis des natürlichen Cedrens oxydiert man es mit Permanganat.

#### Cloven.

Durch Wasserabspaltung mittels Chlorzink oder Phosphor-pentoxyd erhielt Wallach<sup>2)</sup> aus dem aus Caryophyllen durch Hydratisierung dargestellten Alkohol das in ätherischen Ölen bisher noch nicht aufgefundene Cloven.

Sdp. 261 bis 263°;  $d_{18}^0$  0,930;  $n_{D18}^0$  1,50066; Mol.-Refr. 64,77.

Durch Hydratisierung geht Cloven nicht wieder in Caryophyllenhydrat über. Um es nachzuweisen, ist man daher auf den Vergleich der physikalischen Konstanten angewiesen. Genvresse<sup>3)</sup> erhielt durch Einwirkung von Paraformaldehyd auf Cloven einen Alkohol  $C_{15}H_{23}CH_2OH$  vom Sdp. 170° (12 mm);  $d_0^0$  1,001;  $\alpha_D$   $-7^{\circ}40'$  (in einer 6,03-proz. Chloroformlösung);  $n_D$  1,508, der zur Charakterisierung auch nicht geeignet sein dürfte.

#### Heerabolen.

Ein wahrscheinlich tricyclisches Sesquiterpen ist von O. v. Friedrichs<sup>4)</sup> im Heerabolmyrrhenöl aufgefunden und von ihm Heerabolen genannt worden.

Sdp. 130 bis 136° (16 mm);  $d_{20}^0$  0,943;  $\alpha_D$   $-14^{\circ}12'$ ;  $n_{D20}^0$  1,5125; Mol.-Refr. 64,98.

Ein gut charakterisiertes Bromid konnte ebensowenig wie ein festes Nitrosochlorid oder Nitrosat erhalten werden, mit

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 40 (1907), 3521.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 271 (1892), 292.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 138 (1904), 1228.

<sup>4)</sup> Arch. der Pharm. 245 (1907), 208.

Salzsäure entstand dagegen ein bei 98 bis 99° schmelzendes Dihydrochlorid. Es muß also hier bei der Einwirkung der Salzsäure ebenso wie bei dem Sesquiterpen des Galgantöls eine Ringsprengung stattgefunden haben.

### Heveen.

Dieses Sesquiterpen entsteht neben Isopren und Dipenten bei der trocknen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha<sup>1)</sup>. So liefern 5 Kilo Parakautschuk<sup>2)</sup> ungefähr 250 gr. Isopren, 2000 gr. Dipenten und 600 gr. Heveen<sup>3)</sup>. In geringer Menge bilden sich dabei noch Polyterpene. Bouchardat gibt den Siedepunkt zu 255 bis 265° an. Mit Salzsäure soll ein leicht zersetzliches Monochlorid  $C_{15}H_{24}HCl$  entstehen.

In den nachfolgenden Tabellen sind noch diejenigen in ätherischen Ölen aufgefundenen Sesquiterpene angeführt, von denen physikalische Konstanten bekannt sind und die nicht mit bekannten, gut charakterisierten Sesquiterpenen identisch zu sein scheinen.

| Sesquiterpen<br>aus  | Sdp.         | d              | $\alpha_D$ | $n_D$   | Bemerkungen  |
|--|--------------|----------------|------------|---------|--|
| Ageratumöl <sup>4)</sup> . . .                               | 260°         | —              | —          | —       |  |
| Angelicawurzelöl <sup>5)</sup> .                             | 240 bis 270° | —              | —          | —       |  |
| Angosturarindenöl <sup>6)</sup> .<br>(Galipen)               | 255 bis 260° | 0,912<br>(19°) | $\pm 0$    | 1,50513 | Mit Salzsäure entstehen leicht zersetzliche flüssige Produkte. |
| Öl der Blätter von<br><i>Amorpha fruticosa</i> <sup>7)</sup> | 250 bis 260° | 0,916<br>(15°) | —          | 1,50652 | Außerdem wurde Cadinen nachgewiesen.                           |

<sup>1)</sup> Williams, Jahresber. d. Chem. 1860, 495; vgl. auch Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. 3. Aufl. Bd. 3, S. 538.

<sup>2)</sup> G. Bouchardat, Bull. Soc. chim. II. 24 (1875), 108. Vgl. A. Bouchardat, Liebigs Annalen 27 (1838), 30; Himly, ibidem 27 (1838), 40.

<sup>3)</sup> Der Name Heveen wurde dem Kohlenwasserstoff von Bouchardat nach der Kautschuk liefernden *Hevea guianensis* gegeben.

<sup>4)</sup> van Romburgh, Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 57.

<sup>5)</sup> Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 29 (1896), 1811.

<sup>6)</sup> Beckurts u. Troeger, Arch. der Pharm. 236 (1898), 397.

<sup>7)</sup> Pavesi, Estratto dall' Annuario della Soc. Chimica di Milano 11 (1904), 3; Estratto dai „Rendiconti“ del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. (II.) 37 (1904), 487; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 8.

| Sesquiterpen<br>aus   | Sdp.   | d                                | $\alpha_D$                        | $n_D$   | Bemerkungen  |
|---|--|----------------------------------|-----------------------------------|---------|--|
| Öl des Rhizoms von<br><i>Aralia nudicaulis</i><br>(Aralien) <sup>1)</sup> | 260 bis 270°   | 0,9086<br>(20°)                  | —7 bis —8°<br>(Benzol-<br>lösung) | 1,49936 |  |
| Boldoblätteröl <sup>2)</sup> . . .  | 265 bis 275°   | —                                | —7°                               | —       |  |
| Baldrianöl <sup>3)</sup> . . . . .  | 160 bis 165°<br>(50 mm)                              | —                                | —9,2°                             | —       |  |
| Calmuswurzelöl <sup>4)</sup> . . .  | 255 bis 258°   | 0,942<br>(0°)<br>0,9323<br>(14°) | —                                 | —       |  |
| Cascarillöl <sup>5)</sup> I . . . . .                                     | 178 bis 181°<br>(100 mm)<br>255 bis 257°<br>(760 mm) | 0,911<br>(20°)                   | $[\alpha]_D + 23,49^\circ$        | —       | Es war nicht möglich, von diesen beiden Sesquiterpenen ein festes Hydrochlorid, Bromid oder Nitrosit zu erhalten.              |
| „ II . . . . .  | 185 bis 190°<br>(100 mm)<br>260 bis 265°<br>(760 mm) | 0,924<br>(20°)                   | $[\alpha]_D + 7,36^\circ$         | —       |  |
| Ceylon-Citronellöl <sup>6)</sup><br>(schweres Sesqui-<br>terpen)          | 170 bis 172°<br>(16 mm)<br>272 bis 275°<br>(760 mm)  | 0,912<br>(15°)                   | + 5° 50'                          | —       | Kristallisierte Derivate wur-<br>den nicht erhalten.   |
| Conimaharzöl <sup>7)</sup> . . . . .                                      | 264°   | —                                | —                                 | —       |  |
| Cryptomeriaöl <sup>8)</sup> . . . . .                                     | —  | 0,918                            | $[\alpha]_D - 10^\circ 34'$       | —       | Es kommt auch Cadinen<br>in dem Öle vor. Suginen<br>bildet mit 2 Mol. Halogen-<br>wasserstoff flüssige Addi-<br>tionsprodukte. |

<sup>1)</sup> Alpers, Americ. Journ. Pharm. 71 (1899), 370.

<sup>2)</sup> Tardy, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 19 (1904), 132.

<sup>3)</sup> Oliviero, Compt. rend. 117 (1893), 1096; Bull. Soc. chim. III. 11 (1894), 150; 13 (1895), 917.

<sup>4)</sup> Kurbatow, Liebigs Annalen 173 (1874), 4; vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1889, 7 u. Apotheker Ztg. 21 (1906), 987.

<sup>5)</sup> Thoms, Apotheker Ztg. 14 (1899), 562; Fendler, Arch. der Pharm. 238 (1900), 688.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 19.

<sup>7)</sup> Stenhouse u. Groves, Liebigs Annalen 180 (1876), 253; Journ. chem. Soc. 29 (1876), 175.

<sup>8)</sup> Kimura, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 19 (1909), 369.

| Sesquiterpen<br>aus   | Sdp.                    | d                                | $\alpha_D$                 | $n_D$            | Bemerkungen  |
|---|-------------------------|----------------------------------|----------------------------|------------------|--|
| Cubebenöl <sup>1)</sup> . . . .   | 262 bis 263°            | —                                | linksdrehend               | —                | Der Hauptbestandteil der Sesquiterpenfraktion ist Cadinen.               |
| Eberwurzöl <sup>2)</sup> . . . .<br>(Carlinen)  | 139 bis 141°<br>(20 mm) | 0,8733<br>(22,8°)                | —                          | 1,492            |  |
| Öl von <i>Eucalyptus haemastoma</i> , sowie mehreren anderen Eucalyptusölen <sup>3)</sup><br>(Aromadendren) | 260 bis 265°            | 0,9249<br>(19°)                  | —                          | —                |  |
| Feuerkrautöl <sup>4)</sup> . . . .  | 240 bis 310°            | —                                | —                          | —                | Addiert 1 Mol. Salzsäure.  |
| Galgantöl <sup>5)</sup> . . . .   | 230 bis 240°            | 0,932<br>(20°)                   | — 27° 12'                  | 1,4922           | Durch Einwirkung von Salzsäure entsteht ein Dihydrochlorid vom Smp. 51°. |
| Gurjunbalsamöl <sup>6)</sup> . . . .<br>(Gurjunen)  | 115 bis 118°<br>(7 mm)  | 0,9207<br>bis<br>0,9247<br>(15°) | — 35°<br>bis — 130°        | 1,50252<br>(20°) | Feste Derivate wurden nicht erhalten.                                    |
| Hanföl <sup>7)</sup> (Cannaben) . . . .   | 256 bis 258°            | 0,9289<br>(0°)                   | $[\alpha]_D - 10,81^\circ$ | —                | Mit Salzsäure entsteht ein festes Chlorhydrat.                           |
| Hanfharzöl <sup>8)</sup> . . . .  | 258 bis 260°            | 0,898<br>(18°)                   | $[\alpha]_D - 8,6^\circ$   | —                |  |
| Lavendelöl <sup>9)</sup> . . . .  | 130° (15 mm)            | —                                | —                          | —                |  |
| Öl von <i>Leptospermum Liversidgei</i> <sup>10)</sup>   | —                       | 0,9024<br>(15°)                  | —                          | 1,5052<br>(16°)  |  |
| Mexican. Linaloeöl <sup>11)</sup> . . . .<br>(10 mm)  | 130 bis 140°            | —                                | —                          | —                | Addiert 4 Atome Brom.  |
| Lorbeerbeerenöl <sup>12)</sup> . . . .  | gegen 250°              | 0,925<br>(15°)                   | — 7,227°                   | —                |  |

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 235 (1887), 18.

<sup>2)</sup> Semmler, Chem. Ztg. 13 (1889), 1158.

<sup>3)</sup> H. G. Smith, Journ. and Proc. of the Royal Soc. of N. S. Wales 35 (1901); Bericht von Schimmel & Co. April 1902, 30.

<sup>4)</sup> Beilstein u. Wiegand, Berl. Berichte 15 (1882), 2854.

<sup>5)</sup> Schindelmeiser, Chem. Ztg. 26 (1902), 308.

<sup>6)</sup> Unveröffentl. Beobachtung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>7)</sup> Valenta, Gazz. chim. ital. 10 (1880), 479 u. 11 (1881), 191; Berl. Berichte 13 (1880), 2431 u. 14 (1881), 1717.

<sup>8)</sup> Wood, Spivey u. Easterfield, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 539.

<sup>9)</sup> Semmler u. Tiemann, Berl. Berichte 25 (1892), 1187.

<sup>10)</sup> Baker u. Smith, Journ. and Proc. of the Royal Society of N. S. Wales 1906; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 49.

<sup>11)</sup> Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 121 (1895), 168.

<sup>12)</sup> Blas, Liebigs Annalen 134 (1865), 1.

| Sesquiterpen<br>aus  | Sdp.   | d               | $\alpha_D$ | $n_D$           | Bemerkungen   |
|--|--|-----------------|------------|-----------------|---|
| Kessowurzelöl <sup>1)</sup> . .                            | 260 bis 280°   | —               | —          | —               | Ein festes Hydrochlorid wurde nicht erhalten.                                       |
| Öl von <i>Nardostachys<br/>jatamansi</i> <sup>2)</sup> (?) | 250 bis 254°   | 0,932<br>(15°)  | —          | —               |   |
| Patchouliöl <sup>3)</sup>                                  |  |                 |            |                 |   |
| I. Sesquiterpen  | 264 bis 265°<br>(760 mm)<br>59 bis 96°<br>(3 bis 4 mm) | 0,9335<br>(15°) | — 58° 45'  | —               |   |
| II. Sesquiterpen   | 273 bis 274°<br>(15°)                                  | 0,930<br>(15°)  | + 0° 45'   | —               |   |
| Öl von <i>Pittosporum<br/>undulatum</i> <sup>4)</sup>      | 263 bis 274°   | 0,910<br>(15°)  | ± 0°       | 1,5030<br>(20°) |   |
| Salbeiöl <sup>5)</sup> . . . . .                           | 264 bis 270°   | 0,9072<br>(24°) | + 3° 14'   | —               |   |
| Sandarakharzöl <sup>6)</sup> . .                           | 260 bis 280°   | 0,9386<br>(15°) | —          | 1,5215          | Mit Salzsäure, Nitrosylchlorid und Stickoxyd wurden keine festen Derivate erhalten. |
| Vetiveröl <sup>7)</sup> . . . . .                          | 262 bis 263°<br>(740 mm)<br>135° (12 mm)               | 0,932<br>(20°)  | + 18° 19'  | —               | Addiert 4 Atome Brom.   |
| Wintersrindenöl <sup>8)</sup> . .                          | 260 bis 270°<br>(265°)                                 | 0,9344<br>(13°) | + 11,2°    | —               | Das Hydrochlorid war flüssig.   |
| Zittwersamenöl <sup>9)</sup> . .                           | 255°   | 0,9170          | —          | —               |   |

Von den künstlich dargestellten Sesquiterpenen, die mit keinem der näher charakterisierten identisch sind, sind noch folgende zu nennen:

<sup>1)</sup> Bertram u. Gildemeister, Arch. der Pharm. 228 (1890), 486.

<sup>2)</sup> Y. Asahina, Journ. of the Pharm. Soc. of Japan 1907, 355; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 65.

<sup>3)</sup> von Soden u. Rojahn, Berl. Berichte 37 (1904), 3353.

<sup>4)</sup> Power u. Tutin, Journ. chem. Soc. 89 (1906), 1083.

<sup>5)</sup> Sugiura u. Muir, Pharmaceutical Journal III. 8 (1877), 191, 994; Journ. chem. Soc. 1877, II. 548; Journ. chem. Soc. 37 (1880), 678.

<sup>6)</sup> Henry, Journ. chem. Soc. 79 (1901), 1149.

<sup>7)</sup> Genvresse u. Langlois, Compt. rend. 135 (1902), 1059.

<sup>8)</sup> Arata u. Canzonari, Anales de la Sociedad Científica Argentina. Nach Arch. der Pharm. 227 (1889), 813.

<sup>9)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 144.

| Sesquiterpen<br>aus  | Sdp.   | d   | $\alpha_D$              | $n_D$                         | Bemerkungen   |
|--|--|---|-------------------------|-------------------------------|---|
| Cedrol <sup>1)</sup> . . . . .<br>(Cederncampher<br>bezw. Cypressen-<br>campher) | 263,5<br>bis 264 <sup>o</sup>  | 0,9367<br>(15 <sup>o</sup> )                                | — 85 <sup>o</sup> 57'   | 1,49798<br>(20 <sup>o</sup> ) | In geringer Menge entsteht<br>ein Nitrosochlorid vom Smp.<br>100 bis 102 <sup>o</sup> .   |
| Caryophyllendichlor-<br>hydrat vom Smp. 69<br>bis 70 <sup>o2)</sup>              | —  | 0,9191<br>(20 <sup>o</sup> )                                | — 35,39 <sup>o</sup>    | 1,49801                       | Das Sesquiterpen soll ähn-<br>liche Konstanten besitzen wie<br>das neben Cadinen im Cu-<br>bebenöl vorkommende Ses-<br>quiterpen. |
| Cubebencampher <sup>3)</sup> . . .   | —  | —   | —                       | —                             |   |
| Sesquiterpenalkohol v.<br><i>Eucalyptus Globulus</i> <sup>4)</sup>               |  |   |                         |                               |   |
| I Sesquiterpen   | 102 bis 103 <sup>o</sup><br>(6 mm)<br>247 bis 248 <sup>o</sup><br>(748 mm) | 0,8956<br>(15 <sup>o</sup> )                                | — 55 <sup>o</sup> 48'   | 1,49287<br>(20 <sup>o</sup> ) |   |
| II Sesquiterpen  | 265,5 bis 266 <sup>o</sup><br>(750 mm)                                     | 0,9236<br>(15 <sup>o</sup> )                                | + 58 <sup>o</sup> 40'   | 1,50602<br>(20 <sup>o</sup> ) |   |
| Gonystylol <sup>5)</sup> . . . . .   | 137 bis 139 <sup>o</sup><br>(17 mm)  | 0,9183<br>(17 <sup>o</sup> )                                | + 40 <sup>o</sup>       | —                             | Mol.-Refr. gef. 66,7.   |
| Ledumcampher <sup>6)</sup> . . .<br>(Ledol)                                      | 264 <sup>o</sup><br>(752 mm)   | 0,9349<br>(0 <sup>o</sup> )<br>0,9237<br>(19 <sup>o</sup> ) | —                       | —                             |   |
| Maaliakohl <sup>7)</sup> . . . . .   | 270,8 bis 271 <sup>o</sup><br>(754 mm)                                     | 0,9190<br>(15 <sup>o</sup> )                                | $[\alpha]_D + 131,99^o$ | 1,52252<br>(20 <sup>o</sup> ) | Mol.-Refr. gef. 67,98.  |
| Patchoulialkohl <sup>8)</sup> . . .  | 255 bis 256 <sup>o</sup>   | 0,9334<br>(15 <sup>o</sup> )                                | — 36 <sup>o</sup> 52'   |                               |   |

Sesquiterpene, die nicht näher charakterisiert wurden, finden sich noch im ätherischen Öl von *Blumea balsamifera*, *Basilicumöl*, *Cajeputöl*, *Edeltannennadelöl*, *Fenchelöl*, *Hemlocktannennadelöl*, *Lorbeerblätteröl*, *Quendelöl* und *Schafgarbenöl*.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 20 und April 1910.

<sup>2)</sup> Schreiner u. Kremers, *The Sesquiterpenes*, Milwaukee 1904, S. 108.

<sup>3)</sup> E. Schmidt, *Berl. Berichte* 10 (1877), 188.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 46.

<sup>5)</sup> Eyken, *Recueil des trav. chim. des P.-B.* 25 (1906), 44. Nach *Chem. Zentralbl.* 1906, I. 842.

<sup>6)</sup> Rizza, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 1887, 319; *Berl. Berichte* 20 (1887), Ref. 562.

<sup>7)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 80.

<sup>8)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 75.

## Alkohole.

### Aliphatische Alkohole.

Von gesättigten einwertigen Alkoholen der Fettreihe sind nur verhältnismäßig wenige in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Sie kommen seltener, und zwar meist nur die niederen Glieder, im freien Zustande, aber häufig an Fettsäuren gebunden vor; das Auftreten freier Alkohole und freier Fettsäuren ist in den meisten Fällen auf eine Zersetzung oder Verseifung vorhandener Ester während der Destillation zurückzuführen. Es kann allerdings auch vorkommen, daß in einem Destillat freie Alkohole gefunden werden, wenn das Destillationsmaterial Kohlenhydrate enthält und vor der Verarbeitung eine gelinde Gärung durchgemacht hat; so ist z. B. Äthylalkohol im Destillate kurze Zeit gelagerter Rosenblätter beobachtet worden.

Die Darstellungsweisen dieser Alkohole sind die gewöhnlichen. In der Praxis dienen zur Herstellung, besonders der höheren Glieder, vielfach ätherische Öle, die den betreffenden Alkohol als Ester enthalten. Sehr brauchbar ist auch das Verfahren von Bouveault und Blanc<sup>1)</sup>, nach dem sich primäre Alkohole durch Reduktion der Ester der zugehörigen Säuren mit Natrium und Alkohol bilden.

Die Eigenschaften der aliphatischen Alkohole ändern sich mit der Zunahme der Kohlenstoffatome ziemlich beträchtlich und sind, soweit das nötig erschien, im folgenden angegeben.

Identifizieren lassen sich die einzelnen Alkohole durch ihre Konstanten, sowie durch die Oxydationsprodukte. Von Derivaten seien als besonders charakteristisch die Phenylurethane genannt, die man durch Vermischen gleicher Teile von Phenylisocyanat und dem betreffenden Alkohol erhält; sie scheiden sich beim Stehen des Gemisches in kristallinischer Form ab.

<sup>1)</sup> D. R. P. 164294. Vgl. auch Compt. rend. 136 (1903), 1676; 137 (1903), 60.

**Methylalkohol**,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , tritt oft bei der Wasserdampfdestillation pflanzlicher Stoffe unter den Destillationsprodukten auf, und zwar findet er sich wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser häufig nur in den Destillationswässern, meist zusammen mit Furfurol und Diacetyl. Es ist anzunehmen, daß sich diese drei Körper während der Destillation durch Zersetzungsvorgänge aus der Cellulose des Rohmaterials bilden. Bis jetzt ist Methylalkohol nachgewiesen worden im Destillationswasser des Cypressenöls, Sadebaumöls, Vetiveröls, Irisöls, im Öl aus den Blättern von *Indigofera galeoides*, in den Blättern des Guatemala-Indigos, im Cocablätteröl, in den Destillationswässern des Sappanblätteröls, westindischen Sandelholzöls, Teeöls, Nelkenöls, des Öls von *Eucalyptus amygdalina*, des Bayöls, Pastinaköls, Kerbelöls, Bärenklauöls, des Öls aus den Früchten von *Heracleum giganteum* und des Ageratumöls. Außerdem als Myristat im Irisöl, als Benzoat im Tuberosenöl (?) und Ylang-Ylangöl, als Cinnamat im Wurzelöl von *Alpinia malaccensis* und Wartaraöl, als Salicylat im Tuberosenpomadenöl, Birkenrindenöl, Canangaöl, Rautenöl, Cassieblütenöl, Teeöl und Wintergrünöl, als Methylanthranilsäureester im Mandarinenöl, als Anthranilsäureester im Neroli- und Jasminöl.

Identifiziert werden kann der Methylalkohol durch den Sdp.  $64^\circ$ , die Dichte 0,810 bei  $15^\circ$ , sowie durch die Überführung in Jodmethyl oder in den bei  $54^\circ$  schmelzenden neutralen Oxalester.

**Äthylalkohol**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Als normaler Bestandteil ätherischer Öle ist Äthylalkohol nur vereinzelt beobachtet worden, nämlich im Vorlauf des Indigoferaöls, im Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia* und in den Destillationswässern von *Eucalyptus amygdalina*, Kerbelöl, Pastinaköl und von *Heracleum giganteum*. Sein Vorkommen im Destillat von in Gärung übergegangenen Rosenblättern wurde schon oben erwähnt. Im veresterten Zustande findet er sich als Butyrat im Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum*, als Caprinat im Cognacöl und als Cinnamat im Storaxöl und im Kaempferiaöl.

Eine wesentliche Rolle spielt Äthylalkohol als eins der am meisten gebrauchten Verfälschungsmittel ätherischer Öle.

Nachgewiesen wird er durch seine Konstanten (Sdp.  $78^\circ$ ;  $d_{15^\circ}$  0,794) sowie durch Überführung in Äthyljodid oder Jodoform.

**n-Butylalkohol**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ , kommt als Ester im Römisch Kamillenöl vor. Er hat bei  $20^\circ$  das spezifische Gewicht 0,810 und siedet bei  $117^\circ$ ; sein Phenylurethan schmilzt zwischen  $55$  und  $56^\circ$ <sup>1)</sup>.

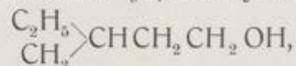
**Isobutylalkohol**,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CHCH}_2\text{OH}$ , ist nach H. G. Smith im Destillationswasser von *Eucalyptus amygdalina* enthalten. Sein Siedepunkt liegt bei  $108,4^\circ$ , das spez. Gewicht bei 0,8003 ( $18^\circ$ ); er liefert ein bei  $80^\circ$  schmelzendes Phenylurethan<sup>1)</sup>.

**Isoamylalkohol**,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , ist frei ein Bestandteil des Öls von *Eucalyptus Globulus*, *E. amygdalina*, des Réuniongeraniumöls<sup>2)</sup>, Lavendelöls und französischen Pfefferminzöls. Verestert kommt er vor im Öl von *Eucalyptus Globulus*, *E. aggregata*, im Römisch Kamillenöl und im Cognacöl.

Sein zum Husten reizender Geruch, der Siedepunkt  $131^\circ$ , das bei  $52$  bis  $53^\circ$  schmelzende Phenylurethan, sowie die Oxydation zu Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure lassen ihn leicht erkennen.

**n-Hexylalkohol**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ , ist als Ester im Wurmfarfarnöl, Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum* enthalten. Er siedet bei  $157^\circ$  und hat das spez. Gewicht 0,8204 ( $20^\circ$ ). Bei der Oxydation liefert er Capronsäure, Sdp.  $205^\circ$ .

Aktiver Hexylalkohol ( $\beta$ - $\beta$ -Methyläthylpropylalkohol)



findet sich als Angelicasäureester im Römisch Kamillenöl. Er ist durch seine Rechtsdrehung bemerkenswert,  $[\alpha]_D + 8,2^\circ$ ;  $d_{15^\circ}$  0,829; Sdp.  $154^\circ$ . Chromsäuregemisch oxydiert ihn zu der bei  $196$  bis  $198^\circ$  siedenden aktiven Capronsäure.

**Heptylalkohol.** Von Heptylalkoholen wurde Methyl-n-amylcarbinol,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \end{matrix} \text{>CHOH}$ , von Masson<sup>3)</sup> im Nelkenöl nachgewiesen. Er gibt folgende Konstanten an: Sdp.  $157$  bis

<sup>1)</sup> Blaise, Bull. Soc. chim. III. 29 (1903), 327.

<sup>2)</sup> Es ist nicht sicher festgestellt worden, ob hier gewöhnlicher Isoamylalkohol vorliegt.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 149 (1909), 630.

158°,  $d_{20}$  0,8344. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch geht der Alkohol in Methyl-n-amylketon (Smp. des Semicarbazon 122 bis 123°) über, was zu seinem Nachweis benutzt werden kann. Hierzu eignet sich auch der Brenztraubensäureester, dessen Semicarbazon bei 118 bis 119° schmilzt.

**n-Octylalkohol**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ , kommt vielleicht in freiem Zustande im Bärenklauöl und im Öl von *Heracleum giganteum* vor, worin er sich auch als Acetat befindet. Als Propionat (?) ist er im Pastinaköl gefunden worden, als Butyrat im Wurmfarneöl und Pastinaköl, als i-Valerianat im Wurmfarneöl, als Capronat, Caprinat und Laurinat im Bärenklauöl.

Der Nachweis erfolgt durch die Konstanten (Sdp. 196 bis 197°;  $d_{16}$  0,8278), sowie durch Oxydation zu Octylaldehyd, (dessen  $\beta$ -Naphthochinoninsäure bei 234° schmilzt), oder zu Caprylsäure vom Smp. 16,5° und Sdp. 232 bis 234°.

**n-Nonylalkohol**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$ , ist als Caprylsäureester im süßen Pomeranzenöl aufgefunden worden. Er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 213,5° und hat einen rosenartigen, dem des Citronellols verwandten Geruch. Stephan<sup>1)</sup> gibt für den durch den Phthalester gereinigten Alkohol folgende Eigenschaften an:

Sdp. 98 bis 101° (12 mm),  $d_{15}$  0,840,  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ,  $n_{D15}$  1,43582. Identifizieren kann man den Nonylalkohol durch seine Oxydationsprodukte (Nonylaldehyd und Pelargonsäure, Smp. 12,5°), sowie durch das bei 62 bis 64° schmelzende Phenylurethan.

Ein sekundärer Nonylalkohol, Methyl-n-heptylcarbinol,

$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6 \end{array} \text{CHOH}$ , ist von Power und Lees<sup>2)</sup> in einem algerischen Rautenöl und von Masson<sup>3)</sup> im Nelkenöl aufgefunden worden. Seine Eigenschaften werden folgendermaßen angegeben:

Sdp. 198 bis 200° (765 mm),  $d_{16}^{19}$  0,8273,  $\alpha_D$  (50 mm) — 3°44' (Power und Lees); Sdp. 195 bis 196°,  $d_{20}$  0,8399 (Masson).

Man kann ihn kennzeichnen durch Oxydation zum Methyl-n-heptylketon und dessen Überführung in das Semicarbazon (Smp. 118 bis 119°). Mit Brenztraubensäure bildet er einen

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 532.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 81 (1902), 1592.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 149 (1909), 630.

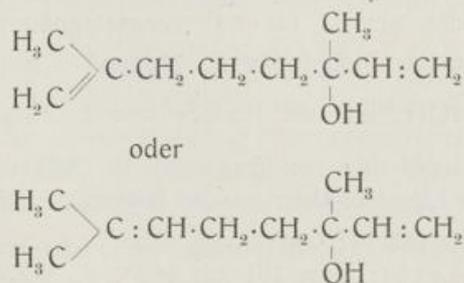
bei 126 bis 127° (16 mm) siedenden Ester, dessen Semicarbazon bei 117° schmilzt.

**Undecylalkohol.** Ein sekundärer Undecylalkohol, Methyl-n-nonylcarbinol  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CHOH}$ , ist gleichfalls in dem vorher erwähnten algerischen Rautenöl beobachtet worden. Power und Lees geben für den gereinigten Alkohol folgende Konstanten an: Sdp. 231 bis 233°,  $\alpha_D$  (25 mm) — 1°18'.

Nachgewiesen wird er durch Oxydation zum Methyl-n-nonylketon (Smp. des Oxims 46°; Smp. des Semicarbazons 123 bis 124°).

Von ungesättigten aliphatischen Alkoholen sind als niedere Glieder zu nennen der im Teeblätteröl enthaltene Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ , der vielleicht als Hexylenalkohol, und der im Gaultheriaöl vorkommende Alkohol  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ , der vielleicht als Octylenalkohol anzusehen ist. Von weit größerem Interesse sind die Terpenalkohole  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , Linalool, Geraniol und Nerol, sowie der gleichfalls ungesättigte Alkohol mit offener Kohlenstoffkette  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , Citronellol, die sowohl frei, als auch in Gestalt von Estern in ätherischen Ölen vorkommen und wegen ihres Wohlgeruches wichtige Bestandteile dieser sind.

#### Linalool.



Das Linalool („Licareol“ Barbiers), das ziemlich verbreitet ist und in beiden optischen Modifikationen vorkommt, bildet den Hauptbestandteil der Linaloeöle. Die mexikanischen Linaloeöle enthalten d- und l-Linalool, und zwar den rechtsdrehenden Alkohol im Öl der Samen, den linksdrehenden im Öl des Holzes. Im Cayenne-Linaloeöl ist aber nur l-Linalool gefunden worden.

Außerdem ist es enthalten als d-Linalool im canadischen Schlangenzwurzelöl, Muskatnußöl, Wartaraöl, süßen Pomeranzenöl, Corianderöl; als l-Linalool im Ylang-Ylangöl, Champacablütenöl, Ceylon-Zimtöl, Blätteröl von *Cinnamomum Loureirii*, Lorbeerblätteröl, Sassafrasblätteröl, Rosenöl, Réunion-Geraniumöl, Bergamottöl, Neroliöl, Petitgrainöl, Citronenöl, italienischen Limettöl, Spiköl, Thymianöl, Spanisch Hopfenöl, Muskateller Salbeiöl, deutschen und französischen Basilicumöl und im russischen Krauseminzöl. Bei einigen anderen Ölen, in denen Linalool nachgewiesen wurde, fehlen Angaben über Drehungsrichtung des Alkohols; es sind dies Citronellöl, Hopfenöl, Kuromojiöl, Limettblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum*, Wurzelöl von *Cinnamomum Loureirii*, Mandarinenöl und Gardeniaöl. Als Acetat kommt Linalool vor im Sassafrasblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedunculatum*, Bergamottöl, Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, italienischen Limettöl, Jasminblütenöl, Lavendelöl, Muskateller Salbeiöl, Blätteröl von *Mentha citrata*, Gardeniaöl, als Butyrat im Lavendelöl, als Isobutytrat im Ceylon-Zimtöl und als Isovalerianat im Sassafrasblätteröl. Auch kommt es verestert im Hopfenöl vor.

Reines Linalool aus einem kristallisierten Derivate darzustellen, ist bisher nicht gelungen, man ist zur Isolierung dieses Alkohols auf die fraktionierte Destillation der zweckmäßig vorher verseiften Öle angewiesen; die für Linalool angegebenen Konstanten beziehen sich daher durchweg auf in dieser Weise gewonnene Produkte. Will man den erhaltenen Alkohol von indifferenten Verbindungen, z. B. Terpenen, befreien, so kann man ihn nach dem von Tiemann<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Linalools in das Natriumsalz des sauren Phthalsäureesters überführen, das in Wasser löslich und durch alkoholisches Kali verseifbar ist; das regenerierte Linalool muß der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Äther entzogen werden, da es, wie die Abnahme des Drehungsvermögens beweist, Veränderungen<sup>2)</sup> erleidet, sobald es aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasserdampf übergetrieben wird.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 837.

<sup>2)</sup> Diese Veränderungen scheinen chemischer Natur zu sein und nicht auf einer Inversion zu beruhen. Die Drehung des l-Linalools wird beim Kochen mit Kali nicht geändert. Charabot, Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 549.

Je nach dem Ausgangsmaterial und der Art der Darstellung werden Präparate erhalten, die in ihren Eigenschaften geringe Unterschiede aufweisen; bei der Beurteilung der Reinheit eines Präparates kann man folgende Daten zugrunde legen:

Sdp. 197 bis 199°, 85 bis 87° (10 mm),  $d_{15^\circ}$  0,870 bis 0,875,  $n_{D20^\circ}$  1,4630 bis 1,4690<sup>1)</sup>.

Sdp. 86 bis 87° (14 mm),  $d_{20^\circ}$  0,8622 (?),  $n_D$  1,46108<sup>2)</sup>.

Sdp. 198 bis 199° (760 mm), 88,3 bis 89,5° (13 mm),  $d_{15^\circ}$  0,870,  $n_{D20^\circ}$  1,4668<sup>3)</sup>.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an technischen Präparaten eigener Fabrikation folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 197 bis 199°, 69 bis 71° (4 mm),  $d_{15^\circ}$  0,869 bis 0,873,  $\alpha_D$   $-3^\circ$  bis  $-17^\circ$  resp.  $+9^\circ$  bis  $+13^\circ$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,462 bis 1,464, löslich in 10 bis 15 Vol. 50-prozentigen, in 4 bis 5 Vol. 60-prozentigen und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Das Drehungsvermögen ist nicht feststehend, als höchste Ablenkungen wurden bisher beobachtet für l-Linalool aus Limettöl [ $\alpha_D$   $-20^\circ 7'$ <sup>3)</sup>], für d-Linalool aus süßem Pomeranzenschalenöl [ $\alpha_D$   $+19^\circ 18'$ <sup>4)</sup>]. In den meisten Fällen und besonders bei schwach drehenden Präparaten dürfte es sich immer um Gemische der beiden optischen Modifikationen handeln, wobei die im Überschuß vorhandene den Ausschlag gibt.

Künstlich läßt sich Linalool, allerdings nur in inaktivem Zustande, gewinnen, wenn Geraniol mit Wasser im Autoklaven auf 200° erhitzt wird<sup>5)</sup>, oder wenn das durch Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol entstehende Linalylchlorid mit alkoholischem Kali oder Silbernitrat behandelt wird<sup>6)</sup>. Über seine Bildung aus geranylphthalestersäurem Natrium vgl. S. 378.

Als ungesättigter Alkohol mit zwei Doppelbindungen zeigt auch Linalool Additionsreaktionen, es verbindet sich mit Brom,

<sup>1)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 110.

<sup>2)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 834.

<sup>3)</sup> Gildemeister, Arch. der Pharm. 233 (1895), 179.

<sup>4)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 529.

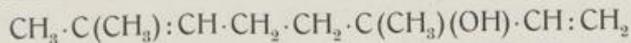
<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 25.

<sup>6)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 832; Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 27.

sowie ferner mit Halogenwasserstoffen zu Verbindungen, die, mit Ausnahme von Linalylchlorid<sup>1)</sup>,  $C_{10}H_{17}Cl$  (Sdp. 95 bis 96° bei 6 mm), noch wenig untersucht worden sind.

Die ungesättigte tertiäre Natur dieses Alkohols prägt sich in seinem Verhalten gegen Reagentien aus; während Alkalien in der Kälte wenig auf ihn einwirken, wird er durch organische Säuren entweder in Geraniol, Nerol oder, besonders bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure, in Terpeneol umgewandelt, während Mineralsäuren unter Wasserabspaltung oder Wasseranlagerung Verbindungen mit ringförmiger Struktur bilden. So entsteht beim Schütteln mit 5-prozentiger Schwefelsäure Terpinhydrat<sup>2)</sup>, beim Erhitzen mit Eisessig und Acetanhydrid Geranylacetat, das Acetat des dem angewendeten Linalool entgegengesetzt drehenden festen Terpeneols<sup>3)</sup>, sowie Nerylacetat<sup>4)</sup>. Ameisensäure führt bei mittlerer Temperatur (20°) ebenfalls in die Ester des Ausgangsmaterials und des diesem entgegengesetzt drehenden festen Terpeneols über; in gelinder Wärme hingegen (60 bis 70°) findet Wasserabspaltung und Bildung der Kohlenwasserstoffe Dipenten und Terpinen statt<sup>5)</sup>.

Gegen die einzelnen Oxydationsmittel verhält sich Linalool verschieden. Mit ganz verdünnter Permanganatlösung bilden sich wahrscheinlich zunächst, unter gleichzeitiger Wasseranlagerung, mehrwertige Alkohole, die nicht im reinen Zustande isolierbar sind und bei weiterer Oxydation mit Permanganat oder Chromsäuregemisch in Aceton und Lävulinsäure gespalten werden<sup>6)</sup>. Diesem Ergebnis entsprechend und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Linalool optisch aktiv ist und somit ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten muß, hat man für diesen Alkohol die Formel eines Dimethyl-2,6-octadien-2,7-ols-6



abgeleitet<sup>7)</sup>. Vielleicht kommt ihm aber auch die andere, auf S. 368 angeführte Formel zu. Oxydiert man Linalool nur mit

<sup>1)</sup> Dupont u. Labaune, Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 21

<sup>2)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 2137.

<sup>3)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 109.

<sup>4)</sup> Zeitschel, Berl. Berichte 39 (1906), 1780.

<sup>5)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 601.

<sup>6)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2130.

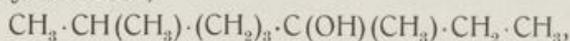
<sup>7)</sup> Ibidem 2131.

Chromsäuregemisch, so erleidet es durch das saure Oxydationsmittel zunächst eine Umlagerung und wird dann in den Aldehyd des Geraniols, Citral, übergeführt<sup>1)</sup>; die Oxydation geht aber meist noch weiter und man erhält nebenbei Abbauprodukte des Citrals, nämlich Methylheptenon, Lävulinsäure usw. Das von Bertram und Walbaum<sup>1)</sup> bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd beobachtete kristallisierte Derivat hat sich als Terpinhydrat erwiesen, das seine Entstehung wohl in erster Linie dem Gehalte des Wasserstoffsperoxyds an Mineralsäure verdankt.

Beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° entstehen aus Linalool und Linalylacetat schwefelhaltige Verbindungen, die H. Erdmann<sup>2)</sup> „Thiozonide“ genannt hat. Das Monothiozonid des Linalylacetats, das wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{12}H_{20}O_2S_3$  besitzt, ist ein schwarzbrauner Sirup von eigenartigem Geruch. Mit Salzen und Sulfiden der Schwermetalle entstehen in geeigneten Lösungsmitteln Niederschläge, von denen die Goldverbindung besonders charakteristisch ist. Linalool scheint mit beiden Doppelbindungen zu reagieren unter Bildung eines Dithiozonids, das aber nicht isoliert werden konnte, da unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff die Verbindung  $C_{10}H_{16}OS_5$  entstand<sup>3)</sup>.

Beim Behandeln mit Reduktionsmitteln nimmt Linalool keinen Wasserstoff auf, verliert aber sehr leicht seinen Sauerstoff unter Bildung des zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffs Linaloolen  $C_{10}H_{18}$ ; dieser entsteht, wenn Linalool in seine Natriumverbindung übergeführt oder mit Natriummetall in alkoholischer Lösung behandelt oder mit Zinkstaub auf 220 bis 230° erhitzt wird<sup>4)</sup>. Die eben erwähnte Natriumverbindung ist in überschüssigem Linalool leicht löslich. Sie kann zur Reindarstellung des Alkohols benutzt werden.

Durch Reduktion des Linalools mit Hilfe von Nickel und Wasserstoff erhielt Enklaar<sup>5)</sup> außer 2,6-Dimethyloctan auch 2,6-Dimethyloctanol-6,



<sup>1)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 45 (1892), 599.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 362 (1908), 137.

<sup>3)</sup> H. Erdmann, loc. cit.

<sup>4)</sup> Semmler, Berl. Berichte 27 (1894), 2520.

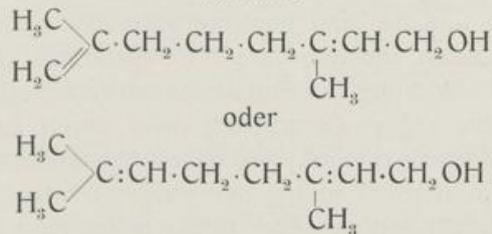
<sup>5)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 2083; Recueil des trav. chim. des P.-B. 27 (1908), 411; Chem. Zentralbl. 1908, II. 1926.

was für die Richtigkeit der oben angegebenen, von Tiemann und Semmler aufgestellten Formel spricht.

Die Ester des Linalools sind, soweit sie für die ätherischen Öle in Betracht kommen, mehr oder weniger stark und angenehm riechende Flüssigkeiten, die bei Atmosphärendruck nicht unzerstört destillierbar sind; ihre synthetische Darstellung stößt insofern auf Schwierigkeiten, als Linalool gegen Säuren ziemlich empfindlich ist und Umlagerungen erleidet, so daß die beim Kochen von Linalool mit Säureanhydriden oder nach dem Verfahren des Deutschen Reichs-Patents 80711 erhaltenen Produkte wohl der Hauptsache nach aus Estern des Linalools bestehen, daneben aber auch solche des Geraniols und Terpeneols enthalten.

Zur Identifizierung des Linalools geeignete Verbindungen sind das Phenylurethan vom Smp. 65 bis 66° und das  $\alpha$ -Naphthylurethan vom Smp. 53°. Zum weiteren Nachweis kann man das Linalool durch Oxydation in Citral überführen und dieses durch die von Doebner entdeckte Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure charakterisieren (s. Citral). Bei gleichzeitiger Gegenwart von Citral oder Citronellal werden diese vorher durch die Bisulfitverbindung abgeschieden.

#### Geraniol.



Der dem Linalool isomere, sich von ihm aber durch die optische Inaktivität, höheren Siedepunkt und höheres spezifisches Gewicht unterscheidende Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , Geraniol („Lemonol“ von Barbier und Bouveault; „Rhodinol“ von Erdmann und Huth und von Poleck) findet sich im freien wie veresterten Zustande ziemlich häufig in ätherischen Ölen. Er macht den Hauptbestandteil des Palmarosaöles sowie des deutschen und türkischen Rosenöles aus und ist in beträchtlichen Quantitäten im Geranium-, Citronell- und Lemongrasöl enthalten. Außerdem ist Geraniol gefunden worden im Gingergrasöl, cana-

dischen Schlangenzwurzöl, Ylang-Ylangöl, Champacablütenöl, Muskatnußöl, Sassafrasblätteröl, Lorbeerblätteröl, Kuromojiöl, Tetrantheraölen (?), Cassieblütenöl (von *Acacia Cavenia* und *A. Farnesiana*), Neroliöl, Petitgrainöl, Corianderöl, mexicanischen und Cayenne-Linaloeöl, Öl von *Darwinia fascicularis* (?), Öl von *Eucalyptus Macarthuri*, *E. Staigeriana*, *Leptospermum Liversidgei*, Verbenaöl, Spiköl (?) und Lavendelöl. Verestert kommt Geraniol vor als Acetat im Nadelöl von *Callitris glauca*, Palmarosaöl, Lemongrasöl, Sassafrasblätteröl, Kuromojiöl, Citronenöl, Petitgrainöl, Öl von *Eucalyptus Macarthuri*, *E. Staigeriana*, *Leptospermum Liversidgei*, Öl von *Darwinia fascicularis*, Lavendelöl, als Isovalerianat im Sassafrasblätteröl, als n-Capronat im Palmarosaöl und Lavendelöl und als Tiglinat im Geraniumöl.

Geraniol gibt als primärer Alkohol mit wasserfreiem Chlorcalcium eine kristallisierte, in Lösungsmitteln wie Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, unlösliche Doppelverbindung<sup>1)</sup>, die durch Wasser wieder in Chlorcalcium und Geraniol zerlegbar ist; diese Eigenschaft ermöglicht in einfachster Weise die Darstellung chemisch reinen Geraniols (s. unten). Auch mit Magnesiumchlorid, Calcium- und Magnesiumnitrat entstehen kristallisierte Verbindungen<sup>2)</sup>.

Zur Isolierung des Geraniols aus Gemischen mit Kohlenwasserstoffen u. s. w. sind noch verschiedene andere Verfahren angegeben worden, die alle darauf hinauslaufen, daß man entweder durch Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des rohen Geraniols<sup>3)</sup> oder durch Erwärmen von Geraniol mit Phthalsäureanhydrid ohne Lösungsmittel im Wasserbade<sup>4)</sup> oder in Benzollösung<sup>5)</sup> den sauren Phthalsäureester des Geraniols darstellt und entweder diesen selbst oder sein Natriumsalz, das man in reinem Zustande aus dem kristallisierten Silber-salz darstellen kann, durch alkoholisches Kali verseift. Die genannten Verfahren besitzen indessen vor der Chlorcalcium-Methode keine Vorzüge, sie sind im Gegenteil umständlicher und liefern durchaus kein reineres Produkt als diese.

<sup>1)</sup> Jacobsen, Liebigs Annalen 157 (1871), 234.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 38.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Krüger, Berl. Berichte 29 (1896), 901.

<sup>4)</sup> H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 15.

<sup>5)</sup> Flatau u. Labbé, Compt. rend. 126 (1898), 1725; Bull. Soc. chim. III. 19 (1898), 633; Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 60 (1899), 248.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte reine Geraniol ist eine optisch inaktive, farblose, rosenartig riechende, ölige Flüssigkeit, die sich bei längerem Aufbewahren unter Luftzutritt durch Sauerstoffaufnahme verändert, wobei auch der Geruch leidet. Seine Eigenschaften werden wie folgt angegeben:

Sdp. 110 bis 111° (10 mm), 121° (18 mm), 230° bei Atmosphärendruck<sup>1)</sup>.

Sdp. 120,5 bis 122,5° (17 mm),  $d_{20^\circ}$  0,8894 (!),  $n_{D20^\circ}$  1,4766<sup>2)</sup>.

Sdp. 110,5 bis 111° (korr., bei 10 mm),  $d_{40}^{16^\circ}$  0,8812<sup>3)</sup>.

$d_{15^\circ}$  0,880 bis 0,883,  $n_{D17^\circ}$  1,4766 bis 1,4786<sup>4)</sup>.

An eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten fanden Schimmel & Co.:

Sdp. 229 bis 230° (757 mm), 114 bis 115° (12 mm),  $d_{15^\circ}$  0,883 bis 0,886,  $n_{D20^\circ}$  1,476 bis 1,478, löslich in 8 bis 15 Vol. 50-prozentigen und in 2,5 bis 3,5 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Als primärer Alkohol geht Geraniol bei der Oxydation in den zugehörigen Aldehyd Citral über und kann aus diesem durch Reduktion wieder erhalten werden<sup>5)</sup>; da Citral synthetisch darstellbar ist, so ist damit auch Geraniol in die Reihe der synthetisch zu erhaltenden Verbindungen getreten.

Durch Anwendung der von Sabatier und Senderens<sup>6)</sup> angegebenen Reaktion, die in der katalytischen Wirkung von Kupfer auf primäre Alkohole bei hoher Temperatur besteht, erreichte Bouveault<sup>7)</sup> eine glatte Überführung des Geraniols in Citral.

Durch Isomerisierung entsteht (neben Terpeneol und Nerol) Geraniol oder dessen Acetat aus Linalool, wenn dieses mit Acetanhydrid längere Zeit erhitzt wird<sup>8)</sup>; umgekehrt kann Geraniol durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° (bei höherer Tem-

<sup>1)</sup> Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 508.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2711.

<sup>3)</sup> H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 3; Berl. Berichte 31 (1898), 359, Anm. 1.

<sup>4)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 110; 60 (1899), 244.

<sup>5)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 828.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 136 (1903), 738, 921, 983.

<sup>7)</sup> Bull. Soc. chim. IV. 3 (1908), 119.

<sup>8)</sup> Boucharlat, Compt. rend. 116 (1893), 1253; Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2714; Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 111.

peratur bilden sich Kohlenwasserstoffe und deren Polymerisationsprodukte) wieder in Linalool zurückverwandelt werden<sup>1)</sup>. Durch die Einwirkung von Salzsäure auf ein im Wasserbade erwärmtes Geraniol-Toluol-Gemisch bildet sich Linalylchlorid, das mit Silbernitratlösung Linalool liefert<sup>2)</sup>. Hierdurch läßt sich erklären, daß Tiemann<sup>3)</sup> durch Behandlung der bei der Einwirkung von Salzsäure auf Geraniol entstehenden Reaktionsprodukte mit alkoholischem Kali Linalool erhielt.

Im allgemeinen ist Geraniol nicht in dem Maße durch Säuren veränderbar wie Linalool, doch kann durch saure Reagentien eventuell Ringschluß unter Bildung von Cyclogeraniol erfolgen. Durch Kochen mit Acetanhydrid wird es quantitativ in das Acetat übergeführt, aber nicht isomerisiert. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure wird es, ebenso wie Linalool, jedoch schwieriger, in Terpinhydrat umgewandelt<sup>4)</sup>. Konzentrierte Ameisensäure wirkt, wie Kaliumbisulfat oder Phosphorsäureanhydrid, wasserentziehend auf Geraniol; während durch Kaliumbisulfat ein Kohlenwasserstoff mit offener Kohlenstoffatomkette entstehen soll<sup>4)</sup>, bilden sich durch die anderen Reagentien Terpene, durch Ameisensäure  $\alpha$ -Terpineol, Dipenten und Terpinen<sup>5)</sup>. Durch Reduktion des Geraniols mittels Platinmohr und Wasserstoff erhielten Willstätter und Mayer<sup>6)</sup> ein Gemisch von 2,6-Dimethyloctan und 2,6-Dimethyloctanol-8. Dieselben Produkte erhielt Enklaar<sup>7)</sup> bei der Reduktion nach der Sabatier'schen Methode, wobei außerdem noch ein nicht näher charakterisierter cyclischer Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  entsteht.

Alkalien wirken in der Kälte kaum auf den Alkohol ein; wird er dagegen mit einer konzentrierten alkoholischen Alkalilösung auf 150° erhitzt, so soll sich nach Barbier<sup>8)</sup> unter Kohlensäureabspaltung ein tertiärer Alkohol  $C_9H_{18}O$  bilden;

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 25.

<sup>2)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 832; Dupont u. Labaune, Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 27.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 2138.

<sup>4)</sup> Semmler, Berl. Berichte 24 (1891), 683.

<sup>5)</sup> Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 195; 53 (1896), 236; Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 60 (1899), 244.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 1475.

<sup>7)</sup> Ibidem 2083.

<sup>8)</sup> Compt. rend. 126 (1898), 1423.

diese Angabe beruht indessen auf einem Irrtum, denn der entstehende Alkohol ist Methylheptenol  $C_8H_{16}O^1$ ).

Die durch Addition von Brom und Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Geraniol entstehenden Verbindungen sind meist flüssige und ziemlich leicht veränderliche Körper, doch kann ein kristallisiertes, bei 70 bis 71° schmelzendes Tetrabromid dargestellt werden<sup>2)</sup>.

Wie schon auf S. 375 angegeben ist, liefert auch Geraniol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch zunächst einen Aldehyd, Citral,  $C_{10}H_{16}O^3$ ), unter besonderen Versuchsbedingungen kann jedoch auch Methylheptenon erhalten werden<sup>4)</sup>. Daneben treten aber weitere Abbauprodukte dieses Aldehyds auf, sodaß der Übergang durchaus nicht quantitativ erfolgt. Beim Schütteln mit ganz verdünnter Permanganatlösung bilden sich wahrscheinlich zunächst mehrwertige Alkohole, die durch Chromsäuregemisch zu Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure oxydiert werden<sup>5)</sup>. Da Geraniol optisch inaktiv und ein primärer Alkohol ist, hat man ihm, gestützt auf das Ergebnis der Oxydation, die Formel eines Dimethyl-2,6-octadien-2,6-ols-8



zugeschrieben<sup>6)</sup>. Daneben scheint jedoch auch die oben angeführte isomere Formel manches für sich zu haben. Wie Citronellol kann auch Geraniol Natriumbisulfit anlagern und zwar 2 Moleküle, da es 2 Doppelbindungen enthält<sup>7)</sup>.

Das Vorkommen von Estern des Geraniols in ätherischen Ölen ist bereits oben erwähnt. Da Geraniol gegen Säuren ziemlich beständig ist, so können seine Ester künstlich aus Säureanhydriden und Geraniol allein, oder aber aus Säurechloriden und Geraniol unter Zusatz von Pyridin<sup>8)</sup> dargestellt werden. Die Fettsäureester sind durchweg flüssig und um so schwächer im Geruche, je größer das Molekül des in ihnen

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1898, 68; Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 2991.

<sup>2)</sup> v. Soden u. Treff, Berl. Berichte 39 (1906), 913.

<sup>3)</sup> Semmler, Berl. Berichte 23 (1890), 2965; 24 (1891), 203.

<sup>4)</sup> Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2720.

<sup>5)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2130.

<sup>6)</sup> Ibidem 2132.

<sup>7)</sup> Labbé, Bull. Soc. chim. III. 21 (1898), 1079.

<sup>8)</sup> H. u. E. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 14; Berl. Berichte 31 (1898), 356.

vorhandenen Säurerestes ist. Das Formiat und das Acetat sind bei den später besprochenen Estern näher beschrieben.

Von den sonstigen Estern des Geraniols sind noch der Diphenylcarbaminsäureester und der saure Phthalsäureester erwähnenswert, weil beide kristallisieren und der erstere ein zur Identifizierung des Geraniols sehr geeignetes Derivat ist (s. S. 379), während die Phthalestersäure (Smp. 47°)<sup>1)</sup> zur Darstellung reinen Geraniols benutzt werden kann. Zu beachten ist, daß geranylphthalestersaures Natrium bei der Destillation mit Wasserdampf zum Teil in Linalool übergeht<sup>2)</sup>. Auch ein Tetrabromid der Phthalestersäure ist bekannt, das bei 114 bis 115° schmilzt; das Silbersalz der Phthalestersäure schmilzt bei 133°. Bei der Darstellung dieser Säure arbeitet man zweckmäßig in Benzol-lösung zur Vermeidung höherer Temperatur, da sonst das Geraniol völlig zerstört wird. Weiterhin verdienen noch Erwähnung: Geranyl- $\alpha$ -naphthylurethan (Smp. 47 bis 48°), Geranyl-di- $\beta$ -naphthylurethan (Smp. 105 bis 107°) und das bei 124° schmelzende Geranylurethan.

Handelt es sich darum, aus einem geraniolhaltigen Öle das Geraniol als solches abzuscheiden, so verfährt man nach Bertram und Gildemeister<sup>3)</sup> folgendermaßen: Gleiche Teile Öl und staubfein gepulvertes Chlorcalcium werden sorgfältig miteinander verrieben; das Gemisch, das sich infolge der eintretenden Reaktion auf 30 bis 40° erwärmt, wird in einem Exsiccator einige Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt. Die entstandene feste Masse wird alsdann zerkleinert, mit wasserfreiem Äther, Benzol oder niedrig siedendem Petroläther zerrieben, auf ein Filter gebracht und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch mehrmaliges Waschen mit Äther usw. von den nicht an Chlorcalcium gebundenen Anteilen befreit. Das so erhaltene Gemenge von Geraniol-Chlorcalcium und überschüssigem Chlorcalcium wird durch Wasser zerlegt, das abgeschiedene Öl mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und schließlich mit Wasserdampf destilliert.

Die Abscheidung des Geraniols aus Gemischen nach diesem Verfahren erfolgt nicht quantitativ, außerdem muß das zu ver-

<sup>1)</sup> Flatau u. Labbé, Compt. rend. 126 (1898), 1725.

<sup>2)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 60 (1899), 252.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 53 (1896), 233; 56 (1897), 507.

arbeitende Öl mindestens zu einem Viertel aus Geraniol bestehen. Wenn man nur über geringe Mengen Material verfügt, so benutzt man zur Charakterisierung besser das zuerst von Erdmann und Huth<sup>1)</sup> zu diesem Zwecke empfohlene Diphenylurethan des Geraniols ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>NCOOC<sub>10</sub>H<sub>17</sub>. Zur Darstellung geben die Genannten folgende Vorschrift<sup>2)</sup>: 1 g Öl, 1,5 g Diphenylcarbaminchlorid und 1,35 g Pyridin werden zwei Stunden lang im kochenden Wasserbade erhitzt; das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf behandelt, und der beim Erkalten erstarrende Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ist gleichzeitig mit dem Geraniol viel Citronellol vorhanden, so ist es schwer ein reines Präparat zu erhalten, da Citronellol ebenfalls ein, allerdings flüssig bleibendes, Diphenylurethan liefert; man gewinnt in diesem Falle zunächst Urethane von niedrigerem Schmelzpunkt (40 bis 50°), die erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol das reine Diphenylurethan des Geraniols vom Schmelzpunkt 82,2° liefern.

Will man Geraniol noch weiter charakterisieren, so kann man es durch Oxydation in Citral und dieses in die Citryl-β-naphthocinchoninsäure überführen (s. Citral); hierzu muß der Alkohol aber schon ziemlich rein sein und darf namentlich kein Linalool enthalten, da dieses durch Oxydation mit Chromsäuregemisch gleichfalls Citral liefert. Ist neben dem Geraniol Citral zugegen, so muß letzteres zerstört werden, was z. B. durch Behandlung mit schwefliger Säure erreicht werden kann.

Eine Umwandlung von Geraniol in Citronellol ist auf dem Umwege über die Geraniumsäure möglich; diese wird zu Citronellsäure reduziert die dann in Citronellol übergeführt wird<sup>3)</sup>. Hiermit ist bewiesen, daß Citronellol Dihydrogeraniol ist.

#### Nerol.

Dieser dem Geraniol struktur- resp. stereoisomere Alkohol ist im Jahre 1902 im Neroliöl<sup>4)</sup> aufgefunden worden, in dem er anscheinend in der Hauptsache als Acetat enthalten ist.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 53 (1896), 45.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 28.

<sup>3)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 2899; Bouveault u. Gourmand, Compt. rend. 138 (1904), 1699.

<sup>4)</sup> Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. 66 (1902), 502.

Außerdem wurde Nerol auch im Petitgrainöl, Rosenöl, mexicanischen Linaloeöl und im Öl von *Helichrysum angustifolium* nachgewiesen. Synthetisch wird Nerol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool neben Geraniol und Terpeneol erhalten<sup>1)</sup>, es bildet sich ferner in geringer Menge (ca. 5%) bei der Reduktion von Citral.

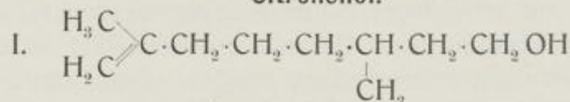
In einwandfrei reinem Zustande hat man Nerol noch nicht dargestellt. An einem besonders gereinigten Präparat wurde bestimmt:

Sdp. 226 bis 227° (755 mm), 125° (25 mm),  $d_{15} 0,8813$ ,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ <sup>2)</sup>.

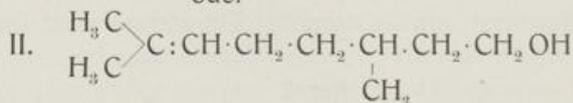
Das Nerol besitzt einen angenehmen, rosenähnlichen Geruch und zeigt im chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit Geraniol. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure liefert es leicht Terpinhydrat, durch Oxydation entsteht entweder Citral selbst oder ein wie dieses riechender Aldehyd. Gegen Ameisensäure ist es bei höherer Temperatur, wie Geraniol, sehr unbeständig. Mit Chlorcalcium bildet es keine kristallisierte Doppelverbindung, kann also von Geraniol wenigstens annähernd getrennt werden. Zum gleichen Zweck sollen sich die Diphenylurethane infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln (Petroläther, Methylalkohol) eignen.

Von Derivaten seien erwähnt das bei 118 bis 119° schmelzende Tetrabromid<sup>3)</sup> und das bei 52 bis 53° schmelzende Diphenylurethan<sup>4)</sup>.

#### Citronellol.



oder



(Rhodinol Barbiers?)

Citronellol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , ist zuerst von Dodge<sup>5)</sup> durch Reduktion von Citronellal aus Citronellöl erhalten worden. Das so dar-

<sup>1)</sup> Zeitschel, Berl. Berichte **39** (1906), 1780.

<sup>2)</sup> v. Soden u. Treff, Chem. Ztg. **27** (1903), 897.

<sup>3)</sup> v. Soden u. Treff, Berl. Berichte **39** (1906), 907.

<sup>4)</sup> v. Soden u. Treff, Chem. Ztg. **27** (1903), 897; vgl. Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 112.

<sup>5)</sup> Americ. chem. Journ. **11** (1889), 456.

gestellte Citronellol ist, wie das Ausgangsmaterial, rechtsdrehend. In ätherischen Ölen ist der Alkohol mehrfach nachgewiesen worden, und zwar in beiden optisch aktiven Modifikationen in den Geraniumölen, als l-Citronellol im Rosenöl, als d-Citronellol im Java-Citronellöl und im Öl von *Barosma pulchellum*; auch im Sadebaumöl ist Citronellol beobachtet worden. Wahrscheinlich finden sich neben dem freien Alkohol auch dessen Fettsäure-ester in ätherischen Ölen.

Die früher als „Rhodinol“<sup>1)</sup> oder „Reuniol“<sup>2)</sup> beschriebenen Alkohole waren, wie spätere Untersuchungen ergeben haben, Gemische des Citronellols mit Geraniol. Auch das „Roseol“ von Markownikoff und Reformatsky<sup>3)</sup>, das den Hauptbestandteil des Rosenöls ausmachen sollte, hat sich als Gemisch von Citronellol und Geraniol erwiesen. Barbier und seine Mitarbeiter, besonders Bouveault, halten auf Grund neuerer Arbeiten daran fest, daß der im Pelargoniumöl und im Rosenöl vorkommende linksdrehende Alkohol  $C_{10}H_{20}O$  von dem gewöhnlichen d-Citronellol verschieden ist und nicht nur dessen linksdrehende Modifikation darstellt. Bouveault<sup>4)</sup> beansprucht daher für diesen Alkohol auch weiterhin den Namen „Rhodinol“. Ob das berechtigt ist, steht noch dahin. Die bisher über diesen Gegenstand erschienenen Arbeiten von Hesse<sup>5)</sup>, Wallach und Naschold<sup>6)</sup>, Erdmann und Huth<sup>7)</sup>, Bertram und Gilde-meister<sup>8)</sup>, Tiemann und Schmidt<sup>9)</sup> haben die Frage noch nicht völlig zu klären vermocht, wenn auch daraus hervorgeht, daß das Rhodinol wenigstens zum Teil aus Citronellol besteht.

<sup>1)</sup> Eckart, Arch. der Pharm. 229 (1891), 355; Berl. Berichte 24 (1891), 4205; Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 117 (1893), 177, 1092; 118 (1894), 1154; 119 (1894), 281, 334; 122 (1896), 530, 673.

<sup>2)</sup> Hesse, Journ. f. prakt. Chem. II. 50 (1894), 472.

<sup>3)</sup> Ibidem II. 48 (1893), 293; Berl. Berichte 23 (1890), 3191; 27 (1894), Ref. 625.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 458.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 50 (1894), 472.

<sup>6)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1896, Sitzung vom 8. Februar; Chem. Zentralbl. 1896, I. 809.

<sup>7)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 53 (1896), 42.

<sup>8)</sup> Ibidem II. 49 (1894), 185; vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1894, 23; April 1895, 37.

<sup>9)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 903; 30 (1897), 33.

Nach Bouveault<sup>1)</sup> kommt dem Citronellol die oben angegebene Formel I, dem Rhodinol die Formel II zu. Maßgebend für diese Annahme ist ihm das verschiedene Verhalten der zugehörigen Aldehyde (vgl. hierüber bei Citronellal).

Schimmel & Co.<sup>2)</sup> stellten von Citronellol, das aus Citronellal durch Reduktion gewonnen war, den Brenztraubensäureester und dessen Semicarbazon dar und konstatierten die Identität der letzteren Verbindung mit der von Bouveault aus „Rhodinol“ erhaltenen (Smp. 110 bis 111° resp. 112°).

In neuerer Zeit veröffentlichte Arbeiten von Harries und Himmelmann<sup>3)</sup> deuten darauf hin, daß auch Citronellal aus einem Gemisch von zwei Isomeren besteht, weshalb für dieses gleichfalls 2 Formeln anzunehmen sind. Diese Auffassung würde vielleicht auch die sich anscheinend widersprechenden Untersuchungsergebnisse über Citronellol von Bouveault einerseits und von Tiemann und Schmidt und Schimmel & Co. andererseits erklären.

Da die häufig zusammen vorkommenden Alkohole Geraniol und Citronellol weder für sich noch nach der Umwandlung in Ester durch fraktionierte Destillation zu trennen sind, so hielt es schwer, besonders da auch das Chlorcalcium-Verfahren eine quantitative Trennung nicht ermöglicht, reines Citronellol zu erhalten. Dies gelang zuerst Wallach<sup>4)</sup>, der beobachtete, daß Geraniol beim Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 250° unter Bildung von Kohlenwasserstoffen völlig zersetzt wird, während Citronellol unverändert bleibt. Ein von Tiemann und Schmidt<sup>5)</sup> angegebenes Trennungsverfahren beruht darauf, daß Geraniol in ätherischer Lösung durch Phosphortrichlorid teils in Kohlenwasserstoffe, teils in Geranylchlorid, Citronellol dagegen in einen chlorhaltigen sauren Phosphorigsäureester übergeführt wird, der sich in Alkalien löst und daher leicht von den anderen Verbindungen zu trennen ist; das durch Verseifen des Esters erhaltene rohe Citronellol wird durch Destillation mit Wasser-

<sup>1)</sup> l. c. und Compt. rend. 138 (1904), 1699; vgl. auch Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 122 (1896), 737.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 123.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 2187.

<sup>4)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1896, Sitzung vom 8. Februar.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 921.

dampf gereinigt. Eine Trennung gelingt auch dann, wenn das Gemisch der beiden Alkohole mit Phthalsäureanhydrid auf 200° erhitzt wird; dabei wird das Geraniol zerstört, während das Citronellol in den sauren Phthalsäureester verwandelt wird, dessen Natriumsalz in Wasser löslich ist und durch alkoholisches Kali verseift werden kann. Walbaum und Stephan<sup>1)</sup> erhitzen das Alkoholgemisch mit starker Ameisensäure, wobei ebenfalls Zersetzung des Geraniols eintritt und Citronellol in das Formiat übergeht. Auch durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 140 bis 160° kann nach Barbier und Bouveault<sup>2)</sup> das Geraniol zerstört werden.

Künstlich läßt sich Citronellol aus dem zugehörigen Aldehyd Citronellal durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig gewinnen<sup>3)</sup>. Weitere Darstellungsweisen, wobei Geraniumsäure als Ausgangsmaterial dient, sind von Tiemann<sup>4)</sup> und von Bouveault und Gourmand<sup>5)</sup> angegeben worden; die hiernach erhaltenen Produkte sind inaktiv. Ferner ist erwähnenswert, daß Wallach durch Aufspaltung des Menthonoxims und Umwandlung der dabei erhaltenen aliphatischen Verbindung einen Alkohol C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O erhalten hat, der große Ähnlichkeit mit Citronellol hat, mit diesem aber nicht identisch ist<sup>6)</sup>.

Reines Citronellol ist ein farbloses, angenehm rosenartig, aber feiner als Geraniol riechendes Öl, das je nach der Art der Darstellung geringe Schwankungen in den physikalischen Eigenschaften aufweist. Wallach<sup>7)</sup> ermittelte für ein nach seinem Verfahren (s. o.) dargestelltes Citronellol (Reuniol):

Sdp. 114 bis 115° (12 bis 13 mm),  $d_{20}$  0,856,  $\alpha_D$  — 1° 40',  $n_{D20}$  1,45609.

Das durch Reduktion aus Citronellal entstehende d-Citronellol besitzt nach Tiemann und Schmidt<sup>8)</sup> folgende Eigenschaften:

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 33 (1900), 2307.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 122 (1896), 530.

<sup>3)</sup> Dodge, Americ. chem. Journ. 11 (1889), 463; Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 906; Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 38.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 2899.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 138 (1904), 1699.

<sup>6)</sup> Liebigs Annalen 278 (1894), 316; 296 (1897), 129.

<sup>7)</sup> Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1896, Sitzung vom 8. Februar; Naschold, Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Terpenverbindungen. Inaug. Dissert., Göttingen 1896, S. 56.

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 906.

Sdp. 117 bis 118° (17 mm),  $d_{17,5^\circ}$  0,8565,  $[\alpha]_{D17,5^\circ} + 4^\circ$ ,  $n_D$  1,45659.

l-Citronellol, aus Rosenöl nach dem Phosphortrichlorid-Verfahren dargestellt, siedet unter 15 mm Druck bei 113 bis 114°, hat  $d_{20^\circ}$  0,8612,  $n_D$  1,45789 und dreht  $4^\circ 20'$  nach links<sup>1)</sup>.

Für den aus Réunion-Geraniumöl nach einem dem Wallach-schen ähnlichen Verfahren gewonnenen Alkohol ist angegeben:

Sdp. 225 bis 226° (764,5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,862,  $\alpha_D - 1^\circ 40'$ ,  $n_{D22^\circ}$  1,45611<sup>2)</sup>.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an Präparaten eigener Darstellung folgende Konstanten beobachtet:

Citronellol aus Java-Citronellöl: Sdp. 109° (7 mm), 103° (5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,8604 bis 0,8629,  $\alpha_D + 2^\circ 7'$  bis  $+ 2^\circ 32'$ ,  $n_{D22^\circ}$  1,45651 bis 1,45791, Smp. des Silbersalzes der Phthalestersäure 125 bis 126°<sup>3)</sup>.

Citronellol aus Geraniumöl: Sdp. 225 bis 226° (764,5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,862 bis 0,869,  $\alpha_D$  schwach links, bis  $- 1^\circ 52'$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,459 bis 1,463, löslich in ca. 14 Vol. 50-prozentigen und in 3 bis 4 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Citronellol ist bedeutend beständiger als Geraniol und wird beim Erwärmen mit Alkali nicht angegriffen; beim Schütteln mit 10-prozentiger Schwefelsäure geht es durch Wasseranlagerung in einen zweiatomigen Alkohol über, aus dem wasserentziehende Mittel Citronellol regenerieren<sup>4)</sup>. Durch Wasserabspaltung daraus einen cyclischen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  zu erhalten, ist bisher nicht gelungen; auf seine Beständigkeit gegen Phosphortrichlorid in der Kälte, Phthalsäureanhydrid und Ameisensäure in der Wärme und die vereinte Wirkung von Wärme und Druck bei Gegenwart von Wasser sind, wie oben angegeben, verschiedene Verfahren zur Trennung von anderen Alkoholen gegründet worden. Erwähnenswert ist auch, daß sich schweflige Säure und Natriumbisulfit an die doppelte Bindung des Citronellols anlagern.

Bei der Oxydation geht Citronellol als primärer Alkohol zunächst in den Aldehyd Citronellal,  $C_{10}H_{18}O$ , über, der durch Reduktion mit Natriumamalgam wieder in den Alkohol um-

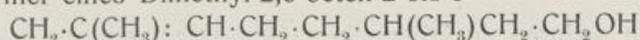
<sup>1)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 923.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 62.

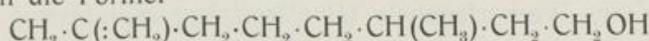
<sup>3)</sup> Ibidem April 1902, 14.

<sup>4)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907.

gewandelt werden kann; der Übergang in den Aldehyd erfolgt indessen ebensowenig wie beim Geraniol quantitativ, meistens erhält man weitere Oxydationsprodukte wie Citronellsäure usw.<sup>1)</sup> Wird Citronellol durch kalte verdünnte Permanganatlösung zunächst hydroxyliert und der entstehende mehrwertige Alkohol mit Chromsäuregemisch weiter oxydiert, so erhält man als Spaltungsprodukte Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure, letztere je nach dem angewandten Ausgangsmaterial mehr oder weniger optisch aktiv oder inaktiv mit demgemäß, und zwar von 82 bis 96° schwankendem Schmelzpunkt. Da Citronellol in einen cyclischen Alkohol Isopulegol und aus diesem in Pulegon überführbar ist, so hat man auf Grund des Oxydationsergebnisses dem Citronellol die Formel eines Dimethyl-2,6-octen-2-ols-8



gegeben<sup>2)</sup>. Dagegen sprechen die schon erwähnten Beobachtungen von Harries und Himmelmann<sup>3)</sup> sowie von Bouveault dafür, daß Citronellol aus einem Gemisch zweier isomerer Alkohole besteht, wovon dem einen die eben aufgeführte, dem anderen die Formel



zukommt.

Die Ester des Citronellols, von denen das Acetat sicher auch in ätherischen Ölen vorkommt, sind leicht durch Behandeln des Alkohols mit den entsprechenden Säureanhydriden zu gewinnen. Weiteres hierüber siehe unter Ester.

Der beim Erhitzen von Citronellol mit Phthalsäureanhydrid entstehende saure Phthalsäureester ist zum Unterschiede von dem des Geraniols flüssig, gibt aber ein gut kristallisierendes Silbersalz, aus dem sich reines Citronellol regenerieren läßt<sup>4)</sup>.

Die Charakterisierung des Citronellols erfolgt durch seine Oxydation zu Citronellal (s. d.), das durch Überführung in die Citronellyl- $\beta$ -naphthochinoninsäure oder in das bei 84° schmelzende Semicarbazon<sup>5)</sup> nachzuweisen ist, bei Abwesenheit

<sup>1)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 30 (1897), 34.

<sup>2)</sup> Ibidem 29 (1896), 908.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 2187.

<sup>4)</sup> Erdmann u. Huth, Journ. f. prakt. Chem. II. 56 (1897), 41.

<sup>5)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 30 (1897), 34; 31 (1898), 3307. Es sind aber auch noch anders schmelzende Semicarbazone bekannt. Siehe unter Citronellal.

von Geraniol kann Citronellol durch das bei 125 bis 126° schmelzende Silbersalz der Citronellylphthalestersäure als solches erkannt werden. Der Nachweis durch den Citronellylbrenztraubensäureester, dessen Semicarbazon bei 110 bis 111° schmilzt, kann auch bei Gegenwart von Geraniol ausgeführt werden. Zur quantitativen Bestimmung von Citronellol in Gemischen mit anderen Alkoholen benutzt man seine schon erwähnte Beständigkeit gegenüber konzentrierter Ameisensäure; während die anderen Alkohole hierbei zerstört werden, geht das Citronellol unter gewissen Bedingungen in das Formiat über. Näheres hierüber siehe im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Von anderen, in ätherischen Ölen aufgefundenen Alkoholen, die als aliphatische Verbindungen aufzufassen sind, sind folgende zu erwähnen:

**Androl**<sup>1)</sup> ist ein Alkohol genannt worden, der die gleiche Zusammensetzung hat wie Citronellol, und der den charakteristischen Geruch des Wasserfenchels (*Phellandrium aquaticum*) zu bedingen scheint. Außer an seinen Konstanten (Sdp. 197 bis 198°;  $d_{15}^0$  0,858;  $\alpha_D$   $-7^0 10'$ ;  $n_{D20}^0$  1,44991) kann er durch das bei 42 bis 43° schmelzende Phenylurethan erkannt werden. Über die Konstitution ist nichts Näheres bekannt.

**Uncineol**,  $C_{10}H_{18}O$ , nennen Baker und Smith<sup>2)</sup> einen Alkohol, den sie in den über 197° siedenden Anteilen des Cajeputöls (von *Melaleuca uncinata*) gefunden haben. In reinem Zustande besteht der Alkohol aus schneeweißen Kristallnadeln vom Smp. 72,5°;  $[\alpha]_D +36,99^0$  in alkoholischer Lösung.

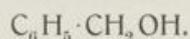
Ferner ist ein rosenartig riechender Alkohol in den um 230° siedenden Fraktionen des Wasserfenchelöls<sup>3)</sup> aufgefunden worden, der ein bei 87 bis 90° schmelzendes Phenylurethan liefert. Im Patchouliöl<sup>4)</sup> hat man ebenfalls einen Alkohol von rosenähnlichem Geruch nachgewiesen, über den aber keine eingehenderen Angaben vorliegen.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 94.

<sup>2)</sup> Journ. and Proceed. of the Royal Soc. of N. S. Wales 41 (1907), 196.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 94.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 73.

**Cyclische (aromatische) Alkohole.****Benzylalkohol.**

Dieser durch seine Anwendung in der Parfümerie wichtige Alkohol ist im freien Zustande im Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl, Jasminöl, Nelkenöl und in den Cassieblütenölen (von *Acacia Farnesiana* und *Acacia Cavenia*) aufgefunden worden; möglicherweise kommt er auch in geringer Menge im Kirschlorbeeröl vor. Als Acetat findet er sich im Ylang-Ylangöl, Hyacinthenöl, Jasminöl und Gardeniaöl, als Benzoat im Tuberosenblütenöl, Ylang-Ylangöl, im Perubalsam und Tolubalsam, als Cinnamat im Storaxöl sowie in den beiden eben genannten Balsamen, als Salicylat im Ylang-Ylangöl und als Phenylelessigsäureester im Neroliöl.

Man stellt ihn dar durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser und frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° oder durch längeres Kochen desselben mit Wasser oder Pottaschelösung. Auch kann man nach dem Vorschlag von Cannizzaro<sup>1)</sup> Benzylchlorid mit Kaliumacetat umsetzen und das entstandene Benzylacetat verseifen. Eine andere Gewinnungsmethode ist die Behandlung von Benzaldehyd mit Alkali, wobei dieser zur Hälfte oxydiert und zur Hälfte reduziert wird. Zur Entfernung der letzten Spuren Benzaldehyd schüttelt man den abgeschiedenen Alkohol vor der Destillation mit Bisulfitlösung durch, man muß dann aber die zurückbleibende schweflige Säure mit Alkali auswaschen, da der Benzylalkohol sonst durch Einwirkung der sich bildenden Schwefelsäure zum großen Teil in Benzyläther übergeführt wird<sup>2)</sup>.

Benzylalkohol ist eine farblose, frisch dargestellt, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die beim Stehen an der Luft infolge von Oxydation Bittermandelölgeruch annimmt. Sdp. 205°;  $d_{15}^0$  1,05;  $n_{D20}^0$  um 1,540. Er löst sich schon in etwa 35 Volumen Wasser, in 8 bis 9 Vol. 30-prozentigen und in 1,5 Vol. 50-prozentigen Alkohols. Alle übrigen Lösungsmittel lösen ihn in jedem Verhältnis. Da er, wie erwähnt, aus Benzylchlorid hergestellt werden kann, so ist bei der Prüfung auf Reinheit auch auf die Abwesenheit von

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 96 (1855), 246.

<sup>2)</sup> Meisenheimer, Berl. Berichte 41 (1908), 1420.

Chlorprodukten zu achten (vgl. hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“).

Bei der Oxydation entstehen Benzaldehyd und Benzoesäure. Charakteristische Derivate sind das bei 78° schmelzende Phenylurethan<sup>1)</sup> und die Phthalestersäure, Smp. 106 bis 107°<sup>2)</sup>. Auch das Semicarbazon des Brenztraubensäureesters (Smp. 176°<sup>3)</sup>) dürfte hierzu geeignet sein.

#### Phenyläthylalkohol.



Phenyläthylalkohol, der bei der Herstellung synthetischer ätherischer Öle Verwendung findet, ist als Bestandteil des Nadelöls der Aleppoföhre, des Rosenöls (besonders in getrockneten Rosenblättern) und des Neroliöls beobachtet worden. Im Rosen- und Neroliöl scheint er auch als Benzoesäure- und Phenyl-essigsäureester enthalten zu sein.

Künstlich kann er durch Reduktion von Phenylacetaldehyd mit Natriumamalgam<sup>4)</sup> oder nach einem Bouveault und Blanc patentierten Verfahren<sup>5)</sup> durch Reduktion von Phenylessigsäureestern mit Natrium und absolutem Alkohol dargestellt werden. Für ein nach letzterer Methode erhaltenes, durch die Chlorcalciumverbindung gereinigtes Präparat wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. gefunden:

Sdp. 220 bis 222° (740 mm), ca. 104° (12 mm), 93° (6 mm),  
 $d_{15^\circ}$  1,0242,  $n_{D20^\circ}$  1,53212.

Bei technischen Produkten liegen die beiden letzteren Werte nach den bisherigen Beobachtungen innerhalb folgender Grenzen:

$d_{15^\circ}$  1,023 bis 1,024,  $n_{D20^\circ}$  1,532 bis 1,533.

Phenyläthylalkohol bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von äußerst mildem und schwachem Geruch, der mit der Zeit einen etwas honigartigen Charakter annimmt, infolge teilweiser Oxydation des Alkohols zu Phenylacetaldehyd. Er

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 27, Anm.

<sup>2)</sup> Ibidem Oktober 1903, 15.

<sup>3)</sup> Masson, Compt. rend. 149 (1909), 630.

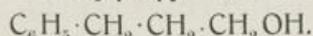
<sup>4)</sup> Radziszewski, Berl. Berichte 9 (1876), 372.

<sup>5)</sup> D. R. P. 164294. Vgl. auch Compt. rend. 136 (1903), 1676 und 137 (1903) 60.

ist leicht löslich in allen bekannten Lösungsmitteln; von 50-prozentigem Alkohol sind 2, von 30-prozentigem ca. 18 Vol. zur Lösung erforderlich, selbst Wasser löst ihn im Verhältnis von etwa 1:60. Seine ziemlich beträchtliche Löslichkeit in Wasser ist die Ursache, weshalb sich im Rosenöl nicht die dem Gehalt der Blätter entsprechende Menge Phenyläthylalkohol, sondern nur ein kleiner Bruchteil davon findet; die Hauptmenge des Alkohols geht in die Destillationswässer über und ist hieraus infolge der starken Verdünnung nicht durch Kohobation abzuscheiden.

Mit wasserfreiem Chlorcalcium vermag Phenyläthylalkohol eine feste Verbindung zu bilden, die zu seiner Reinigung benutzt werden kann. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Phenylacetaldehyd und Phenylelessigsäure, daneben kann sich auch der bei 28° schmelzende Phenylelessigsäureester bilden. Zum Nachweis des Phenyläthylalkohols eignen sich das Phenylurethan (Smp. 80°), das Diphenylurethan (Smp. 99 bis 100°) und die Phthalestersäure (Smp. 188 bis 189°).

#### Phenylpropylalkohol.



Der normale Phenylpropylalkohol ist als Zimtsäureester in einigen Harzen und Balsamen nachgewiesen worden, so in der Sumatrabenzoe, im orientalischen und amerikanischen Storax und in dem oft fälschlich als weißen Perubalsam bezeichneten Hondurasbalsam. Wahrscheinlich ist auch sein Vorkommen als Cinnamat im Xanthorrhoeaharz und als Acetat im Cassiaöl.

Der aus den genannten Harzen und Balsamen abgeschiedene Phenylpropylalkohol ist stets von Zimtalkohol begleitet, von dem er durch Fraktionieren nicht vollständig getrennt werden kann. Nach einem der Firma Schimmel & Co.<sup>1)</sup> patentierten Verfahren gelingt seine Reindarstellung durch Behandeln des Alkoholgemisches mit der gleichen Menge konzentrierter Ameisensäure in der Wärme, wobei der Zimtalkohol verharzt, während der Phenylpropylalkohol in das Formiat übergeht, das mit Wasserdampf übergetrieben und sodann verseift wird.

Auf synthetischem Wege erhält man den Phenylpropylalkohol durch Reduktion von Zimtalkohol mit Natriumamalgam bei

<sup>1)</sup> D. R. P. 116091. Vgl. Chem. Zentralbl. 1901, I. 69.

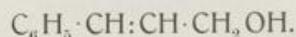
Gegenwart von viel Wasser<sup>1)</sup> oder nach dem Verfahren von Bouveault und Blanc<sup>2)</sup> durch Reduktion von Zimtsäureester oder von Benzylacetessigester mit Natrium und absolutem Alkohol.

Phenylpropylalkohol ist eine farblose, dicke Flüssigkeit von schwachem, eigenartigem Geruch, der dem des Zimtalkohols etwas ähnlich ist und an gewisse Hyazinthenarten erinnert. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, außerdem löst er sich in jedem Verhältnis in 70-prozentigem Alkohol, ferner in 1,5 Vol. 60- und in ca. 3 Vol. 50-prozentigem Alkohol; in Wasser ist er noch nicht im Verhältnis 1:300 löslich. Von Konstanten geben Schimmel & Co. in dem oben erwähnten Patent folgende an:

Sdp. 235° resp. 119° (12 mm),  $d_{15}^0$  1,007.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert er Hydrozimtsäure (Smp. 49°). Bequemer läßt er sich identifizieren durch das bei 47 bis 48° schmelzende Phenylurethan<sup>3)</sup>.

#### Zimtalkohol.



Der früher auch als Styron bezeichnete Zimtalkohol ist bisher in ätherischen Ölen nur im veresterten, nicht im freien Zustande aufgefunden worden. Als Acetat ist er im Cassiaöl, als Cinnamat (Styracin) besonders im Storax, ferner im Hyazinthenöl (?), Xanthorrhoeaharz, Perubalsam und Hondurasbalsam enthalten.

Man stellt ihn gewöhnlich aus Storax durch Verseifen des darin enthaltenen Styracins dar. Auf synthetischem Wege kann man ihn erhalten durch Reduktion von Zimtaldehyddiacetat und Verseifen des entstandenen Zimtalkoholesters<sup>4)</sup>.

Zimtalkohol bildet lange, feine, weiße Nadeln von hyazinthenartigem Geruch. Sie schmelzen bei 33° zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die bei 257,5° (758 mm) resp. 117° (5 mm) siedet. Sein spezifisches Gewicht liegt bei  $\frac{15^0}{15^0}$  zwischen

<sup>1)</sup> Rügheimer, Liebigs Annalen 172 (1874), 123. Vgl. auch Hatton und Hodgkinson, Chem. News 43 (1881), 1930; Chem. Zentralbl. 1881, 407.

<sup>2)</sup> D. R. P. No. 164294.

<sup>3)</sup> Walbaum, Berl. Berichte 33 (1900), 2300, Anm.

<sup>4)</sup> Barbier u. Léser, Bull. Soc. chim. III. 33 (1905), 858.

1,01 und 1,03. In Wasser ist er schwer löslich (etwa 1:250), ebenso in Petroläther, in allen übrigen Lösungsmitteln löst er sich dagegen leicht. Von 30-prozentigem Alkohol sind etwa 50 bis 60 Vol., von 50-prozentigem 4 bis 5 Vol. und von 60-prozentigem ca. 2 Vol. zur Lösung erforderlich.

Zimtalkohol liefert bei der Oxydation mit Platinschwarz Zimtaldehyd, bei stärkerer Oxydation Zimtsäure (Smp. 133°) und schließlich Benzaldehyd und Benzoesäure. Durch Reduktion mit Natriumamalgam bei Gegenwart von viel Wasser kann er in Phenylpropylalkohol übergeführt werden.

Charakteristische Derivate sind das bei 90 bis 91,5° schmelzende Phenylurethan und das bei 97 bis 98° schmelzende Diphenylurethan<sup>1)</sup>. Letzteres verdient hier insofern den Vorzug vor dem Phenylurethan, als es einen schärferen Schmelzpunkt hat.

### Alicyclische (hydroaromatische) Alkohole.

#### Dihydrocuminalkohol.

Dieser Alkohol, dessen Konstitution noch nicht ganz feststeht, ist vor einiger Zeit im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>2)</sup> im Gingergrasöl gefunden worden, sowohl in freiem wie in verestertem Zustande und in beiden optischen Modifikationen.

Der Alkohol bildet ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl von eigenartigem, an Linalool und Terpeneol erinnerndem Geruch. Von Geraniol, seinem Begleiter im Gingergrasöl, läßt er sich nur schwierig trennen. Am besten gelingt die Isolierung, wenn man das Alkoholgemisch mit 2 Teilen 90-prozentiger Ameisensäure auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt<sup>3)</sup>, wobei nur das Geraniol zerstört wird. Walbaum und Hüthig<sup>4)</sup> geben für zwei so gereinigte Präparate folgende Konstanten an:

Sdp. 226 bis 227° (767 mm), 92 bis 93,5° (5 mm),  $d_{15}^0$  0,9510,  $\alpha_D$  — 13° 18',  $n_{D20}^0$  1,49629.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1910.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 53; Oktober 1904, 41; Walbaum u. Hüthig, Journ. f. prakt. Chem. II. 71 (1905), 464.

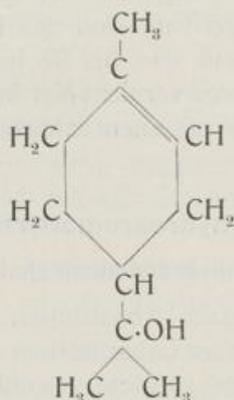
<sup>3)</sup> Stärkere Ameisensäure und höhere Temperatur sind zu vermeiden, da der Alkohol sonst unter Wasserabspaltung in Cymol übergeht; das findet auch in geringem Maße trotz der obigen Vorsichtsmaßregeln statt.

<sup>4)</sup> loc. cit. 466.

Sdp. 228 bis 229° (755 mm), 94 bis 96° (4 bis 5 mm),  
 $d_{15}^0$  0,9536,  $\alpha_D +12^0 5'$ ,  $n_{D20}^0$  1,49761.

Durch Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung entsteht ein Dihydrocuminaldehyd,  $C_{10}H_{14}O$ , woraus hervorgeht, daß der Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  ein Dihydrocuminalkohol ist. Da kein kristallinisches Derivat von ihm erhalten wurde, ist man zum Nachweis auf die Darstellung des Aldehyds angewiesen: Smp. des Semicarbazons 198 bis 198,5°.

$\alpha$ -Terpineol.



Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat (s. S. 401) entsteht das flüssige Terpeneol des Handels, das nicht einheitlich, sondern ein Gemisch isomerer Verbindungen  $C_{10}H_{18}O$  ist, unter denen das bei 35° schmelzende  $\alpha$ -Terpineol vorherrscht. Daneben sind noch nachgewiesen das bei 32° schmelzende  $\beta$ -Terpineol<sup>1)</sup> und das flüssige Terpinenol-1<sup>2)</sup>.

In der Natur ist augenscheinlich nur das einheitliche feste, entweder optisch inaktive oder aktive  $\alpha$ -Terpineol, dessen Konstitution durch die Arbeiten von Wallach<sup>3)</sup>, Wagner<sup>4)</sup>, Semmler und Tiemann<sup>5)</sup> aufgeklärt wurde, zu finden; obwohl

<sup>1)</sup> Stephan u. Helle, Berl. Berichte 35 (1902), 2147.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 218; 362 (1908), 269.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 275 (1893), 103, 150; 277 (1893), 110; 291 (1896), 342, Berl. Berichte 28 (1895), 1773.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 27 (1894), 1652, 2273.

<sup>5)</sup> Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2189; Tiemann u. Semmler; ibidem 28 (1895), 1778; Tiemann u. Schmidt, ibidem 1781; Tiemann, ibidem 29 (1896), 2616.

flüssige Terpeneole isoliert worden sind, so ist es dennoch sehr wahrscheinlich, daß auch diese in festem Zustande zu gewinnen sein werden.

Festes  $d$ - $\alpha$ -Terpineol ist beobachtet worden im Malabar-Cardamomenöl, süßen Pomeranzenöl, Petitgrainöl, Neroliöl, Cayenne- und linksdrehenden mexicanischen Linaloeöl und im Liebstockwurzöl; im Malabar-Cardamomenöl kommt es wahrscheinlich größtenteils als Acetat vor, nur verestert ist es im Cypressenöl enthalten und zwar als Acetat und Valerianat (?); in flüssiger Form ist es aus Majoranöl abgeschieden worden.

Festes  $l$ - $\alpha$ -Terpineol wurde gefunden im Holzterpentinöl von *Pinus palustris*, Campheröl, Blätteröl von *Laurus Camphora*, im rechtsdrehenden mexicanischen Linaloeöl, Limettöl und Niaouliöl, in letzterem auch als Valerianat; in flüssigem Zustande wurde es isoliert aus dem canadischen Schlangenzwurzöl, dem Rindenöl von *Ocotea usambarensis* und frei und verestert aus Zittwersamenöl.

$i$ -Terpineol ist in fester Form aus Cajeputöl, in dem es auch als Acetat vorkommt, abgeschieden worden; in flüssiger Form wurde es aus Muskatnußöl und Boldoblätteröl erhalten.

Außerdem finden sich Mitteilungen über das Vorkommen von Terpeneol ohne nähere Angaben über die Drehung. Das gilt für folgende Öle: Kuromojiöl, Citronenöl, Öl von *Melaleuca uncinata* (?), Gardeniaöl, Baldrianöl (?), Kessowurzöl und Erigeronöl. Wahrscheinlich ist es auch als Acetat im deutschen Kiefernadelöl enthalten.

Künstlich soll sich festes inaktives Terpeneol vom Smp. 30 bis 32°, nach einer Angabe von Bouchardat und Voiry<sup>1)</sup>, bei der Einwirkung ganz verdünnter Schwefelsäure auf Terpin bilden, es ist aber noch nicht festgestellt ob es sich hier um  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Terpineol handelt. Die Darstellung der festen optisch aktiven Modifikationen des  $\alpha$ -Terpineols geschieht aus  $d$ - oder  $l$ -Limonenmonobromhydrat durch Kochen mit Silberoxyd oder Bleioxyd nach dem von Semmler<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren, oder nach Wallach<sup>3)</sup> durch Schütteln von Limonenmonochlorhydrat mit verdünnter Kalilauge, oder durch Schütteln von Homonopinol

<sup>1)</sup> Compt. rend. 104 (1887), 996.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 2189.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 350 (1906), 154.

mit verdünnter Schwefelsäure<sup>1)</sup>. Am einfachsten kann man sie als Acetate durch gleichzeitige Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure (s. bei Camphen, S. 320) auf die Limonene, oder Eisessig und Zinkchlorid auf die Pinene<sup>2)</sup> erhalten. Erwähnenswert ist ferner die Bildung optisch aktiver fester Terpeneole aus Linalool durch Acetanhydrid oder Ameisensäure<sup>3)</sup>, sowie festen inaktiven Terpeneols aus Geraniol und Ameisensäure<sup>4)</sup>.

Das feste inaktive  $\alpha$ -Terpineol, das den charakteristischen Fliegergeruch des flüssigen nur in geringerem Maße besitzt und in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, hat folgende Eigenschaften:

Smp. 35<sup>0,5)</sup>, Sdp. 217 bis 218<sup>0</sup> (760 mm), 104 bis 105<sup>0</sup> (10 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,935 bis 0,940,  $n_{D20^{\circ}}$  1,48084<sup>6)</sup>.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet:

Smp. 35<sup>0</sup>, Sdp. 85<sup>0</sup> (3 mm),  $d_{15^{\circ}}$  (unterkühlt) 0,9386,  $n_{D20^{\circ}}$  1,48268.

Für ein synthetisch aus Homonopinol durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure dargestelltes, stark aktives  $\alpha$ -Terpineol fand Wallach<sup>7)</sup>:

Smp. 37 bis 38<sup>0</sup>, Sdp. 218 bis 219<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D - 106^{\circ}$  in 16,34-prozentiger ätherischer Lösung.

Die optische Aktivität ist schwankend; die höchsten beobachteten Ablenkungen für natürlich vorkommendes Terpeneol sind für d-Terpeneol aus Pomeranzenschalenöl  $[\alpha]_D + 95^{\circ}9'$ <sup>8)</sup>, für l-Terpeneol aus Linaloeöl  $[\alpha]_D - 27^{\circ}20'$ <sup>9)</sup>. Die höchste Drehung zeigte ein künstlich dargestelltes l-Terpeneol, nämlich  $[\alpha]_D - 117,5^{\circ}10)$ .

Für das flüssige Handelsprodukt, das nur zum Teil aus  $\alpha$ -Terpineol besteht und außerdem noch  $\beta$ -Terpineol und Terpinenol-1

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 360 (1908), 98.

<sup>2)</sup> Ertschikowsky, Journ. russ. phys. chem. Ges. 28 (1896), 132. Nach Bull. Soc. chim. III. 16 (1896), 1584.

<sup>3)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 109.

<sup>4)</sup> Stephan, ibidem 60 (1899), 244.

<sup>5)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 104.

<sup>6)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 58 (1898), 110; 60 (1899), 244.

<sup>7)</sup> Liebigs Annalen 360 (1908), 89.

<sup>8)</sup> Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 530.

<sup>9)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 46.

<sup>10)</sup> Ertschikowsky, Journ. russ. phys. chem. Ges. 28 (1896), 132. Nach Bull. Soc. chim. III. 16 (1896), 1584.

enthält, wurden von Schimmel & Co. an eigenen Präparaten folgende Konstanten ermittelt:

Sdp. 217 bis 219°,  $d_{15}^0$  0,935 bis 0,940,  $\alpha_D \pm 0^0$ ,  $n_{D20}^0$  1,481 bis 1,484, löslich in ca. 9 Vol. 50-prozentigen, 3 bis 5 Vol. 60- und ca. 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols. Mit Petroläther soll es sich in jedem Verhältnis klar mischen, d. h. es soll frei von Wasser sein.

In chemischer Hinsicht verhalten sich die inaktive wie aktive Modifikation des  $\alpha$ -Terpineols völlig gleich; die Derivate sind allerdings teilweise verschieden:

|                         | Inaktive Form. | Aktive Form. |
|-------------------------|----------------|--------------|
| Schmelzpunkt . . . .    | 35°            | 37 bis 38°   |
| Nitroschlorid . . . .   | 112 bis 113°   | 107 „ 108°   |
| Nitrolpiperidin . . . . | 159 „ 160°     | 151 „ 152°   |
| Methoäthylheptanonolid  | 64°            | 46 „ 47°     |

$\alpha$ -Terpineol ist ein tertiärer, ungesättigter Alkohol, der mit Brom, Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftetroxyd und Nitrosylchlorid Additionsprodukte liefert, von denen das mit der letztgenannten Verbindung erhaltene sowie die durch Umsetzung mit Basen daraus entstehenden Nitrolamine zur Charakterisierung sehr geeignet sind (s. S. 397).

Das flüssige Dibromid gibt bei Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig ein öliges Tribromid, aus dem durch weitere Bromierung das bei 124° schmelzende Dipententetrabromid entsteht.

Durch die Halogenwasserstoffsäuren entstehen die entsprechenden Dipentendi halogenderivate, von denen das beim Schütteln mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure sich bildende Dijodhydrat  $C_{10}H_{18}J_2$  (Smp. 77 bis 78°) mit zum Nachweis von Terpeneol benutzt werden kann<sup>1)</sup>. Gegen Mineralsäuren und auch einige organische Säuren ist der Alkohol ziemlich unbeständig; während er beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure in Terpinhydrat übergeht<sup>2)</sup>, wird ihm beim Kochen damit unter Bildung von Terpinen, neben wenig Dipenten und Cineol, Wasser entzogen. Ähnlich wirken Kaliumbisulfat, das hauptsächlich Dipenten, ferner Phosphorsäure, die neben geringen Mengen Terpinen und Cineol hauptsächlich Terpinolen, und Oxalsäure, die ebenfalls Terpinolen liefert<sup>3)</sup>. Auch Essigsäure-

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 265.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 28 (1895), 1781.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 104; Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 447.

anhydrid wirkt, namentlich beim Erwärmen, wasserentziehend unter Bildung von Dipenten, so daß es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht möglich ist, durch Kochen damit Terpeneol quantitativ zu verestern<sup>1)</sup>. Näheres über Terpinylacetat siehe im Kapitel Ester.

Durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung geht Terpeneol zunächst in einen mehrwertigen Alkohol  $C_{10}H_{20}O_3$ , 1,2,8-Trioxymenhan (Smp. der inaktiven Verbindung 122<sup>0</sup>) über, aus dem durch Oxydation mit Chromsäuregemisch ein Ketolacton  $C_{10}H_{16}O_3$  (Smp. der aktiven Verbindung 46 bis 47<sup>0</sup>, der inaktiven 64<sup>0</sup>) entsteht, dessen Studium die Ermittlung der oben angegebenen Konstitution des Terpeneols, die danach als die eines  $\Delta^1$ -Terpen-8-ols angenommen wird, wesentlich gefördert hat. Bei energischer Oxydation des Terpeneols sowohl, als auch des Ketolactons mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure bilden sich Terpenyl- und Terebinsäure<sup>2)</sup>.

Besonderes Interesse bietet das Terpeneol insofern, als es durch das Tribromid und das Nitrosochlorid hindurch in Derivate des Carvons übergeführt werden kann<sup>3)</sup>.

Die Hydroxylgruppe des Terpeneols reagiert mit Phenylisocyanat, wenn beide Verbindungen gemischt und einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden; manchmal scheiden sich zunächst Kristalle von Diphenylharnstoff ab, von denen man das flüssig gebliebene Gemisch durch Aufnehmen mit kaltem wasserfreiem Äther oder besser mit leicht siedendem Petroläther befreien kann. Nach vorsichtigem Abdunsten des Lösungsmittels scheidet sich das Urethan in feinen Nadeln aus; aus Alkohol umkristallisiert, besitzt die inaktive Verbindung den Smp. 113<sup>0,4)</sup>. Die aus optisch aktivem Terpeneol gewonnene Verbindung ist ebenfalls optisch aktiv. Auch das bei 147 bis 148<sup>0</sup> schmelzende  $\alpha$ -Naphthylurethan<sup>5)</sup> kann man zur Identifizierung benutzen; besonders geeignet dazu erweist sich das Nitrosochlorid.

<sup>1)</sup> Ginsberg, Journ. russ. phys. chem. Ges. 29 (1897), 249. Nach Chem. Zentralbl. 1897, II. 417; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1897, 69. Vgl. auch im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Acetylierung.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 277 (1893), 117, 120; 291 (1896), 345; Berl. Berichte 28 (1895), 1775; Tiemann u. Mahla, Berl. Berichte 29 (1896), 928; Tiemann, ibidem 2616.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 281 (1894), 140; 291 (1896), 346.

<sup>4)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 104.

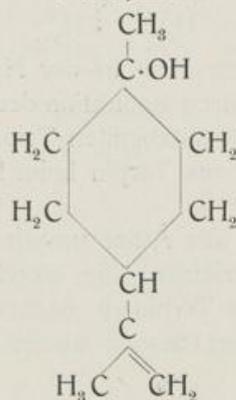
<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 33.

Die Darstellung des Nitrosochlorids erfolgt nach Wallach<sup>1)</sup> in der Weise, daß man zu einer Lösung von 15 g Terpeneol in 15 ccm Eisessig 11 ccm Äthylnitrit und nach starkem Abkühlen in einer Kältemischung unter Umschütteln und tropfenweise eine Auflösung von 6 ccm Salzsäure im gleichen Vol. Eisessig zugibt; nach beendeter Reaktion fällt man durch Eiswasser das gebildete Nitrosochlorid aus, das sich ölig abscheidet, aber bald kristallinisch erstarrt. Das feste Produkt kann durch Umkristallisieren aus heißem Essigäther oder Methylalkohol gereinigt werden und schmilzt dann bei 112 bis 113°. Die aktive Verbindung schmilzt bei 107 bis 108°.

Durch Umsetzung mit Piperidin in alkoholischer Lösung entsteht aus dem Nitrosochlorid das Terpeneolnitrolpiperidin,  $C_{10}H_{17}(OH)NONC_5H_{10}$ , das in Äther schwer löslich ist und aus heißem Methylalkohol in Nadeln vom Smp. 159 bis 160° kristallisiert. Diese Angabe Wallachs bezieht sich auf ein aus optisch inaktivem Terpeneol gewonnenes Präparat; das Nitrolpiperidin aus aktivem Ausgangsmaterial schmilzt einige Grade niedriger, nämlich bei 151 bis 152°<sup>2)</sup>.

Mit Anilin bildet sich in gleicher Weise das Terpeneolnitrolanilin vom Smp. 155 bis 156°.

#### $\beta$ -Terpeneol.



Wie schon bei  $\alpha$ -Terpeneol erwähnt wurde, entsteht  $\beta$ -Terpeneol neben  $\alpha$ -Terpeneol bei der Einwirkung von verdünnten Säuren

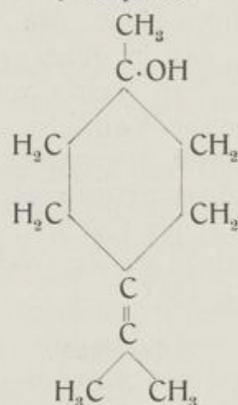
<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 277 (1893), 120; 360 (1908), 90.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co., Oktober 1897, 9; Wallach, Liebigs Annalen 360 (1908), 90.

auf Terpinhydrat. In ätherischen Ölen hat man es bisher noch nicht nachweisen können. Es ist in seiner inaktiven Form von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> aus den bei 212 bis 215° siedenden Fraktionen des Handelsterpineols durch Ausfrieren erhalten worden und bildet bei 32 bis 33° schmelzende Nadeln: Sdp. 209 bis 210° (752 mm),  $d_{15} 0,923$  (in überschmolzenem Zustande),  $n_{D,20} 1,47470$ .

Von Derivaten seien hier erwähnt das Nitrosochlorid (Smp. 103°)<sup>2)</sup>, das Nitrolpiperidin (Smp. 108°), das Nitrolanilin (Smp. 110°) und das Phenylurethan (Smp. 85°). Durch Oxydation des  $\beta$ -Terpineols mit Permanganat entsteht ein Trioxyterpan vom Smp. 118°.

$\gamma$ -Terpineol.



$\gamma$ -Terpineol ist noch nicht in der Natur gefunden worden. v. Baeyer<sup>3)</sup> erhielt es durch Reduktion des durch Bromierung von Dipentendihydrobromid entstehenden Tribrom-1,4,8-terpans.

Ferner entsteht es aus Terpin beim Erhitzen mit Oxalsäure oder Phosphorsäure<sup>4)</sup>.

$\gamma$ -Terpineol bildet, aus Äther umkristallisiert, dicke, bei 69 bis 70° schmelzende Prismen, die einen angenehmen Fliedergeruch besitzen. Um  $\gamma$ -Terpineol nachzuweisen, kann man es in das Acetat überführen, dessen blaues Nitrosochlorid bei 82° schmilzt.

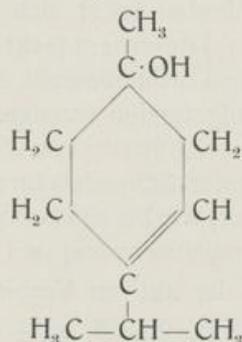
<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 79; Stephan u. Helle, Berl. Berichte 35 (1902), 2147.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 345 (1903), 128; Vgl. auch Wallach, Terpene u. Campher, S. 333.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 27 (1894), 443.

<sup>4)</sup> Ibidem 715.

## Terpinenol-1.

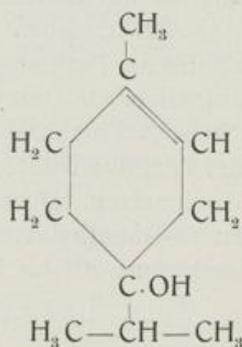


Auch dieser Alkohol ist bisher noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Von Interesse ist sein Vorkommen im Vorlauf des flüssigen Handelsterpineols<sup>1)</sup>. Synthetisch wurde er von Wallach<sup>2)</sup> aus  $\Delta^3$ -Isopropylhexenon dargestellt.

Sdp. 208 bis 210°,  $d_{18^\circ}$  0,9265,  $n_{D18^\circ}$  1,4781<sup>1)</sup>.

Mit Halogenwasserstoffsäuren geht der Alkohol in Terpinenderivate über und durch Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung in 1,3,4 Trioxyterpan vom Smp. 120 bis 121°, aus dem durch weitere Oxydation  $\alpha,\alpha'$ -Dioxyethylisopropyladipinsäure vom Smp. 189° und durch Erwärmen mit Säuren ein Gemisch von p-Cymol und  $\Delta^1$ -Menthenon (Semicarbazon Smp. 224 bis 225°) entstehen. Diese Verbindungen können auch zum Nachweis des Alkohols herangezogen werden.

## Terpinenol-4.



<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 218.

<sup>2)</sup> Ibidem 362 (1908), 280.

Dieser in seinem Bau und seinen Eigenschaften dem  $\alpha$ -Terpineol sehr ähnliche Alkohol leitet sich vom Terpinen ab. Er ist erst in den letzten Jahren entdeckt und in der Natur im Wacholderbeeröl, Ceylon-Cardamomenöl, Muskatnußöl, Majoranöl und Zittwersamenöl aufgefunden worden. Synthetisch kann er in aktiver Form durch Schütteln von Sabinen, Sabinenhydrat und Thujen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten werden<sup>1)</sup>, in inaktiver Form entsteht er, wie bereits S. 336 erwähnt wurde, durch Schütteln von Terpinendichlorhydrat mit verdünnter Kalilauge.

Die Eigenschaften der aktiven Verbindung sind:

SDp. 209 bis 212°,  $d_{19^{\circ}}$  0,9265,  $\alpha_D + 25^{\circ} 4'$ ,  $n_{D19^{\circ}}$  1,4785<sup>2)</sup>.

Für die inaktive Verbindung wurde ermittelt:

SDp. 212 bis 214°,  $d$  0,9290,  $n_D$  1,4803<sup>3)</sup>.

Der Alkohol ist nur in flüssiger Form bekannt. Sein Geruch ist weniger angenehm als der des Terpeneols. Bei Behandlung mit Halogenwasserstoff in Eisessiglösung entstehen die entsprechenden Terpinendihalogenhydrate, durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Bildung von Terpinenterpin, Smp. 137°. Da diese Hydratation erheblich schwieriger erfolgt als die von Terpeneol zu Terpinhydrat, so können auf diesem Wege beide Alkohole getrennt werden.

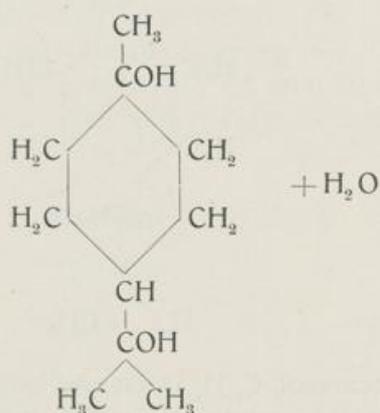
Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung liefert das  $\Delta^4$ -Terpinenol in der Hauptsache 1,2,4-Trioxysterpan,  $C_{10}H_{17}(OH)_3$ ,  $[\alpha]_D$  ca. 21,5°, das kristallwasserhaltig bei 116 bis 117°, wasserfrei bei 128 bis 129° schmilzt. Diese Verbindung spaltet sich bei der Destillation mit Salzsäure in Carvenon (Smp. des Semicarbazons 200 bis 201°), neben wenig Cymol; bei der weiteren Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entsteht ein Gemenge von aktiver und inaktiver  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isopropyladipinsäure,  $C_{10}H_{18}O_6$ , Smp. 205 bis 206° resp. 188 bis 189°, die leicht in mit Wasserdampf flüchtige Dilactone übergehen, die bei 63 bis 64° resp. 72 bis 73° schmelzen. Durch energische Oxydation kann die Dioxysäure zu  $\omega$ -Dimethylacetylaceton (Smp. des Dioxims 137°, des Semicarbazons 201 bis 202°) abgebaut werden.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 215; 360 (1908), 94, 97; 362 (1908), 279; Berl. Berichte 40 (1907), 594.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 215.

<sup>3)</sup> Ibidem 350 (1906), 155.

## Terpinhydrat.



Terpinhydrat ist für die Theorie und Geschichte der Terpenchemie eine wichtige Verbindung, der auch technisch als Ausgangsprodukt für die Darstellung des Terpeneols eine große Bedeutung zukommt (vgl. S. 392). Es bildet sich leicht aus Terpentinöl beim Stehen mit säurehaltigem Wasser und ist durch eine große Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet, weshalb es schon früh beobachtet wurde. Nach älteren Angaben soll Terpinhydrat im Cardamomen- und Basilicumöl vorkommen, jedoch liegen hierüber Beobachtungen aus neuerer Zeit nicht vor. Jedenfalls ist das Terpinhydrat nicht von vornherein im Öle vorhanden gewesen, sondern hat sich erst bei längerer Aufbewahrung gebildet.

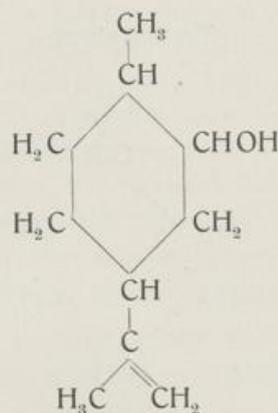
Terpinhydrat schmilzt bei 116 bis 117°. Beim Erhitzen gibt es Wasser ab, unter Bildung von wasserfreiem Terpin: Smp. 104 bis 105°, Sdp. 258° (korr.)<sup>1)</sup>.

Terpin existiert in zwei raumisomeren Formen, die zueinander im Verhältnis der cis- und trans-Isomerie stehen; nur cis-Terpin ist befähigt ein Hydrat zu bilden<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **230** (1885), 248.

<sup>2)</sup> Baeyer, Berl. Berichte **26** (1893), 2865.

## Dihydrocarveol.



Dihydrocarveol,  $C_{10}H_{18}O$ , ist erst in neuerer Zeit im Kümmelöl<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Künstlich hatte man es schon längst dargestellt, so aus Carvon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, oder durch Reduktion von Carvoxim, wobei das gebildete Dihydrocarvylamin bei der Behandlung mit salpetriger Säure Dihydrocarveol liefert.

Dihydrocarveol ist eine Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp.  $224^{\circ}$ ,  $d_{22^{\circ}}$  0,935,  $n_D$  1,48506 (für Dihydrocarveol aus Dihydrocarvylamin)<sup>2)</sup>.

Sdp.  $112^{\circ}$  (14 mm),  $224$  bis  $225^{\circ}$  (gew. Druck),  $d_{20^{\circ}}$  0,927,  $n_D$  1,48168 (für Dihydrocarveol aus Carvon)<sup>3)</sup>.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an einem aus Kümmelöl isolierten Dihydrocarveol folgende Konstanten beobachtet:

Sdp.  $100$  bis  $102^{\circ}$  (7 bis 8 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,9368,  $\alpha_D - 6^{\circ}14'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,48364<sup>4)</sup>.

Dihydrocarveol ist in demselben Sinne aktiv wie das zur Darstellung verwendete Carvon.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

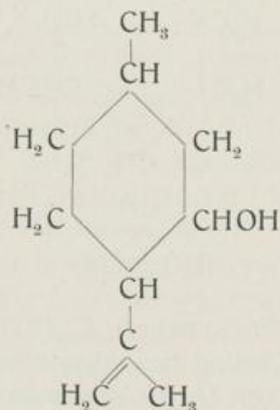
<sup>2)</sup> Wallach, Berl. Berichte **24** (1891), 3990.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 111.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 51.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig<sup>1)</sup> entsteht Dihydrocarvon (Sdp. 221 bis 222°;  $d_{19}^0$  0,928;  $n_D$  1,47174). Das Dihydrocarvon aus d-Dihydrocarveol ist linksdrehend, das aus l-Dihydrocarveol ist rechtsdrehend. Das zugehörige aktive Dihydrocarvoxim schmilzt bei 88 bis 89°, das inaktive bei 115 bis 116°. Diese Oxydation kann zur Charakterisierung des Dihydrocarveols herangezogen werden; außerdem ist zum Nachweis das Phenylurethan brauchbar. Die aktive Form schmilzt bei 87°, die inaktive bei 93°<sup>2)</sup>).

## Isopulegol.



Isopulegol,  $C_{10}H_{18}O$ , ist noch nicht in ätherischen Ölen nachgewiesen worden. Es entsteht aus Citronellal bei dessen Behandlung mit Säuren. Hierauf dürfte wohl eine Beobachtung von Schimmel & Co.<sup>3)</sup>, daß sich bei der Destillation des Öls von *Barosma pulchellum* der Geruch nach Isopulegol bemerkbar machte, zurückzuführen sein.

Isopulegol siedet bei 91° (13 mm);  $d_{17,5}^0$  0,9154,  $\alpha_D$   $-2^{\circ}40'$ ,  $n_D$  1,47292<sup>4)</sup>.

Das Acetat siedet bei 104 bis 105° (10 mm)<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 115.

<sup>2)</sup> Wallach, ibidem 112.

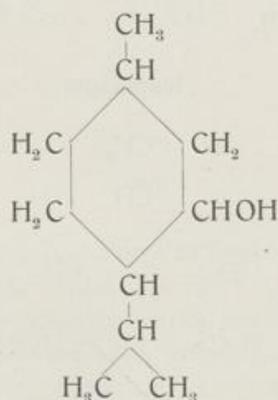
<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 98.

<sup>4)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 914.

<sup>5)</sup> Barbier u. Léser, Compt. rend. 124 (1897), 1309.

Um den Alkohol nachzuweisen, oxydiert man ihn zu Isopulegon<sup>1)</sup> und charakterisiert dieses Keton durch das Oxim (Smp. der aktiven Verbindung ca. 121°, der inaktiven ca. 140°) oder das Semicarbazon (Smp. der aktiven Verbindung 172 bis 173°, der inaktiven 182 bis 183°).

Menthol.



Menthol (Pfefferminzcampher),  $C_{10}H_{20}O$ , findet sich in der linksdrehenden Modifikation als Hauptbestandteil der Pfefferminzöle; auch das Öl von *Hyptis suaveolens* besteht zum großen Teil aus Menthol, dessen Drehungsrichtung aber noch nicht festgestellt worden ist. Aus Pfefferminzöl scheidet sich Menthol beim Abkühlen in Kristallen aus, bei hohem Mentholgehalt oft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Im Pfefferminzöl ist Menthol außerdem als Acetat und Isovalerianat enthalten sowie als Ester einer Säure  $C_8H_{12}O_2$ . Künstlich erhält man Menthol durch Reduktion des Menthons und Pulegons<sup>2)</sup> und zwar entsteht bei Überschuß an naszierendem Wasserstoff aus Menthon nur Menthol; bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche selbst keinen Wasserstoff mit Natrium entwickeln, bildet sich nebenher Menthopinakon. l- und d-Menthon geben nach beiden Verfahren, auch bei Änderung der Temperatur, ein stark linksdrehendes Mentholgemisch, aus dem sich l-Menthol, Smp. 43,5°,

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 365 (1909), 251.

<sup>2)</sup> Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen 262 (1891), 30, 32.

außerdem aber schwach rechtsdrehendes Isomenthol,  $[\alpha]_D + 2^\circ$ , Smp. 78 bis 81°, abscheiden läßt<sup>1)</sup>.

Menthol kristallisiert in farblosen, dem hexagonalen System angehörenden Nadeln oder Säulen. Es ist durch starken Pfefferminzgeruch und kühlenden Geschmack ausgezeichnet.

Seine physikalischen Konstanten werden wie folgt angegeben:

Smp. 42°, Sdp. 211,5° (736 mm)<sup>2)</sup>.

Smp. 42,3°, Sdp. 212,5° (korr., 742 mm),  $d_{40}^{20}$  0,890 für festes,  $d_{40}^{44,6}$  0,8810 für geschmolzenes,  $[\alpha]_{D_{16}} - 49,86^\circ$  ebenfalls für geschmolzenes Menthol<sup>3)</sup>.

Sdp. 215,5° (758 mm),  $\alpha_{D_{31}} - 43^\circ 45'$  für Menthol in überschlomzenem Zustande<sup>4)</sup>.

Smp. 43°,  $[\alpha]_{D_{20}} - 49,35^\circ$  (in 20-prozentiger alkoh. Lösung),  $-50,59^\circ$  (in 10-prozentiger alkoh. Lösung<sup>5)</sup>),  $n_{C_{13}} 1,4479$ <sup>6)</sup>.

Nach neueren Beobachtungen liegt der Schmelzpunkt des ganz reinen Menthols zwischen 43,5 und 44,5°.

Menthol ist ein gesättigter sekundärer Alkohol, der durch Wasserentziehung mit Kaliumbisulfat, Chlorzink usw. in der Hauptsache in den Kohlenwasserstoff  $\Delta^3$ -p-Menthen,  $C_{10}H_{18}$ , übergeht. Die durch Ersatz des Hydroxyls durch Halogen entstehenden Verbindungen sind flüssig und wenig charakteristisch. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht Hexahydrocymol,  $C_{10}H_{20}$ <sup>7)</sup>, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch das zugehörige linksdrehende Keton  $C_{10}H_{18}O$  Menthon<sup>8)</sup>. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel erhält man dieselben Verbindungen, die auch bei der Oxydation des Menthons auftreten, die Ketomenthylsäure und die bei 88 bis 89° schmelzende  $\beta$ -Methyladipinsäure. Nach diesen bei der Oxydation erhaltenen Ergebnissen hat man dem Menthol die obenstehende Formel gegeben, die durch die von Jünger und Klages<sup>9)</sup> be-

<sup>1)</sup> Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 19, 30.

<sup>2)</sup> Arth, Annal. de Chim. et Phys. VI. 7 (1886), 438.

<sup>3)</sup> Long, Chem. Zentralbl. 1892, II. 525.

<sup>4)</sup> Power u. Kleber, Pharm. Rundschau (Neuyork) 12 (1894), 162; Arch. der Pharm. 232 (1894), 647, 653.

<sup>5)</sup> Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 327; Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 15.

<sup>6)</sup> Brühl, Berl. Berichte 21 (1888), 457, Tabelle.

<sup>7)</sup> Berkenheim, Berl. Berichte 25 (1892), 688.

<sup>8)</sup> Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 325.

<sup>9)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 314.

wirkte Überführung des Menthons in 3-Chlorcymol bestätigt worden ist. Daß Menthol durch Erhitzen mit wasserfreiem Kupfersulfat auf 250 bis 280° Cymol liefert, hatte schon früher Brühl gefunden<sup>1)</sup>.

Von Estern des Menthols sind eine große Anzahl dargestellt worden. Das oben erwähnte Acetat und das Isovalerianat sind später im Abschnitt „Ester“ näher beschrieben. Betreffs anderer Ester sei auf eine Abhandlung Tschugaeffs<sup>2)</sup> verwiesen, der besonders auch das Drehungsvermögen berücksichtigte.

Mit Chloral gibt Menthol nach einer Mitteilung Monteils<sup>3)</sup> zwei flüssige Verbindungen, Chloralmono- und -dimenthol. Beide entstehen durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen der Komponenten.

Menthol zu identifizieren dürfte bei seinen besonderen physikalischen Eigenschaften kaum Schwierigkeiten bieten; sonst kann man zu diesem Zwecke das durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehende Menthylphenylurethan benutzen. Diese zuerst von Leuckart dargestellte Verbindung schmilzt bei 111 bis 112° und ist in demselben Sinne optisch aktiv wie das Ausgangsmaterial; durch Erhitzen mit Natriumäthylat ist sie zerlegbar, doch findet dabei Inaktivierung des Menthols statt<sup>4)</sup>.

Weitere Derivate, durch die sich Menthol leicht charakterisieren läßt, sind das durch Erwärmen mit Benzoesäureanhydrid entstehende Menthylbenzoat, das im Wasserdampfströme schwer flüchtig ist und bei 54,5° schmilzt<sup>5)</sup>, der Oxalsäuredimenthylester vom Smp. 67 bis 68°, der Bernsteinsäuredimenthylester, Smp. 62°, der Phthalsäuremonomenthylester vom Smp. 110° und der Phthalsäuredimenthylester vom Smp. 133°.

Ein Gemisch von Menthol und Menthon kann in der Weise getrennt werden, daß man letzteres oximiert und das gebildete Menthonoxim durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure aus der ätherischen Lösung entfernt<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 24 (1891), 3374.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 364.

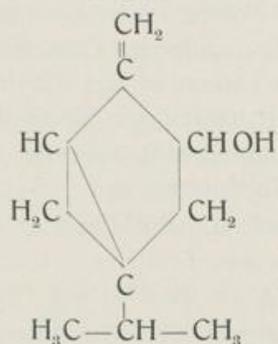
<sup>3)</sup> l'Union Pharm. Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 46 (1908), 272.

<sup>4)</sup> Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 29.

<sup>5)</sup> Beckmann, Liebigs Annalen 262 (1891), 31; Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 16.

<sup>6)</sup> Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 17.

## Sabinol.



Sabinol,  $C_{10}H_{16}O$ , ist im Sadebaumöl teils frei, teils als Acetat enthalten; wahrscheinlich kommt es auch im Cypressenöl vor.

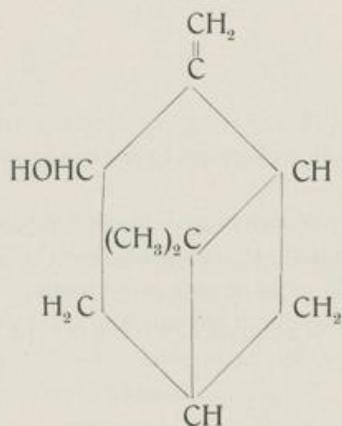
Die Konstanten des aus Sadebaumöl isolierten Sabinols sind: Sdp. 210 bis 213°, 105 bis 107° (20 mm)<sup>1)</sup>;

Semmler<sup>2)</sup> gibt an:  $d_{20}$  0,9432,  $n_D$  1,488.

Durch Oxydation mit Permanganat in verdünnter Lösung bildet sich Sabinolglycerin (Smp. 152 bis 153°), aus dem bei weiterer Oxydation  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure entsteht (Smp. 140°). Diese Reaktion kann zum Nachweis des Sabinols dienen.

Im allgemeinen sind die Derivate dieses Alkohols noch wenig untersucht.

## Pinocarveol.



<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1895, 40.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 33 (1900), 1459.

Dieser bicyclische Alkohol, dessen Konstitution vielleicht durch obenstehende Formel zum Ausdruck kommt, ist höchst wahrscheinlich im Nachlaufe des Öles von *Eucalyptus Globulus* enthalten<sup>1)</sup>. Künstlich kann er aus Pinylinacetat oder -nitrat durch Umsetzung mit salpetriger Säure dargestellt werden<sup>2)</sup>.

Für den aus Eucalyptusöl isolierten Alkohol gibt Wallach (loc. cit.) folgende Konstanten an:

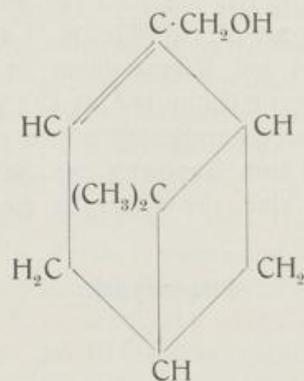
Sdp. 92° (12 mm),  $d_{20}^{\circ}$  0,9745,  $n_{D20}^{\circ}$  1,49630;

für künstliches Pinocarveol:

Sdp. 215 bis 218°,  $d_{22}^{\circ}$  0,978,  $n_{D22}^{\circ}$  1,49787.

Zum Nachweis eignet sich das Phenylurethan vom Smp. 82 bis 84° (ein kleiner Teil schmilzt bei 95°).

#### Myrtenol.



Myrtenol,  $C_{10}H_{16}O$ , nennen v. Soden und Elze<sup>3)</sup> einen Alkohol, den sie, hauptsächlich als Essigester, im Myrtenöl gefunden haben.

Er bildet einen bei 116° schmelzenden sauren Phthalester, aus dem man den Alkohol als farbloses Öl von Myrtengeruch wiedergewinnen kann. Die Konstanten sind:

Sdp. 220 bis 221° (751 mm), 79,5 bis 80° (3,5 mm),  $d_{15}^{\circ}$  0,985,  $\alpha_D + 49^{\circ} 25'$ .

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **346** (1906), 227.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **277** (1893), 149.

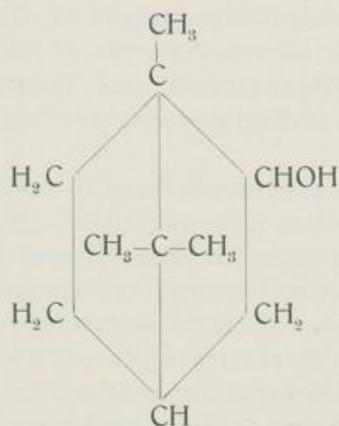
<sup>3)</sup> Chem. Ztg. **29** (1905), 1031.

Das Myrtenol ist von Semmler und Bartelt<sup>1)</sup> näher untersucht worden, wobei sie folgende Eigenschaften feststellten:

Sdp. 222 bis 224°, 102,5 (9 mm),  $d_{20} 0,9763$ ,  $\alpha_D + 45^\circ 45'$ ,  $n_D 1,49668$ .

Mit Phosphorpentachlorid wurde ein Chlorid  $C_{10}H_{15}Cl$  gewonnen, das bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium Pinen lieferte. Auf Grund dieser Tatsache stellten Semmler und Bartelt für Myrtenol die oben mitgeteilte Formel auf. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht der Aldehyd Myrtenal,  $C_{10}H_{14}O$  (Sdp. 87 bis 90° bei 10 mm;  $d_{20} 0,9876$ ;  $n_D 1,50420$ ), der durch ein bei etwa 230° schmelzendes Semicarbazon und ein Oxim vom Smp. 71 bis 72° gekennzeichnet ist. Um Myrtenol zu charakterisieren, kann die Überführung in die Phthalestersäure (Smp. 114 bis 115°) sowie die Oxydation zu Myrtenal dienen.

#### Borneol.



Borneol,  $C_{10}H_{18}O$ , kommt frei in beiden optisch aktiven Modifikationen, verestert meist nur in der linksdrehenden vor. Der von *Dryobalanops Camphora* stammende Borneo-Campher besteht aus d-Borneol, während der Ngai-Campher (oder *Ngai-fên*)<sup>2)</sup> von *Blumea balsamifera* ganz oder teilweise aus der linksdrehenden Modifikation besteht.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 40 (1907), 1363.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 74; April 1909, 149.

d-Borneol ist außerdem gefunden worden im Siam-Cardamomenöl, Muskatnußöl, Lavendelöl, Rosmarinöl und Spiköl; l-Borneol im Knospenöl von *Pinus maritima*, Thujaöl, Citronellöl, canadischen Schlangenzwurzöl, Corianderöl, Yellow Pineöl, Baldrianöl, Kessowurzelöl und Mutterkrautöl. Auch wird über das Vorkommen des Borneols noch öfters berichtet, ohne daß die Drehungsrichtung angegeben ist. So im Lärchennadelöl, Öl aus den Nadeln und Zapfen von *Picea rubens*, Cedernblätteröl, Ingweröl, Öl von *Piper camphoriferum*, Campheröl, Zimtwurzelöl, Salbeiöl, Thymianöl, Goldrutenöl und Edelschafgarbenöl.

Verestert, und zwar als Acetat, kommt Borneol vor im Edeltannennadelöl, Edeltannenzapfenöl (?), Rottannennadelöl, Latschenkieferöl, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl (?), Hemlocktannennadelöl, Öl aus den Nadeln und Zapfen von *Picea canadensis* und *P. rubens*, Öl aus den Nadeln und Zweigen von *Larix americana*, Öl aus den Zweigspitzen von *Abies canadensis*, Schwarzfichtennadelöl, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Lärchennadelöl (?), Nadelöl von *Callitris glauca*, Corianderöl, Öl von *Satureja Thymbra*, *Thymus capitatus*, Baldrianöl, Kessowurzelöl und Goldrutenöl, als Butyrat im Baldrianöl und als Isovalerianat im Baldrianöl und Kessowurzelöl.

Künstlich läßt sich Borneol aus d- oder l-Campher durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung<sup>1)</sup> oder in indifferenten Lösungsmitteln<sup>2)</sup> erhalten; das so dargestellte Borneol ist jedoch niemals rein, sondern ein Gemisch von Borneol und Isoborneol, einem dem Borneol wahrscheinlich stereoisomeren Alkohol, und zwar bildet sich in alkoholischer Lösung weniger Isoborneol als bei Verwendung indifferenten Lösungsmittel; im letzteren Falle erhält man nebenher noch etwa 5 Prozent Campherpinakon<sup>3)</sup>. Aus dem Gemisch der beiden Borneole läßt sich aber dennoch reines Borneol abscheiden, wenn man es acetyliert oder benzoylet und das sich beim Abkühlen ausscheidende kristallisierte Bornylacetat resp. -benzoat verseift. Auch aus dem Pinen (Terpentinöl) kann Borneol erhalten werden, entweder als Ester durch Erhitzen mit Säuren z. B. Benzoesäure, Oxalsäure,

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 225.

<sup>2)</sup> Beckmann, Berl. Berichte 21 (1888), Ref. 321.

<sup>3)</sup> Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 36.

oder durch Überführen in Bornylchlorid und weitere Umwandlung dieser Verbindung direkt in Borneol oder in Campher und Isoborneol (s. u. Camphen).

Reines Borneol bildet, aus Ligroin kristallisiert, glänzende Blättchen oder Tafeln, die dem hexagonalen System angehören<sup>1)</sup>. Es besitzt einen dem Campher etwas ähnlichen, an Ambra erinnernden Geruch; der Schmelzpunkt liegt bei 203 bis 204° (bei isoborneolhaltigen Präparaten bei 206 bis 208°), der Siedepunkt bei 212°. Wie Campher, so ist auch Borneol schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, aber nicht in dem Maße wie jener. Das spez. Gewicht des d-Borneols wird von Plowman<sup>2)</sup> zu 1,011, für l-Borneol zu 1,02 angegeben.

Das Drehungsvermögen des d-Borneols fand Beckmann<sup>3)</sup> zu +37,44°; in Übereinstimmung damit stehen die Angaben von Haller<sup>4)</sup>, welcher für den aus dem kristallisierten Acetat wiedergewonnenen Alkohol  $[\alpha]_D + 37,63^\circ$  ermittelte. Natürliches l-Borneol besitzt nach Beckmann  $[\alpha]_D - 37,74^{03})$ , nach Haller  $[\alpha]_D - 37,77^{04})$ ; ein etwas höheres Drehungsvermögen, nämlich  $[\alpha]_D - 39^\circ 25'$ , wurde für das unter dem Namen *Ngai-fên* vorkommende l-Borneol beobachtet<sup>5)</sup>. Meist ist das in den ätherischen Ölen enthaltene Borneol aber mehr oder weniger racemisiert.

Die rechts- und die linksdrehende Modifikation des Borneols verhalten sich chemisch völlig gleich. Borneol ist zwar ein gesättigter Alkohol, dennoch bildet er lose Additionsprodukte mit Brom und Halogenwasserstoff<sup>6)</sup>, die sich aber nicht zur Charakterisierung eignen; andererseits können aber durch Einwirkung von Halogenwasserstoff, besser von Halogenphosphor, auch die entsprechenden Bornylhalogenide erhalten werden, die man aber zweckmäßiger aus Pinen gewinnt. Als sekundärer Alkohol geht Borneol bei der Oxydation zunächst in das zugehörige Keton  $C_{10}H_{16}O$ , Campher, über; ein Drehungswechsel findet dabei nicht

<sup>1)</sup> Traube, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 3.

<sup>2)</sup> Pharmaceutical Journal 33 (1874), 711.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 250 (1889), 353; Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 33.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 109 (1889), 30; s. auch Haller, Compt. rend. 112 (1891), 143, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Rotationsvermögen.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 74.

<sup>6)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 230 (1885), 226.

statt. Bei Verwendung von stark wirkenden oder sauren Oxydationsmitteln können auch Oxydationsprodukte des Camphers, wie Camphersäure etc., oder Oxydationsprodukte des Camphens auftreten. Gegen wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink und verdünnte Schwefelsäure, ist Borneol sehr beständig<sup>1)</sup>, es unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem ihm isomeren Isoborneol; führt man es durch Phosphorpentachlorid in Bornylchlorid über und entzieht diesem durch Kochen mit Anilin Salzsäure, so entsteht Camphen.

Aus Borneol sind zahlreiche Äther und Ester dargestellt, die zum Teil kristallisieren und zur Charakterisierung verwertet werden können. Das Formiat, Acetat, Valerianat und Benzoat sind im Abschnitt „Ester“ beschrieben.

Durch Erhitzen von Borneol mit Kali auf 250 bis 280° erreichte Guerbet<sup>2)</sup> eine fast vollständige direkte Überführung in Camphol und Isocampholsäure.

Zum Nachweis des Borneols in ätherischen Ölen benutzt man die bei ca. 205 bis 215° siedende Fraktion, aus der sich das Borneol häufig schon beim Abkühlen ausscheidet.

Zur Charakterisierung dient das durch Einwirkung von Carbanil entstehende Bornylphenylurethan, das bei 138 bis 139° schmilzt<sup>3)</sup> und in demselben Sinne optisch aktiv ist wie das Borneol, aus dem es dargestellt wurde; ferner sind das bei 29° schmelzende Acetat, sowie die durch Vereinigung von Borneol mit Chloral und Bromal entstehenden Additionsprodukte, von denen das des Chlorals bei 55 bis 56°<sup>4)</sup>, das des Bromals bei 105 bis 106°<sup>5)</sup> schmilzt, zum Nachweis des Borneols zu benutzen. Schließlich kann man auch Borneol durch Oxydation mit Beckmannscher Chromsäuremischung in Campher überführen und diesen durch sein Oxim, Smp. 118 bis 119°, identifizieren.

Hin und wieder kommt man in die Lage, ein Gemisch von Borneol und Campher trennen zu müssen. In diesem Falle führt

<sup>1)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 147 (1908), 70; 148 (1909), 98.

<sup>3)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 5.

<sup>4)</sup> Haller, Compt. rend. 112 (1891), 145.

<sup>5)</sup> Minguin, Compt. rend. 116 (1893), 889; Bertram u. Walbaum geben loc. cit. 98 bis 99° an.

man nach einem von Haller<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren durch Erwärmen des Gemisches mit Bernsteinsäureanhydrid das Borneol in den sauren Bernsteinsäureester über, dessen Natriumsalz in Wasser löslich ist und somit leicht vom Campher getrennt werden kann; an Stelle von Bernsteinsäureanhydrid läßt sich auch Phthalsäureanhydrid verwenden. Die beim Erhitzen mit Benzoesäure- oder Stearinsäureanhydrid entstehenden Ester des Borneols sind schwer flüchtig und können durch Destillation mit Wasserdampf von Campher befreit werden. Man kann aber auch den Campher in sein Oxim überführen und dieses dem Gemisch durch Schütteln mit etwa 25-prozentiger Schwefelsäure entziehen.

Zur quantitativen Borneolbestimmung kann man die — möglichst konzentrierte — Lösung des Gemisches in einem geeigneten Lösungsmittel (Xylol) acetylieren und durch Feststellung der Esterzahl den Alkoholgehalt ermitteln.

Ist Isoborneol zugegen, so kann man dieses durch Erhitzen mit Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid oder Stearinsäure in Camphen überführen und das Borneol aus dem gebildeten Ester regenerieren. Ferner wird durch  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen mit einer Mischung von 20 Prozent Schwefelsäure und 80 Prozent Methylalkohol nur das Isoborneol<sup>2)</sup> in den Methyläther übergeführt. Zur Unterscheidung von Isoborneol ist auch das von Tschugaeff angegebene Verhalten der beiden Alkohole gegen Salpetersäure sehr geeignet<sup>3)</sup>. Borneol entwickelt mit konzentrierter, reiner Salpetersäure rote Dämpfe, während reines Isoborneol diese niemals gibt. Von Oxydationsmitteln wird Borneol leichter angegriffen. Zu beachten ist auch, daß die Borneolderivate durchweg schwerer löslich sind als die Isoborneolderivate.

Durch Behandlung von Camphenhydrochlorid mit Kalkmilch stellte Aschan<sup>4)</sup> ein neues, **Camphenhydrat** genanntes Borneol dar, das aus einer harten, weißen Kristallmasse besteht, die bei 142° schmilzt und bei 205° siedet. Smp. von sublimierter Substanz 150 bis 151°. Der Geruch ist gleichzeitig schimmel- und

<sup>1)</sup> Compt. rend. 108 (1889), 1308.

<sup>2)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 8; Hesse, Berl. Berichte 39 (1906), 1144.

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. 26 (1902), 1224.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 1092.

menthonartig. Charakteristisch für den neuen Alkohol ist die Leichtigkeit, mit der er Wasser abspaltet, wobei Camphen zurückgebildet wird. Die Abspaltung erfolgt schon beim Schütteln mit warmen verdünnten Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig und zuweilen schon bei der Destillation.

#### Isoborneol.

Diesen bei der Reduktion von Campher neben Borneol entstehenden, nach neueren Anschauungen ihm stereoisomeren Alkohol erhält man auch durch Hydratisierung von Camphen<sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt liegt nach Bertram und Walbaum bei 212° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Der Siedepunkt läßt sich nicht bestimmen, da der Alkohol zu sublimieren beginnt, bevor sein Siedepunkt erreicht ist. Das Phenylurethan schmilzt bei 138 bis 139° und bildet mit alkoholischem Kali Isoborneol zurück. Durch Erwärmen mit wasserabspaltenden Mitteln entsteht Camphen. Die Reaktionen, durch die sich Isoborneol von Borneol unterscheiden läßt, sind schon bei diesem besprochen.

#### Thujylalkohol.

Der Thujylalkohol (Tanacetylalkohol),  $C_{10}H_{18}O$ , kommt im Wermutöl vor und zwar teils frei, teils an Essigsäure, Valeriansäure und vielleicht auch Palmitinsäure gebunden.

Künstlich wurde er von Semmler<sup>2)</sup> und von Wallach<sup>3)</sup> aus Thujon durch Reduktion erhalten. Die Konstitution des Thujylalkohols ist noch nicht ganz klargelegt worden. (Vgl. bei Thujon).

Semmler<sup>2)</sup> hat gefunden:

Sdp. 92,5° (13 mm),  $d_{20} 0,9249$ ,  $n_D 1,4635$ .

Wallach<sup>3)</sup> gibt als Konstanten folgende Zahlen an:

Sdp. 210 bis 212°,  $d_{20} 0,9265$ .

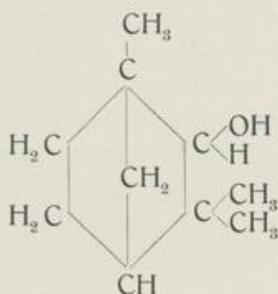
Thujylalkohol zeigt die Eigenschaften eines sekundären Alkohols; er läßt sich zum Keton Thujon oxydieren. Diese Eigenschaft benutzt man am besten zu seinem Nachweis (Smp. des Thujonoxims 54°).

<sup>1)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 1.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 25 (1892), 3344.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 272 (1893), 109.

## Fenchylalkohol.



Fenchylalkohol,  $C_{10}H_{18}O$ , dem nach Semmler obenstehende Formel zukommt, ist bisher nur ein einziges Mal in einem ätherischen Öle aufgefunden worden<sup>1)</sup> und zwar in dem Öl, das durch Wasserdampfdestillation aus den Wurzelstümpfen, die nach dem Abhauen des Stammes noch mehrere Jahre in dem Erdboden gesteckt haben und dem harzreichem Kienholz von *Pinus palustris* (Yellow Pine Oil), erhalten wird. Künstlich stellt man den Alkohol dar durch Reduktion von Fenchon. Nach Barbier und Grignard<sup>2)</sup> entsteht Fenchylalkohol neben anderen Alkoholen durch Hydratisierung von französischem Terpentinöl. Diese Forscher nehmen an, daß er aus anwesendem  $\beta$ -Pinen gebildet wird, was aber noch nicht genügend bewiesen ist.

Der durch Reduktion von aktivem Fenchon erhaltene aktive Fenchylalkohol zeigt ein entgegengesetztes Drehungsvermögen wie das Ausgangsmaterial.

Wallach gibt für ihn folgende Eigenschaften an:

Sdp.  $201^{\circ}$ ,  $d_{50^{\circ}}$  0,933,  $[\alpha]_D$  10,35<sup>0,3)</sup>. Smp.  $45^{\circ 4)}$ .

Bertram u. Helle<sup>5)</sup> fanden:

Smp.  $45^{\circ}$ , Sdp. 201 bis  $202^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$   $-10,9^{\circ}$ .

Der aus dem Yellow-Pine-Öl isolierte i-Fenchylalkohol besaß folgende Konstanten:

Smp. 33 bis  $35^{\circ}$ , Sdp. 202 bis  $203^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D$   $\pm 0^{\circ}$ .

Ein von Wallach durch Mischen von d- und l-Fenchylalkohol erhaltenes inaktives Produkt zeigte denselben Schmelzpunkt.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1910.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 512, 519.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 263 (1891), 145.

<sup>4)</sup> Ibidem 284 (1895), 331.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 61 (1900), 295.

Durch Oxydation entsteht aus Fenchylalkohol Fenchon, durch Abspaltung von Wasser Fenchen.

Zum Nachweis des aktiven Fenchylalkohols benutzt man die bei 145 bis 145,5° schmelzende Fenchylphthalestersäure und das Phenylurethan vom Smp. 82 bis 82,5°. Von den inaktiven Derivaten schmilzt die Phthalestersäure niedriger (bei 143°) und das Phenylurethan höher (bei 88° ungefähr) als die entsprechenden aktiven Derivate. Auch die Oxydation zu Fenchon und die Charakterisierung dieses Ketons läßt sich zur Identifizierung benutzen.

Ebenso wie unter den Kohlenwasserstoffen, gibt es auch unter den in den ätherischen Ölen vorkommenden sauerstoffhaltigen Bestandteilen Verbindungen, die ihren Eigenschaften nach als aliphatische Sesquiterpenderivate betrachtet werden müssen. Zwar sind sie bisher nur selten beobachtet worden und über ihre Konstitution ist zurzeit nur sehr wenig zu sagen, doch ist zu vermuten, daß ihr Vorkommen bei eingehenden Untersuchungen noch häufiger konstatiert werden wird.

#### Aliphatische Sesquiterpenalkohole.

**Nerolidol**,  $C_{15}H_{26}O$ , ist in den hochsiedenden Anteilen des Orangenblütenöls aufgefunden worden.

Sdp. 276 bis 277°; 128 bis 129° (6 mm);  $d_{20} 0,880$ ;  $\alpha_D + 13^{\circ}32'$ <sup>1)</sup>.

Es ist selbst von nur schwachem Geruch, besitzt aber die Fähigkeit, andere Riechstoffe zu fixieren.

**Farnesol**,  $C_{15}H_{26}O$ , ist als Ester im Moschuskörneröl, Lindenblütenöl und den Blütenölen einiger Akazienarten enthalten, vielleicht auch im Rosenöl.

Sdp. 160° (10 mm);  $d_{15} 0,885$ ;  $n_D 1,488$ <sup>2)</sup>.

Sdp. 149° (4 mm);  $d_{15} 0,894$ ;  $\alpha_D \pm 0^{\circ}3)$ .

Sein Geruch ist schwach, an Cedernholz erinnernd. Bei der Oxydation liefert es einen Aldehyd Farnesal,  $C_{15}H_{24}O$ , dessen Semicarbazon bei 133 bis 135° schmilzt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II 66 (1902), 504.

<sup>2)</sup> Haarmann & Reimer, D. R. P. 149603; Chem. Zentralbl. 1904, I. 975.

<sup>3)</sup> v. Soden u. Treff, Berl. Berichte 37 (1904), 1095.

Wichtiger als die aliphatischen sind die cyclischen Sesquiterpenalkohole. Im Vergleich zu den Sesquiterpenen ist das Mengenverhältnis, in dem sie in den Ölen enthalten sind, geringer; allerdings gibt es auch Öle, wie z. B. das ostindische Sandelholzöl, die fast gänzlich aus Sesquiterpenalkoholen bestehen. Viele von ihnen zeichnen sich durch ein großes Kristallisationsvermögen aus, besonders die tertiären Verbindungen, so daß sie sich manchmal in kristallisiertem Zustande freiwillig aus den Ölen abscheiden. Man bezeichnete solche Ausscheidungen früher mit dem allgemeinen Namen „Campher“, worauf die noch jetzt zuweilen gebräuchliche Benennung einzelner dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Für die kristallisierten Sesquiterpenalkohole ist der Schmelzpunkt eine charakteristische Konstante. Auch ihre Abscheidung aus den Ölen bietet nur selten Schwierigkeiten, da sie in den meisten Fällen durch Auskristallisieren geschehen kann. Für die Isolierung der flüssigen Sesquiterpenalkohole ist man dagegen ausschließlich auf die fraktionierte Destillation angewiesen, wobei sie bei gew. Druck um etwa  $300^{\circ}$  übergehen.

Dem chemischen Verhalten nach unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Sesquiterpenalkohole, während man sie im übrigen in zwei Hauptgruppen, bicyclische und tricyclische, einteilen kann. Hierzu kommen noch Verbindungen der Formel  $C_{15}H_{24}O$  und  $C_{15}H_{22}O$ , die zu den ersterwähnten jedenfalls in engster Beziehung stehen. Die Konstitution aller dieser Verbindungen ist, wie die der Sesquiterpene, noch sehr wenig bekannt. Im folgenden ist eine kurze Aufzählung und Beschreibung der bis jetzt in ätherischen Ölen aufgefundenen Bestandteile dieser Gruppe gegeben.

#### Bicyclische Sesquiterpenalkohole.

**Santalole**,  $C_{15}H_{24}O$ . Im ostindischen Sandelholzöl (von *Santalum album*) findet sich als Hauptbestandteil ein Gemenge zweier primärer, ungesättigter Alkohole, die als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol bezeichnet werden und von denen dem ersteren jedenfalls eine tricyclische, dem zweiten eine bicyclische Struktur zukommt. Quantitativ überwiegt die  $\alpha$ -Verbindung. Für zwei Rohsantalole gibt Semmler<sup>1)</sup> folgende Konstanten an:

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 40 (1907), 1132.

Gildemeister, Die ätherischen Öle.

Sdp. 161 bis 168° (10 mm),  $d_{20^{\circ}}$  0,973,  $\alpha_D$  — 21°,  $n_D$  1,50974,  $d_{16^{\circ}}$  0,9762,  $\alpha_D$  — 18°30',  $n_D$  1,50974.

v. Soden<sup>1)</sup> hat als Grenzwerte aufgestellt:

$d_{15^{\circ}}$  0,976 bis 0,978,  $\alpha_D$  — 16°30' bis — 20°.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an Rohsantalol eigener Fabrikation folgende Werte beobachtet:

$d_{15^{\circ}}$  0,973 bis 0,982,  $\alpha_D$  — 14° bis — 24°,  $n_{D20^{\circ}}$  1,504 bis 1,509, bei 20° löslich in 3 bis 4 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Für die beiden Modifikationen des Santalols sind folgende Eigenschaften verzeichnet:

$\alpha$ -Santalol: Sdp. 300 bis 301° (760 mm), 162 bis 163° (13 mm),  $d_{0^{\circ}}$  0,9854,  $\alpha_D$  — 1,2°<sup>2)</sup>.

Sdp. 301 bis 302° (752 mm), 155° (8 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,977<sup>3)</sup>,

$\beta$ -Santalol: Sdp. 309 bis 310° (760 mm), 170 bis 171° (14 mm),  $d_{0^{\circ}}$  0,9868,  $\alpha_D$  — 56°<sup>4)</sup>.

Hinsichtlich seines chemischen Verhaltens ist Santalol von verschiedenen Seiten eingehend untersucht, so daß eine große Anzahl von Derivaten bekannt ist. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht der Aldehyd Santalal,  $C_{15}H_{22}O$ , dessen Semicarbazon bei ca. 230° schmilzt<sup>5)</sup>; Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung führt in der Hauptsache zu Tricycloeksantalsäure,  $C_{11}H_{16}O_2$ , Smp. 71 bis 72°<sup>6)</sup>.

Die übrigen Derivate sind zur Identifizierung kaum geeignet, aus welchem Grunde wir an dieser Stelle nicht weiter auf sie eingehen wollen.

Erwähnt sei nur noch, daß Santalal vielleicht auch einen Bestandteil des ostindischen Sandelholzöls bildet.

Eine Santalcampher genannte Verbindung  $C_{15}H_{24}O_2$  ist aus dem Öl des südaustralischen Sandelholzes (*Santalum Preissianum*) abgeschieden worden; sie schmilzt bei 104 bis 105°<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 54 (1909), 251.

<sup>2)</sup> Guerbet, Compt. rend. 130 (1900), 1326.

<sup>3)</sup> v. Soden, Arch. der Pharm. 238 (1900), 362.

<sup>4)</sup> Guerbet, loc. cit.

<sup>5)</sup> Semmler u. Bode, Berl. Berichte 40 (1907), 1126.

<sup>6)</sup> Ibidem 1133.

<sup>7)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1891, 49; Oktober 1891, 34.

**Amyrole**,  $C_{15}H_{24}O$  und  $C_{15}H_{20}O$ , wurden in dem aus *Amyris*-Arten gewonnenen westindischen Sandelholzöl aufgefunden und bilden jedenfalls ein Gemisch zweier Verbindungen von obigen Formeln. Bei Veresterungsversuchen tritt leicht Wasserabspaltung ein.

**Betulol**,  $C_{15}H_{24}O$ , findet sich im Birkenknospenöl in freiem Zustande und als Acetat. Sdp. 284 bis 288° (743 mm), 138 bis 140° (4 mm),  $d_{15}^0$  0,975,  $\alpha_D$  -35°,  $n_D$  ca. 1,50179. Es läßt sich quantitativ verestern.

#### Tricyclische Sesquiterpenalkohole.

**Cedrol** (Cederncampher, Cypressencampher),  $C_{15}H_{26}O$ , ist im Cedernholzöl (von *Juniperus virginiana*), im Öl von *Juniperus chinensis* (?), im Cypressenöl und im Öl von *Origanum smyrnaeum* (?) in der rechtsdrehenden Form aufgefunden worden. Smp. 86 bis 87°, Sdp. 291 bis 294° (gew. Druck), 157 bis 160° (8 mm),  $[\alpha]_D +9^{\circ}31'$  (in Chloroformlösung). Mit Phosphorperoxyd oder Ameisensäure behandelt, spaltet es leicht Wasser ab unter Bildung von Cedren. Das Phenylurethan schmilzt bei 106 bis 107°<sup>1)</sup>.

**Cubebencampher**,  $C_{15}H_{26}O$ , soll sich aus Cubebenöl abscheiden, wenn dieses längere Zeit der Einwirkung von Luft ausgesetzt wird. Die Verbindung dreht links, schmilzt bei etwa 68 bis 70° und siedet bei 248° unter Wasserabspaltung. Diese Abspaltung erfolgt auch auf andere Weise überaus leicht.

**Ledumcampher**,  $C_{15}H_{26}O$ , wird aus dem Sumpfporschöl erhalten. Er bildet lange, farblose, nadelförmige Prismen vom Smp. 104° und dem Sdp. 281°. Die alkoholische Lösung ist schwach rechtsdrehend. Auf den Organismus wirkt die Verbindung als ein Nervengift. Die Überführung in das Sesquiterpen Leden geht mit großer Leichtigkeit vor sich.

**Patchoulialkohol (-campher)**,  $C_{15}H_{26}O$ , bildet einen geruchlosen Bestandteil des Patchouliöls, aus dem er in Kristallen vom Smp. 56° abgeschieden werden kann. Er ist stark linksdrehend,  $[\alpha]_D -97^{\circ}42'$  (in Chloroformlösung). Ebenso wie eine

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1906, 72; April 1910.

flüssige Verbindung aus dem gleichen Öle, die etwas schwächer dreht, spaltet er leicht Wasser ab unter Bildung von Patchoulen.

**Atractylol**,  $C_{15}H_{26}O$ , scheidet sich aus dem aus den Wurzeln von *Atractylis ovata* erhaltenen Öle aus. Smp.  $59^{\circ}$ ; Sdp.  $290$  bis  $292^{\circ}$  (760 mm),  $162^{\circ}$  (15 mm);  $n_D$ , 1,51029 bis 1,51101. Es ist optisch inaktiv, wodurch es sich von Patchoulialkohol unterscheidet; der Geruch soll an Maiblumen erinnern. Eine Lösung in Chloroform färbt sich mit einigen Tropfen Schwefelsäure rotbraun, später tritt Violettfärbung ein. Auch hier erfolgt leicht Wasserabspaltung unter Bildung von Atractylen.

**Guajol**,  $C_{15}H_{26}O$ . Dieser Sesquiterpenalkohol, ist im Öl des Holzes von *Bulnesia Sarmienti* und in dem „*Kajoe garoe*“<sup>1)</sup> genannten Holze enthalten. Seine Eigenschaften sind:

Smp.  $91^{\circ}$ , Sdp.  $288^{\circ}$ ,  $\alpha_{D20^{\circ}} - 29,8^{\circ}$ .

Die Verbindung aus dem *Kajoe garoe* besitzt etwas abweichende Eigenschaften. Die Wasserabspaltung erfolgt bei Guajol schwerer und führt zu blau gefärbtem Guajen.

Für Guajylmethyläther, durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Kaliumguajolat dargestellt, ermittelte Gandurin<sup>2)</sup> folgende Konstanten:

Sdp. 141 bis  $143^{\circ}$  (9 mm),  $d_{40}^{0^{\circ}}$  0,9513,  $d_{40}^{25^{\circ}}$  0,9332,  $[\alpha]_{D20^{\circ}} - 31,81^{\circ}$ ,  $n_{D18,5^{\circ}}$  1,48963.

**Maticocampher**,  $C_{15}H_{26}O$ , ist früher, aber in neuerer Zeit nicht mehr, aus dem Öl von Maticoblättern in dicken, hexagonalen, bei  $94^{\circ}$  schmelzenden Säulen erhalten worden.  $[\alpha]_D - 28,73^{\circ}$  in Chloroformlösung. Durch mehrstündiges Erhitzen mit 50-prozentiger Schwefelsäure erfolgt Wasserabspaltung.

**Sesquiterpenalkohol aus Eucalyptusöl.** Aus dem Öl von *Eucalyptus Globulus* wurde ein Sesquiterpenalkohol  $C_{15}H_{26}O$  mit nachstehenden Eigenschaften isoliert:

Smp.  $88,5^{\circ}$ , Sdp.  $283^{\circ}$  (755 mm),  $[\alpha]_D - 35^{\circ}29'$  (in Chloroformlösung).

Bei der Wasserabspaltung bildeten sich zwei voneinander verschiedene Sesquiterpene.

<sup>1)</sup> Eyken, Recueil des trav. chim. des P.-B. 25 (1906), 40, 44; Chem. Zentralbl. 1906, I. 841.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 4362.

Es ist zweifellos, daß Sesquiterpenalkohole in ätherischen Ölen sehr verbreitet sind. So ist z. B. aus Wacholderbeeröl ein Körper vom Smp. 165 bis 166°, aus Ylang-Ylangöl einer vom Smp. 138° und aus dem Öl von *Piper Lowong* ein bei 164° schmelzender isoliert worden, die jedenfalls Verbindungen dieser Gruppe sind. Von weiteren Ölen, bei denen die Untersuchungsergebnisse auch auf die Gegenwart von Sesquiterpenalkoholen schließen lassen, seien erwähnt: Atlascedernöl, Öl von *Cryptomeria japonica*, Vetiveröl, Paradieskörneröl, Paracotorindenöl, Öl von *Nectandra Caparrapi*, Maaliharzöl, Lorbeerblätteröl, Campheröl, Copaivabalsamöle, Pelargoniumöl, Neroliöl, Angosturarindenöl, Opopanaxharzöl, Cascarillöl, Öl von *Aralia nudicaulis*, Stinkasantöl, Baldrianöl, Spanisch Hopfenöl und Öl von *Blumea balsamifera*.

An dieser Stelle seien auch noch einige Bestandteile ätherischer Öle mit mehr als 15 Kohlenstoffatomen im Molekül erwähnt, nämlich das im Curcumaöl enthaltene

**Turmerol**,  $C_{19}H_{28}O$  (Sdp. 285 bis 290°;  $d_{17}^{\circ}$  0,9016;  $[\alpha]_D + 33,52^{\circ}$ ),

und ein aus dem Öle von *Erythroxylon monogynum* isolierter

**Alkohol**  $C_{20}H_{32}O$  (Smp. 117 bis 118°;  $[\alpha]_D + 32^{\circ}28'$  in Chloroformlösung). Dieser Alkohol läßt sich quantitativ verestern zu einem bei 72 bis 73° schmelzenden Acetat.

Die Sesquiterpenfraktionen gewisser ätherischer Öle sind blau gefärbt, worauf hier noch etwas näher eingegangen werden soll. Die blaue Farbe ist in den zwischen 275 und 300° übergehenden Anteilen am stärksten, sie kann sich aber auch durch die niedriger siedenden Fraktionen durchziehen. Die Färbung geht vom intensivsten Indigoblau bis zu grünlichen Tönen, manchmal kann, wie bei Kamillenöl, schon das Rohöl eine starke Blaufärbung besitzen. Auch gewisse, aus Harzen durch trockene Destillation erhaltene Öle weisen entsprechende Färbungen auf, sowie einige künstlich erhaltene Sesquiterpene (Guajen, Atractylen). Über die Ursache der Färbung ist nicht das Geringste bekannt, doch sprechen einige Umstände dafür, daß sie durch Bildung von Oxydationsprodukten hervorgerufen wird. Im folgenden sind die Öle, bei denen die Erscheinung beobachtet ist, aufgeführt: Öl von *Piper Lowong*, Öl aus den Beeren von

*Piper Cubeba*, canadisches Schlangenzwurzöl, Campheröl, Pichurimbohnenöl, Réunion-Geraniumöl, Guajakharzöl, Cedrelaholzöl, Damianablätteröl, Öl von *Aralia nudicaulis*, Bärwurzöl, Öl der schwarzen Pimpinellwurzel, japanisches Angelicawurzöl, Asa foetidaöl, Galbanumharzöl, Sumbulwurzöl, Opopanaxharzöl, Patchouliöl, Dilemblätteröl, Baldrianöl, Kessowurzöl, Kamillenöl, Wermutöl, Schafgarbenöl, Poleiöl, Römisch Kamillenöl, Öl von *Achillea coronopifolia*, *A. moschata* und Alantöl.

---

## Aldehyde.

### Aliphatische Aldehyde.

Wenn man von den in diesem Abschnitt an späterer Stelle aufgeführten aliphatischen Aldehyden Citral und Citronellal absieht, die in ätherischen Ölen ziemlich häufig vorkommen, so bildet diese Klasse von Aldehyden nur einen untergeordneten Bestandteil der ätherischen Öle. Trotzdem sind sie aber oft von großer Bedeutung, da der für einige Öle charakteristische Geruch durch die Gegenwart sehr geringer Mengen dieser Aldehyde verursacht wird. Infolge dieser Eigenschaft spielen sie auch, wie z. B. Nonyl- und Decylaldehyd, bei der Herstellung synthetischer Öle eine wichtige Rolle.

Die niederen Glieder, die sich jedenfalls erst während der Wasserdampfdestillation bilden, findet man, wie wir es auch schon bei den Alkoholen sahen, besonders in den Destillationswässern oder in den bei der Fraktionierung der Öle zuerst übergehenden Anteilen gelöst. Ihre Gegenwart verrät sich häufig schon durch einen stechenden Geruch. Isoliert werden sie am besten mit Hilfe von Bisulfit. Niedere Aldehyde sind z. B. enthalten im Ingweröl, Kessowurzöl, Sabadillsamenöl, Bärlauchöl, Schafgarbenöl, Öl von *Eucalyptus Globulus*. Im folgenden sind die einzelnen, bis jetzt in ätherischen Ölen nachgewiesenen Aldehyde kurz aufgeführt.

**Formaldehyd**, H·CHO, ist mit Sicherheit nur im Apopinöl nachgewiesen worden. Zum Nachweis dampft man die Flüssigkeit in der man Formaldehyd vermutet, mit Ammoniak auf dem

Wasserbade ein, wobei sich die charakteristischen Kristalle von Hexamethylentetramin bilden.

**Acetaldehyd**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ , ist ziemlich oft beobachtet worden, namentlich in Samenölen, besonders bei Verarbeitung größerer Ölmengen, so im Irisöl, Campheröl, Anisöl, Kümmelöl, Rosmarinöl (?) und Pfefferminzöl. Sein Nachweis kann durch die Farbreaktion<sup>1)</sup> mit Trimethylamin und Nitroprussidnatrium geschehen.

**Butyraldehyd**,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CHO}$ , siedet bei  $75^\circ$  und kommt möglicherweise im Öl von *Eucalyptus Globulus* und im Cajeputöl vor. Zum Nachweis kann man das p-Nitrophenylhydrazon<sup>2)</sup> vom Smp.  $91$  bis  $92^\circ$  benutzen.

**Isovaleraldehyd**,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CHO}$ , kann oft schon an seinem unangenehmen, zum Husten reizenden Geruch erkannt werden und dürfte im Cajeputöl, Niaouliöl, im Öl von *Eucalyptus rostrata*, *E. Globulus* sowie im Nelkenöl enthalten sein. Außerdem hat man Isovaleraldehyd gefunden im amerikanischen und französischen Pfefferminzöl, Kessoöl (?) und Lavendelöl (?). Charakterisiert werden kann er durch Oxydation zu Isovaleriansäure. Isovaleraldehyd siedet bei  $92^\circ$ . Das Thiosemicarbazon schmilzt bei  $52$  bis  $53^\circ$ <sup>3)</sup>.

**Capronaldehyd**,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CHO}$ , siedet bei  $128^\circ$  und ist jedenfalls im Öl von *Eucalyptus Globulus* enthalten, auch bedingt er wahrscheinlich in Gemeinschaft mit Butyr- und Valeraldehyd den unangenehmen, kratzenden Geruch mancher Eucalyptusöle<sup>4)</sup>.

**n-Octylaldehyd**,  $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{CHO}$ , ist vielleicht im Citronenöl enthalten. Er besitzt einen kräftigen, an Önanthol erinnernden Geruch. Schimmel & Co.<sup>5)</sup> stellten an einem aus Octylalkohol dargestellten, durch die Bisulfitverbindung gereinigten Präparat folgende Eigenschaften fest:

Sdp.  $60$  bis  $63^\circ$  (10 mm),  $d_{15^\circ}$  0,827.

<sup>1)</sup> Rimini, Annali Farmacoterapia e Ch. 1898, 249; Chem. Zentralbl. 1898, II. 277.

<sup>2)</sup> Dakin, Journ. of Biol. Chem. 4 (1908), 235; Chem. Zentralbl. 1908, I. 1259.

<sup>3)</sup> Neuberg u. Neimann, Berl. Berichte 35 (1902), 2052.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1888, 18.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 25.

Die Octyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure bildet feine, weiße, bei 234° schmelzende Kristalle. Mit Jodphosphonium verbindet sich Octylaldehyd zu einer bei 115,5° schmelzenden Verbindung.

Semmler<sup>1)</sup> macht über den Aldehyd folgende Angaben:

Sdp. 60 bis 61° (9 mm),  $d_{20^\circ}$  0,8211,  $n_D$  1,41955, Smp. des Oxims 60°, Smp. des Semicarbazons 101°.

**n-Nonylaldehyd**,  $C_9H_{17}\cdot CHO$ , ist ein Bestandteil des Iriswurzöl, Ceylon-Zimtöls, des deutschen Rosenöls, Mandarinenöls und wahrscheinlich auch des Citronenöls. Die Konstanten eines aus Rosenöl abgeschiedenen Aldehyds sind:

Sdp. 80 bis 82° (13 mm),  $d_{15^\circ}$  0,8277,  $n_{D16^\circ}$  1,42452<sup>2)</sup>.

Bei der Oxydation liefert er Pelargonsäure vom Sdp. 252 bis 253°. Charakterisiert ist der Aldehyd durch sein bei 69° schmelzendes Oxim und das Semicarbazon vom Smp. 100°.

**n-Decylaldehyd**,  $C_{10}H_{19}\cdot CHO$ , kommt im Lemongrasöl, Iriswurzöl, süßen Pomeranzenöl, Mandarinenöl, Neroliöl, Cassieblütenöl und Corianderöl vor. Außerdem ist seine Anwesenheit im Edeltannennadelöl wahrscheinlich gemacht. Als Konstanten eines aus süßem Pomeranzenöl isolierten Decylaldehyds werden von Stephan<sup>3)</sup> angegeben:

Sdp. 207 bis 209° (755 mm) unter geringer Zersetzung, 93 bis 94° (12 mm),  $d_{15^\circ}$  0,828,  $n_{D15^\circ}$  1,42977.

Decylaldehyd aus Lemongrasöl zeigte:

Sdp. 80 bis 81° (6,5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,8361<sup>4)</sup>.

Charakteristische Derivate sind die durch Kondensation mit  $\beta$ -Naphthylamin und Brenztraubensäure entstehende Naphthocinchoninsäure vom Smp. 237°, das Oxim, Smp. 69°, das Semicarbazon, Smp. 102°, und die sich durch Oxydation bildende n-Caprinsäure, Smp. 30 bis 31°, Sdp. 267 bis 269° (753 mm).

**Laurinaldehyd**,  $C_{11}H_{23}\cdot CHO$ , ist im Edeltannennadelöl und vielleicht im Rautenöl enthalten. Bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 1161.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 56.

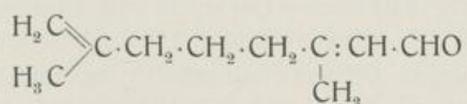
<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 525.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 43.

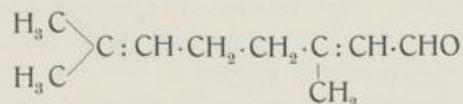
ist er fest; er oxydiert sich schon an der Luft zu der bei 43° schmelzenden Laurinsäure. Das Semicarbazon schmilzt bei 101,5 bis 102,5°.

Ungleich wichtiger als die erwähnten Aldehyde sind die aliphatischen Terpenaldehyde Citral,  $C_{10}H_{16}O$ , und Citronellal,  $C_{10}H_{18}O$ , die auch wegen ihrer Beziehungen zu anderen, namentlich alkoholischen Bestandteilen der ätherischen Öle bemerkenswert sind, sowie eine Anzahl aromatischer Aldehyde, von denen namentlich Benzaldehyd und Zimtaldehyd zum Teil in recht beträchtlichen Mengen vorkommen.

#### Citral.



oder



Citral<sup>1)</sup> ist der einzige der Formel  $C_{10}H_{16}O$  entsprechende aliphatische Aldehyd, der bisher aus ätherischen Ölen isoliert worden ist; wegen seiner nahen Beziehungen zum Geraniol, dessen erstes Oxydationsprodukt er bildet, wird er auch wohl Geranial genannt. Er kommt ziemlich häufig in der Natur vor. Er ist zuerst von J. Bertram<sup>2)</sup> im Öle der *Backhousia citriodora* aufgefunden, und da er sich mit dem citronenartig riechenden Bestandteile des Citronenöles als identisch erwies, Citral genannt worden. In größerer Menge ist er, außer in dem eben genannten Backhousiaöl, im Lemongrasöl enthalten und kommt ferner vor im Java-Citronellöl, Ingweröl, Kobuschiöl, Sassafrasblätteröl, japanischen Zimtöl, Frucht-, Rinden- und Blätteröl von *Tetranthera citrata*, deutschen Rosenöl, Öl aus den Blättern und Zweigen des süßen Orangen- und Citronenbaumes, Cedroöl, westindischen Limettöl, Mandarinenöl, Pomeranzenöl (?), japanischen Pfefferöl,

<sup>1)</sup> Über die Geschichte des Citrals siehe Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3278.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1888, 17.

Mayöl, Bayöl, Pimentöl, Öl von *Eucalyptus patentinervis*, *E. Stai-geriana*, *E. vitrea* (?), *Leptospermum Liversidgei*, Verbenaöl, Öl von *Monarda citriodora* und Melissenöl. In diesen Ölen kommt Citral in zwei voneinander verschiedenen Formen vor, die als Citral a und Citral b unterschieden werden und jedenfalls stereoisomer sind<sup>1)</sup>. Das Citral a bildet fast immer die überwiegende Menge, so daß es hauptsächlich in Frage kommt.

Aus allen genannten Ölen läßt es sich mit Hilfe der kristallisierten Bisulfitdoppelverbindung (s. später) isolieren, die, nach vorangegangener Reinigung durch Waschen mit Alkohol und Äther, beim Zersetzen mit Alkalicarbonat Citral in reinem Zustande liefert.

Künstlich wird Citral, in einer Ausbeute von 30 bis 40 Prozent, bei der Oxydation des Geraniols mit Chromsäuregemisch erhalten<sup>2)</sup>; auch der tertiäre Alkohol Linalool liefert (ebenso wie Nerol) das gleiche Oxydationsprodukt, da durch das saure Oxydationsmittel zunächst eine Umlagerung des Linalools in Geraniol stattfindet. Auf rein synthetischem Wege ist Citral durch Destillation des Calciumsalzes der Geraniumsäure mit Calciumformiat gewonnen worden<sup>3)</sup>.

Citral ist ein dünnflüssiges, schwach gelblich gefärbtes, optisch inaktives Öl von durchdringendem Citronengeruch, das unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt bei 228 bis 229° siedet. Seine Eigenschaften werden von Tiemann und Semmler<sup>4)</sup> wie folgt angegeben:

Sdp. 110 bis 112° (12 mm), 117 bis 119° (20 mm), 120 bis 122° (23 mm),  $d_{15}^{\circ}$  0,8972,  $n_D$  1,4931,  $d_{20}^{\circ}$  0,8844,  $n_D$  1,48611.

Außerdem wurde von Tiemann<sup>5)</sup> bestimmt:

Für Citral a: Sdp. 118 bis 119° (20 mm),  $d_{20}^{\circ}$  0,8898,  $n_D$  1,4891,

Für Citral b: Sdp. 117 bis 118° (20 mm),  $d_{20}^{\circ}$  0,8888,  $n_D$  1,49001.

Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. haben für den durch die Bisulfitverbindung oder die Hydrosulfonsäureverbindung sorgfältigst gereinigten Aldehyd die folgenden Werte ergeben:

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 33 (1900), 877.

<sup>2)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3311.

<sup>3)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 827.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 2709.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 117, 120; 33 (1900), 880.

Für Citral aus Lemongrasöl:

Sdp. 110 bis 111° (12 mm),  $d_{15^\circ}$  0,893,  $n_{D17^\circ}$  1,49015<sup>1)</sup>.

Für Citral aus Citronenöl:

Sdp. 92 bis 93° (5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,8926,  $n_{D20^\circ}$  1,48853.

Für Citral aus dem Öl der Früchte von *Tetranthera citrata*:

$d_{15^\circ}$  0,8941,  $n_{D20^\circ}$  1,48767.

An Handelspräparaten eigener Fabrikation stellten Schimmel & Co. fest:

$d_{15^\circ}$  0,892 bis 0,895,  $n_{D20^\circ}$  1,488 bis 1,489, löslich in etwa 7 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Als diolefinischer Aldehyd nimmt Citral 2 Moleküle Brom auf, liefert damit aber keine feste Verbindung. Gegen Säuren und saure Agentien ist es sehr empfindlich und wird dadurch weitgehend verändert; es läßt sich z. B., ebenso wie viele seiner Derivate, leicht in cyclische Verbindungen überführen. Verdünnte Schwefelsäure und Kaliumbisulfat wirken sehr energisch unter Wasserabspaltung und Bildung von Cymol ein<sup>2)</sup>. Auch Alkalien greifen das Citral an; beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung wird es in Acetaldehyd und Methylheptenon,  $C_8H_{14}O$ , gespalten<sup>3)</sup>. Dasselbe Keton (s. auch unter „Ketone“) tritt als Begleiter des Citrals, z. B. im Lemongrasöl, auf und bildet sich auch aus ihm bei der Oxydation.

Citral zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds; so geht es durch Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in Geraniol über<sup>4)</sup> und liefert Reaktionsprodukte mit den bekannten Aldehydreagentien. Ein eigenartiges Verhalten zeigt es gegen Natriumbisulfatlösung<sup>5)</sup>. Enthält die Lösung nicht zu große Mengen freier schwefliger Säure, so scheidet sich beim Schütteln mit ihr bei niedriger Temperatur die schwer lösliche, normale kristallisierte Doppelverbindung  $C_9H_{15} \cdot CH(OH)SO_3Na$  ab, die durch Natriumcarbonat oder Natronlauge nicht quantitativ gespalten werden kann. Läßt man die kristallisierte Verbindung in

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 72.

<sup>2)</sup> Semmler, Berl. Berichte 24 (1891), 204.

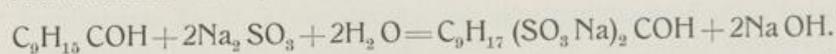
<sup>3)</sup> Verley, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 175; Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 107.

<sup>4)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 828.

<sup>5)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2708; Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3310.

gelinder Wärme mit überschüssiger Bisulfitlösung stehen, so löst sie sich unter Bildung eines „labilen“ Dihydrodisulfonsäurederivats des Citrals,  $C_9H_{17} \cdot (SO_3Na)_2 \cdot CHO$ , das nicht mehr durch Alkalicarbonat, wohl aber durch kaustisches Alkali, Citral regeneriert. Steigt die Temperatur bei der Lösung der kristallisierten Verbindung zu hoch, so läßt sich auch durch kaustisches Alkali kein Citral mehr aus der Flüssigkeit abscheiden, es hat sich dann das Natriumsalz eines „stabilen“ nicht spaltbaren Dihydrodisulfonsäurederivats gebildet; dieses entsteht unter Abspaltung von Citral ebenfalls, wenn die normale Bisulfitverbindung in Wasser verteilt und längere Zeit mit Wasserdampf behandelt wird, bis sie in Lösung gegangen ist. Wird die Lösung des spaltbaren citraldihydrodisulfonsauren Natriums mit Citral geschüttelt, so nimmt sie dieses auf und geht in das durch Alkalien leicht zerlegbare citralhydromonosulfonsaure Natrium,  $C_9H_{16} (SO_3Na) \cdot CHO$ , über.

Das erwähnte „labile“ dihydrodisulfonsaure Natriumsalz des Citrals entsteht auch, wenn man eine wäßrige Lösung von Natriumsulfit mit Citral schüttelt:



Da das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd das Citral aus der eben gebildeten Verbindung wieder abscheiden würde, so muß man das entstandene Alkalihydrat durch verdünnte Essigsäure, Schwefelsäure oder ein saures Salz, wie Natriumbisulfit oder Natriumbicarbonat binden. Man verfährt nach Tiemann<sup>2)</sup> zweckmäßig folgendermaßen: Eine durch wenig Phenolphthalein rot gefärbte Auflösung von 350 g Natriumsulfit,  $Na_2SO_3 + 7H_2O$ , in 1 l Wasser wird mit 100 g reinem Citral geschüttelt, indem man die eintretende stark alkalische Reaktion immer von neuem durch allmählich hinzugefügte, titrierte, etwa 20-prozentige Schwefelsäure aufhebt. Man beobachtet die Vorsicht, die Lösung immer hellrot färbt, d. h. schwach alkalisch zu lassen, da sich sonst die in saurer Lösung ausschließlich entstehende, schwer lösliche, normale Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals vorübergehend abscheidet.

<sup>1)</sup> Wallach, Berl. Berichte 28 (1895), 1957; Tiemann u. Semmler, ibidem 2133; Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 821, 2315

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 3317.

Die Verbindungen des Citrals mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Ammoniak sind sämtlich flüssig und daher zur Charakterisierung des Citrals nicht zu verwenden; das Oxim geht durch Wasserabspaltung mit Acetanhydrid in das Nitril der Geraniumsäure über. Durch Einwirkung von Semicarbazid entstehen mehrere gut kristallisierende Semicarbazone<sup>1)</sup>, die sich unter bestimmten Bedingungen<sup>1)</sup> in Verbindungen von gleichbleibendem Schmelzpunkt, 164° und 171°, zerlegen lassen und daher zur Identifizierung des Citrals zu benutzen sind (s. später).

Durch Oxydation mit gelinden Oxydationsmitteln, z. B. Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung, bildet sich die ähnlich wie höhere Fettsäuren riechende, flüssige Geraniumsäure  $C_{10}H_{16}O_2$ <sup>2)</sup>. Bei energischer Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Methylheptenon, das bei weitergehender Oxydation mit Kaliumpermanganat und Chromsäuregemisch in Aceton und Lävulin säure zerfällt<sup>3)</sup>. Auf Grund dieses Ergebnisses hat man dem Citral die dem Geraniol entsprechende, obenstehende Formel gegeben, die mit seinen Reaktionen gut im Einklange steht.

Erwähnenswert ist, daß Citral durch Kondensation mit Aceton ein Keton  $C_{13}H_{20}O$ , Pseudojonon, liefert, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in eine dem Ion des Irisöles isomere Verbindung, Jonon, übergeht (s. unter Jonon).

Da Citral einen durchdringenden Geruch besitzt, so wird man meist schon durch diesen auf seine Anwesenheit in ätherischen Ölen hingewiesen werden; zum genauen Nachweis sucht man den Aldehyd durch seine feste Bisulfitverbindung abzuscheiden und das aus dieser regenerierte Citral durch Kondensation mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin in die von Doebner<sup>4)</sup> entdeckte  $\alpha$ -Citryl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure zu verwandeln. Zur Überführung in diese Verbindung hat der Genannte folgende Vorschrift gegeben: 20 g Brenztraubensäure und 20 g Citral (oder des betreffenden Öles) werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Lösung 20 g  $\beta$ -Naphthylamin, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben und die Mischung etwa 3 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3331.

<sup>2)</sup> Semmler, Berl. Berichte 23 (1890), 3556; 24 (1891), 203.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2718.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 27 (1894), 354, 2026.

wird die in kristallinischem Zustande abgeschiedene Citrylnaphthocinchoninsäure abfiltriert und durch Waschen mit Äther gereinigt; ist die Säure zu stark verunreinigt, so löst man sie in Ammoniak und scheidet sie aus der filtrierten Lösung durch Neutralisieren mit Essigsäure ab. Der so erhaltene reine Körper kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen; sein Schmelzpunkt ist von Doebner<sup>1)</sup> zu 197° angegeben worden, er liegt jedoch etwas höher und wird leicht bei 200° oder wenig darüber gefunden.

Zu beachten ist bei der Darstellung der Naphthocinchoninsäure, daß bei geringem Gehalte an Aldehyd, also Citral, die durch Zersetzung eines Teiles der angewandten Brenztraubensäure verursachte Bildung von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure stattfindet; diese schmilzt erst bei 310° und ist in Alkohol schwerer löslich als die Citrylnaphthocinchoninsäure, sie bleibt also beim Auskochen der rohen Naphthocinchoninsäure im Rückstande.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß, wenn neben Citral andere Aldehyde zugegen sind, sich gleichzeitig auch die von diesen abstammenden Naphthocinchoninsäuren bilden; so hat Doebner in Fraktionen des Citronenöles neben der Citryl- auch die Citronellyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure (Smp. 225°) gefunden.

Wie schon oben erwähnt, setzt sich das in der Natur vorkommende Citral aus zwei, jedenfalls stereoisomeren Formen zusammen, die von Tiemann Citral a und Citral b genannt wurden. Ersterem entspricht das bei 164° schmelzende Semicarbazon, zu dessen Darstellung man folgendermaßen verfährt:

Zu einer Auflösung von 5 Teilen Citral (oder der zu prüfenden Fraktion) in 30 Teilen Eisessig setzt man eine Lösung von 4 Teilen Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser; nach kurzer Zeit scheiden sich erhebliche Mengen eines Semicarbazons in Nadeln aus, das nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol scharf bei 164° schmilzt. Aus der von diesem Semicarbazon abfiltrierten Mutterlauge läßt sich die bei 171° schmelzende Verbindung des Citrals b gewinnen<sup>2)</sup>. Gemische der beiden Semicarbazone zeigen Schmelzpunkte, die zwischen 130 bis 171° liegen. Als weitere Derivate sind zu nennen das

<sup>1)</sup> Loc. cit.; Berl. Berichte 31 (1898), 1891; vgl. ibidem 3197, 3327.

<sup>2)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3331; 32 (1899), 115; 33 (1900), 877.

bei 107 bis 108° schmelzende Thiosemicarbazon und das bei 190 bis 191° schmelzende Semioxamazon.

Ein gut kristallisierendes, zum Nachweis geeignetes Derivat des Citrals ist die durch Kondensation mit Cyanessigsäure entstehende Citrylidencyanessigsäure,  $C_9H_{15} \cdot CH : C(CN) \cdot COOH$  vom Smp. 122°. Um sie darzustellen, setzt man einer Auflösung von einem Molekül Cyanessigsäure in etwa dem dreifachen Gewicht Wasser zwei Moleküle Natriumhydroxyd (als 30-prozentige Natronlauge) und ein Molekül Citral zu; beim Schütteln löst sich dieses, wenn es rein ist, völlig auf. Aus der klaren oder durch Ausschütteln mit Äther gereinigten Lösung scheiden Säuren die Citrylidencyanessigsäure kristallinisch oder als bald erstarrendes Öl aus; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin ist sie in derben, gelben Kristallen zu erhalten<sup>1)</sup>.

Da sich das Citral b mit Cyanessigsäure langsamer kondensiert als Citral a, so kann dies Verhalten zu einer Trennung der beiden Modifikationen benutzt werden. Die Citrylidencyanessigsäure a schmilzt bei 122°, die b-Form bei 94 bis 95°<sup>2)</sup>.

Ein gleichfalls festes Kondensationsprodukt bildet Citral mit Acetylaceton; man erhält es, wenn man 15,2 g Citral mit 20 g Acetylaceton bei Zimmertemperatur durch 10 Tropfen Piperidin kondensiert. Nach dreitägigem Stehen erstarrt das Ganze zu einem festen Kristallbrei, aus dem durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol, Äther und Ligroin das Citrylidenbisacetylaceton in hellgelben Warzen vom Smp. 46 bis 48° erhalten wird<sup>3)</sup>.

Tiemann<sup>4)</sup> hat empfohlen, den Nachweis des Citrals in der Weise zu führen, daß man es durch Kondensation mit Aceton in Pseudojonon überführt und dieses durch sein Semicarbazon identifiziert; dies Verfahren ist jedoch umständlicher als die Darstellung der Citrylnaphthocinchoninsäure, so daß man dieser Methode des Nachweises wohl stets den Vorzug geben wird.

Eine Trennungsmethode für Citral, Citronellal und Methylheptenon ist unter letzteren beiden Verbindungen erwähnt.

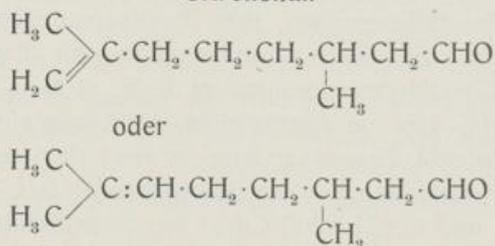
<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3329.

<sup>2)</sup> Tiemann, ibidem 33 (1900), 880.

<sup>3)</sup> K. Wedemeyer, Über Kondensationen mittelst aromatischer Basen usw. Inaug. Dissert., Heidelberg 1897, S. 24.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 822.

## Citronellal.



Der zweite sich in ätherischen Ölen findende aliphatische Terpenaldehyd mit zehn Kohlenstoffatomen ist das Citronellal,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , das gelegentlich als Begleiter des Citrals auftritt und dessen Dihydroderivat ist. Zum Unterschiede von Citral ist Citronellal optisch aktiv, aber mit einer einzigen Ausnahme nur in der rechtsdrehenden Modifikation gefunden worden; es ist wahrscheinlich, daß Citronellal mit geringem Drehungsvermögen ein Gemisch beider optisch aktiven Modifikationen ist.

d-Citronellal ist gefunden worden im Citronellöl, Öl von *Barosma pulchellum*, *Eucalyptus maculata* var. *citriodora*, *E. dealbata* und Melissenöl; l-Citronellal im „Java lemon olie“. Außerdem ist Citronellal noch mit Sicherheit im Rindenöl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata* nachgewiesen worden, doch fehlen hier Beobachtungen über die Drehungsrichtung. Ob es im Citronenöl und im Mandarinenöl enthalten ist, ist noch zweifelhaft.

Die Isolierung dieses Aldehyds aus den citronellalreichen Ölen (Citronellöl, Öl von *Eucalyptus maculata*) bietet keine Schwierigkeiten, da Citronellal leicht in Form seiner kristallisierten Bisulfitverbindung abzuscheiden ist. Da Citronellal sowohl gegen Säuren, als auch gegen Alkalien sehr empfindlich ist, so wendet man zur Zersetzung der Bisulfitverbindung Alkali-carbonat an. Künstlich ist Citronellal durch Oxydation des primären Alkohols Citronellol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  zu erhalten, doch ist die Ausbeute in diesem Falle noch geringer als bei der Überführung des Geraniols in Citral; auf diese Weise wird aus l-Citronellol des Rosenöles die von Bouveault Rhodinal genannte, linksdrehende Modifikation des Aldehyds gewonnen.

Bei der Aufspaltung des Menthonoxims zu aliphatischen Verbindungen ist Wallach auch zu einem, von ihm als „Mentho-

citronellal“ bezeichneten Aldehyd  $C_{10}H_{18}O$  gelangt, der große Ähnlichkeit mit dem natürlich vorkommenden Citronellal besitzt, aber nicht mit ihm identisch ist<sup>1)</sup>.

Citronellal siedet nach Tiemann und Schmidt<sup>2)</sup> unter Atmosphärendruck bei 205 bis 208°, unter 25 mm Druck bei 103 bis 105°;  $d_{17,5^\circ}$  0,8538;  $n_D$  1,4481; Mol.-Refr. 48,29, ber. für  $C_{10}H_{18}O$   $\bar{r}$  47,92.

Für ein aus der umkristallisierten Natriumbisulfitdoppelverbindung regeneriertes Citronellal gibt Tiemann<sup>3)</sup> folgende Werte an:

Sdp. 203 bis 204°, 89 bis 91° (14 mm),  $d_{17,5^\circ}$  0,8554,  $n_D$  1,4461, Mol.-Refr. 48,00.

Das optische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  wurde von Kremers<sup>4)</sup> zu +8,18° gefunden, doch ist später für ein durch die Bisulfitverbindung gereinigtes Präparat  $[\alpha]_D + 12^\circ 30'$  bestimmt worden<sup>5)</sup>.

An technischen Präparaten eigener Darstellung wurde im Laboratorium von Schimmel & Co. beobachtet:

Sdp. 205 bis 208° (gew. Druck), 72 bis 73° (4,5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,855 bis 0,860,  $\alpha_D + 10$  bis +11°,  $n_{D20^\circ}$  1,444 bis 1,449, löslich in 5 bis 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Ein aus „Java lemon olie“ abgeschiedenes Citronellal hatte folgende Eigenschaften:

Sdp. 205 bis 208°,  $d_{15^\circ}$  0,8567,  $\alpha_D - 3^\circ$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,44791<sup>6)</sup>.

Citronellal ist ein einfach ungesättigter Aldehyd, der bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer, durch Zusatz von Essigsäure stets schwach sauer zu erhaltender Lösung wieder in den primären Alkohol Citronellol,  $C_{10}H_{20}O$ , übergeht<sup>7)</sup>. Wie Citral, so ist auch Citronellal sehr empfindlich gegen Alkalien und auch Säuren; während aber Citral bei der Behandlung mit Alkali in Acetaldehyd und Methylheptenon gespalten wird, ver-

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 278 (1894), 317; 296 (1897), 131.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 905.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 818.

<sup>4)</sup> Americ. chem. Journ. 14 (1892), 203.

<sup>5)</sup> Tiemann u. Schmidt, loc. cit.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 21.

<sup>7)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 906.

harzt Citronellal. In Berührung mit Säuren bildet sich aus Citral unter Wasserabspaltung der Kohlenwasserstoff Cymol; Citronellal geht dagegen in eine sauerstoffhaltige Verbindung der gleichen Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$ , Isopulegol<sup>1)</sup> (vgl. S. 403), über, die mit dem durch Reduktion aus Pulegon entstehenden Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Pulegol, isomer ist und durch Oxydation ein in natürliches Pulegon umwandelbares Keton  $C_{10}H_{16}O$ , Isopulegon, liefert, dessen Semicarbazone nach Harries und Roeder<sup>2)</sup> bei 173 ( $\alpha$ -Modifikation) und 183° ( $\beta$ -Modifikation) schmelzen. Dieser Ringschluß des Citronellals zu Isopulegol erfolgt überaus leicht, so daß das käufliche Citronellal, wenigstens wenn es durch die Bisulfitverbindung gereinigt wurde, stets Isopulegol enthält<sup>3)</sup>. Die Überführung in Isopulegol kann auch zur quantitativen Bestimmung von Citronellal benutzt werden. Vgl. hierüber im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Gegen Natriumbisulfit verhält sich Citronellal ähnlich wie Citral; außer der kristallisierten normalen Doppelverbindung mit einem Molekül  $NaHSO_3$ , in der das Bisulfit sich an die Aldehydgruppe angelagert hat, liefert es auch Hydrosulfonsäurederivate mit einem oder zwei Molekülen  $NaHSO_3$ , in denen eine Anlagerung an die Doppelbindung, im letzten Falle auch an die Aldehydgruppe stattgefunden hat<sup>4)</sup>. Nur aus der erstgenannten Verbindung läßt sich Citronellal wiedergewinnen, während es aus den Hydrosulfonsäurederivaten weder durch Soda noch durch Alkalihydrat regeneriert werden kann. Mit neutralem Sulfit reagiert Citronellal ebenfalls unter Bildung eines nicht zerlegbaren Hydrosulfonsäurederivats, die Reaktion tritt aber nur ein, wenn man von Anfang an einen starken Kohlensäurestrom in das Gemisch einleitet oder allmählich eine andere Säure in genügender Menge hinzufügt. Dieses Verhalten des Citronellals kann zu seiner Trennung von Citral benutzt werden, das auch mit neutralem Sulfit ohne weiteres in Reaktion tritt; nur muß man Sorge tragen, daß das bei der Umsetzung frei werdende Natriumhydrat in dem Maße, wie es sich bildet, neutralisiert wird.

<sup>1)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 913; 30 (1897), 22.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 3367.

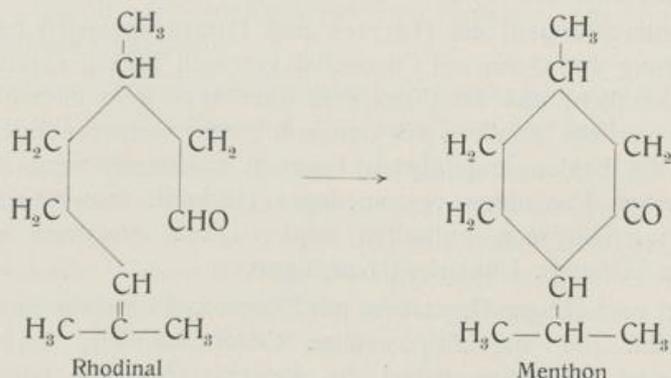
<sup>3)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 825; Labbé, Bull. Soc. chim. III. 21 (1899), 1023.

<sup>4)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 3305.

Eine weitere Trennungsmethode gründet sich darauf, daß Citronellal nur mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während Citral dies auch mit einer verdünnten Lösung tut<sup>1)</sup>.

Da Methylheptenon auch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat nicht reagiert, so ist damit gleichzeitig ein Weg zur Befreiung des Citronellals von etwa beigemengtem Methylheptenon gegeben<sup>2)</sup>.

Ebenso wie beim Citronellol sind auch beim Citronellal die Meinungen darüber geteilt, ob in den Citronellalen verschiedener Herkunft völlig identische oder aber nur isomere Produkte vorliegen. Während u. a. Tiemann und Schmidt sowie Schimmel & Co. ersteres annehmen, treten Barbier und Bouveault<sup>3)</sup> für letztere Auffassung ein. Sie behaupten, daß das Citronellal aus Citronellöl eine andere Konstitution (die erste Formel, S. 432) hat als das durch Oxydation von Rosenöl-Citronellol dargestellte (die zweite Formel), und geben letzterer Verbindung den besonderen Namen „Rhodinal“. Sie begründen ihre Auffassung damit, daß Rhodinal durch Umlagerung in Menthon übergeht,

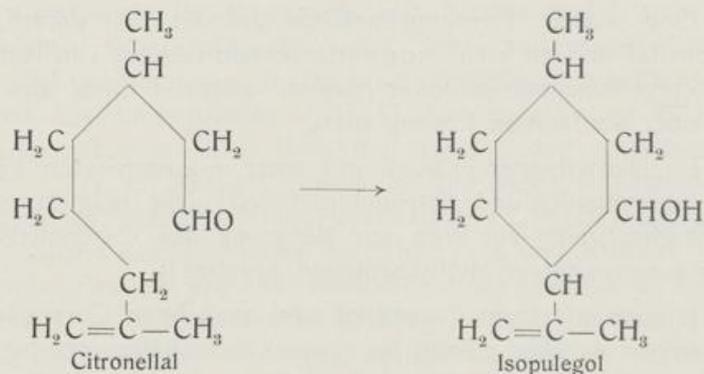


während sich Citronellal in Isopulegol umlagert.

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 815.

<sup>2)</sup> Ibidem 834.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 122 (1896), 737; Bouveault u. Gourmand, ibidem 138 (1904), 1699; Bouveault, Bull. Soc. chim. III. 23 (1900), 458.



Den Übergang des Rhodinals in Menthon halten Tiemann und Schmidt<sup>1)</sup> für nicht erwiesen. Nach ihren Untersuchungen ist das von Barbier und Bouveault beschriebene Rhodinalsemicarbazon ein Gemenge von racemischem Citronellal- mit wenig Isopulegonsemicarbazon, während das vermeintliche Menthonsemicarbazon die racemische Isopulegonverbindung ist; bei der Spaltung mit Salzsäure wird das dem Menthon ähnlich riechende Isopulegon in Freiheit gesetzt, worauf nach den genannten Autoren die irrtümliche Auffassung der französischen Gelehrten zurückzuführen sein soll.

Beobachtungen, die Harries und Himmelmann<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von Ozon auf Citronellal gemacht haben, machen es wahrscheinlich, daß im Citronellal überhaupt kein einheitlicher Körper vorliegt, sondern ein Gemisch zweier isomerer Aldehyde, denen die beiden angeführten Formeln zukommen und die in technischen Produkten verschiedener Herkunft in wechselnden Mengenverhältnissen enthalten sind. Diese Annahme würde manche bisherige Unklarheit beseitigen.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Silberoxyd entsteht aus dem Citronellal die zugehörige, ölige Citronellsäure<sup>3)</sup>,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Energische Oxydation liefert die gleichen Produkte wie beim Citronellol, also Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure<sup>4)</sup>. Mit Hydroxylamin bildet Citronellal ein flüssiges Oxim, das durch Wasser-

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 30 (1897), 38.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 2187.

<sup>3)</sup> Semmler, Berl. Berichte 24 (1891), 208; 26 (1893), 2256.

<sup>4)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 908.

entziehung in das Nitril der Citronellsäure übergeht<sup>1)</sup>); auch das Phenylhydrazon ist ölig. Das mit Semicarbazid entstehende Semicarbazon ist, soweit die bisherigen Beobachtungen zeigen, einheitlich und eignet sich gut zur Identifizierung des Citronellals; es scheidet sich quantitativ ab, wenn eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat geschüttelt wird. Die rohe Verbindung wird durch Umkristallisieren aus Chloroform und Ligroin in weißen, bei 82,5° schmelzenden Blättchen erhalten<sup>2)</sup>. Die racemische Form schmilzt bei 96°, das Thiosemicarbazon bei 54 bis 55°.

Wie Citral, so liefert auch Citronellal mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin eine Naphthocinchoninsäure<sup>3)</sup>, die zum Nachweis zu benutzen ist; dargestellt wird sie in gleicher Weise, wie für die Verbindung des Citrals angegeben ist. Die rohe  $\alpha$ -Citronellyl- $\beta$ -naphthocinchoninsäure wird aus salzsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert, das erhaltene Chlorhydrat in Ammoniak gelöst und das Ammonsalz durch Essigsäure zerlegt; die so gereinigte Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 225°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das Citronellyl- $\beta$ -naphthochinolin über, eine aus verdünntem Alkohol oder Ligroin in seideglänzenden Nadeln vom Smp. 53° kristallisierende Base.

Schneller als durch die Naphthocinchoninsäure kann Citronellal durch das Semicarbazon (s. o.) identifiziert werden.

Durch Kondensation von Citronellal mit Aceton entsteht Citronellylidenaceton, das ein bei 167° schmelzendes Semicarbazid-Semicarbazon liefert<sup>4)</sup>. Die wie unter Citral angegeben dargestellte Citronellylidencyanessigsäure<sup>5)</sup> schmilzt bei 137 bis 138° und liefert ein charakteristisches, schwer lösliches Natriumsalz, das auch zur Trennung von Citral benutzt werden kann.

<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2255.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 30 (1897), 34; Tiemann, ibid. 31 (1898), 3307.

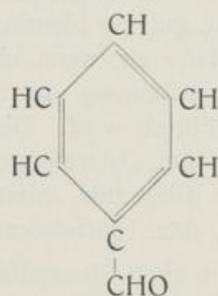
<sup>3)</sup> Doebner, Berl. Berichte 27 (1894), 2025.

<sup>4)</sup> Rupe u. Lotz, Berl. Berichte 36 (1903), 2796; Rupe u. Schlochoff, ibidem 4377.

<sup>5)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 32 (1899), 824.

## Cyclische (aromatische) Aldehyde.

## Benzaldehyd.



Benzaldehyd ist ein öfter vorkommender Bestandteil ätherischer Öle. Er verdankt seine Existenz der Spaltung gewisser in den betreffenden Pflanzenteilen enthaltener Glucoside, die in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerfallen. Solche Glucoside sind Amygdalin, Laurocerasin, Prulaurasin und Sambunigrin.

Das Bittermandelöl besteht fast ganz, Wildkirschenrindenöl und Kirschlorbeeröl größtenteils aus Benzaldehyd; außerdem ist dessen Vorkommen festgestellt worden im Ceylon-Zimtöl, Zimtblätteröl, Indigoferaöl, römischen und französischen Cassieblütenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Patchouliöl u. a. Fast immer ist neben Benzaldehyd auch Blausäure vorhanden (vgl. bei Blausäure, wo sich eine Zusammenstellung aller bei der Destillation Benzaldehyd und Blausäure liefernden Pflanzen befindet).

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Benzaldehyds dient das im Steinkohlenteer enthaltene Toluol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . Man führt es entweder in Benzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , oder in Benzalchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ , und diese Verbindungen dann weiter in Benzaldehyd über.

Benzaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit und hat den charakteristischen Geruch von zerkleinerten, angefeuchteten bittern Mandeln. Im Gegensatz zu dem blausäurehaltigen Bittermandelöl ist er verhältnismäßig unschädlich<sup>1)</sup>. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er leicht löslich und wird sogar

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1893, 27.

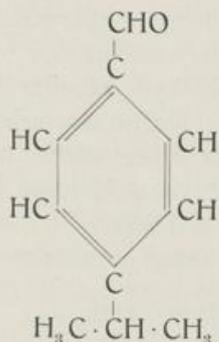
von Wasser im Verhältnis von etwa 1:200 aufgenommen. Sein Siedepunkt wird zu 179° angegeben. Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. sind seine Konstanten:

Sdp. 177,3° (733 mm), 45° (5 mm),  $d_{15}^{\circ}$  1,050 bis 1,055,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,544 bis 1,546, löslich in 8 Vol. 50-, 2,5 bis 3 Vol. 60- und 1 bis 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Von den zahlreichen Derivaten, die besonders durch Ausführung von Aldehyd- und Kondensationsreaktionen dargestellt worden sind, kommen für die Identifizierung hauptsächlich in Betracht: die Bisulfitverbindung, das bei 214° schmelzende Semicarbazon und das bei 156° schmelzende Phenylhydrazon. Schon durch den Sauerstoff der Luft wird Benzaldehyd rasch zu Benzoesäure oxydiert, die, z. B. beim Aufbewahren des Aldehyds in nicht gänzlich gefüllten Flaschen, oft auskristallisiert. Ein Zusatz von 10% Spiritus wirkt konservierend, ein geringerer beschleunigt die Oxydation<sup>1)</sup>.

Der künstliche Benzaldehyd enthält von seiner Darstellung her meist mehr oder minder große Mengen gechlorter Produkte, die seinen Geruch und Geschmack beeinträchtigen und ihn für feinere Parfümerien und zur Likörfabrikation ungeeignet machen. Durch sorgfältige Reinigung gelingt es den Aldehyd vollständig chlorfrei zu machen. Von einem guten Präparat ist unbedingt zu fordern, daß es chlorfrei ist. Hierauf ist bei der Prüfung zu achten (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“).

#### Cuminaldehyd.



<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1895, 47.

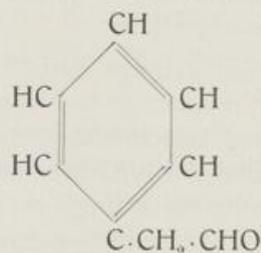
Cuminaldehyd (Isopropylbenzaldehyd, Cuminol) ist in ätherischen Ölen wiederholt beobachtet worden. Er bildet den Hauptbestandteil des Cuminöls und ist außerdem noch gefunden worden im Boldoblätteröl, Ceylon-Zimtöl, Myrrhenöl, Cassieblütenöl, den Ölen von *Eucalyptus haemastoma*, *E. hemiphloia*, *E. odorata*, *E. oleosa*, *E. populifera* und im Wasserschieferlingöl.

Der durch die Bisulfitverbindung gereinigte Aldehyd hat folgende Eigenschaften:

Sdp. 235,5°,  $d_{15}^0$  0,9818,  $\alpha_D \pm 0^{\circ 1}$ ). Sdp. 232° (760 mm), 109,5° (13,5 mm)<sup>2)</sup>;  $d_{13}^0$  0,972<sup>3)</sup>.

Das Semicarbazon des Cuminaldehyds schmilzt bei 210 bis 211°, das Phenylhydrazon bei 126 bis 127°, das Oxim bei 58–59°; bei der Oxydation entsteht Cuminsäure vom Smp. 115°.

#### Phenylacetaldehyd.



Obwohl dieser Aldehyd als Bestandteil ätherischer Öle nicht nachgewiesen ist, sei er hier erwähnt, da er infolge seines hyazinthenartigen Geruchs in der Parfümerie Anwendung findet. Seine Darstellung kann auf verschiedene Weise erfolgen, meist geht man dabei von Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure, Phenyl- $\alpha$ -brommilchsäure oder  $\alpha$ -Bromstyrol aus.

Reiner Phenylacetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von äußerst intensivem, an Hyazinthen erinnerndem Geruch. Auf die Haut gebracht, färbt er diese nach kurzer Zeit gelb. Radziszewski<sup>4)</sup> gibt für den Aldehyd folgende Konstanten an:

Sdp. 205 bis 207°,  $d$  1,085.

Schimmel & Co. haben ermittelt:

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1199.

<sup>2)</sup> Anschütz u. Richter, Die Destill. unter vermindertem Druck. S. 73.

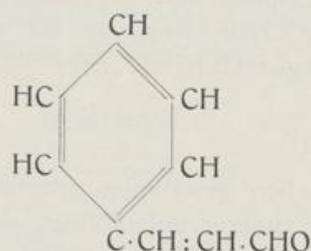
<sup>3)</sup> Kopp, Liebigs Annalen 94 (1855), 319.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 9 (1876), 372.

Sdp. um  $75^{\circ}$  (5 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,0315 bis 1,0521,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,52536 bis 1,53370, löslich in etwa 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Phenylacetaldehyd oxydiert sich leicht zu Phenylessigsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure geht er in Benzoesäure über. Er neigt außerdem sehr dazu, sich zu polymerisieren und läßt sich daher nur schwierig unverändert aufbewahren. Bei seiner Untersuchung ist auf etwaigen Halogengehalt zu prüfen, der von den Ausgangsmaterialien herrühren und ein Zeichen ungenügender Reinheit sein würde (vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Benzaldehyd).

#### Zimtaldehyd.



Zimtaldehyd kommt vor im Ceylon-Zimtöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, japanischen Zimtöl, Myrrhenöl, Cassiaöl und Patchouliöl.

Auf künstlichem Wege erhält man ihn durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd.

Er bildet eine gelbe Flüssigkeit von charakteristischem Zimtölgeruch, die sich nach den von Schimmel & Co. an eigenen Präparaten gemachten Feststellungen folgendermaßen verhält:

Sdp. bei Atmosphärendruck ca.  $252^{\circ}$  unter teilweiser Zersetzung, 128 bis  $130^{\circ}$  (20 mm), 118 bis  $120^{\circ}$  (10 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,054 bis 1,058,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ; sein Brechungsindex,  $n_{D20^{\circ}}$  1,61949<sup>1)</sup>, ist der höchste bei ätherischen Ölen beobachtete. Bei starker Abkühlung erstarrt er zu einer festen hellgelben Masse, die bei  $-7,5^{\circ}$  wieder schmilzt. Er löst sich in etwa 25 Vol. 50-prozentigen Alkohols u. m., ferner in etwa 7 Vol. 60- und in 2 bis 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols; in Petroläther ist er so gut wie unlöslich.

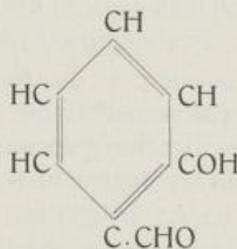
<sup>1)</sup> Brühl, Liebigs Annalen 235 (1886), 18, 31.

Zimtaldehyd reagiert sowohl mit saurem, als auch mit neutralem Sulfit. Bei der Abscheidung durch die Bisulfitverbindung ist ein Überschuß an Bisulfitlauge zu vermeiden, da sich bei der Einwirkung eines zweiten Moleküls Bisulfit die wasserlösliche Verbindung  $C_6H_5 \cdot C_2H_3(SO_3Na) \cdot CH(OH) \cdot SO_3Na$  bildet. Sonstige, für die Identifizierung geeignete Derivate sind das Semicarbazon, Smp.  $208^\circ$ , das Phenylhydrazon, Smp.  $168^\circ$ , und die schon durch Einwirkung von Luftsauerstoff entstehende Zimtsäure, die bei weiterer Oxydation in Benzaldehyd und Benzoesäure übergehen kann.

Bei künstlich dargestelltem Zimtaldehyd ist darauf zu achten, daß die Präparate vollkommen chlorfrei sind, da ein Chlorgehalt ein Zeichen von ungenügender Reinheit ist. Über den Nachweis von Chlor sowie über die quantitative Bestimmung von Zimtaldehyd vgl. im Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Außer den eben erwähnten aromatischen Aldehyden sind noch eine Reihe anderer aufzuführen, die im Benzolkern durch Hydroxyl oder Alkoxyl substituiert sind. Obwohl sehr verbreitet, kommen sie doch meist nur in geringer Menge in Pflanzen vor. Infolge ihrer wertvollen Eigenschaften als Riechstoffe werden die meisten von ihnen auch synthetisch dargestellt, worüber eine reichhaltige Patentliteratur existiert.

#### Salicylaldehyd.



Salicylaldehyd (o-Oxybenzaldehyd) findet sich im Öl von *Spiraea*-Arten, (*S. Ulmaria*, *S. Filipendula*, *S. digitata*, *S. lobata*), in den Blättern von *Homalium tomentosum*, in *Cordia asperrima* (?) und im Öl von *Crepis foetida*.

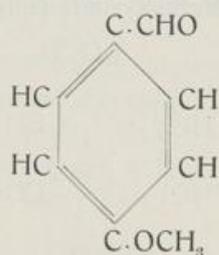
Seine Darstellung geschah früher durch Oxydation des aus den Weidenrinden enthaltenen Saligenins, jetzt gewinnt man ihn nach der bekannten Synthese von Reimer und Tiemann<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol.

Salicylaldehyd siedet nach Perkin<sup>2)</sup> bei 197°; er hat das spezifische Gewicht  $d_{15}^{20}$  1,1698, und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in geringer Menge auch in Wasser; letztere Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

Sowohl die Phenolnatur (Löslichkeit in Alkali) als auch der Aldehydcharakter (Bisulfitverbindung) können zur Isolierung benutzt werden. Bei der Reduktion entsteht Saligenin, Smp. 86°, bei der Oxydation Salicylsäure, Smp. 155 bis 156°. Das Oxim schmilzt bei 57°, das Phenylhydrazon bei 96°.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Salicylaldehyd dadurch, daß er als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Cumarin dient.

#### Anisaldehyd.



Der auch unter dem Namen Aubépine bekannte Anisaldehyd (p-Methoxybenzaldehyd) entsteht durch Oxydation von Anethol und wird daher besonders in alten anetholhaltigen Ölen, wie Anis-, Sternanis- und Fenchelöl aufgefunden. Nachgewiesen ist er ferner im Extrakt der Tahiti-Vanille und im römischen und französischen Cassieblütenöl. Der Geruch der Blüten von *Crataegus Oxyacantha*, *Pirus communis*, *Sorbus Aucuparia*, *Viburnum Tinus* und *Erica arborea* läßt vermuten<sup>3)</sup>, daß auch in diesen Anisaldehyd vorkommt, doch ist der chemische Beweis hierfür noch nicht erbracht.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 9 (1876), 824.

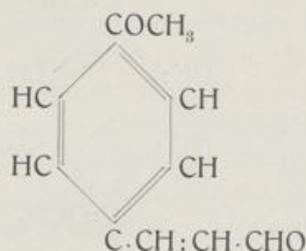
<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1200.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 16; Verschaffelt, Chem. Weekblad 1908, No. 25, 1; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1908, 167.

Die künstliche Darstellung erfolgt durch Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäuremischung, oder durch Methylierung von p-Oxybenzaldehyd. Das durch die Bisulfitverbindung gereinigte Produkt ist eine farblose, bei 248° (korr.)<sup>1)</sup> siedende Flüssigkeit, die im Geruch dem blühenden Weißdorn (*Crataegus Oxyacantha*) ähnelt. An im Großbetrieb hergestellten Produkten haben Schimmel & Co. folgende Konstanten beobachtet:

Sdp. 91° (4 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,126 bis 1,129,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,572 bis 1,574, löslich in 7 bis 8 Vol. 50-prozentigen Alkohols. Der Aldehyd kann charakterisiert werden durch Oxydation zu Anissäure (Smp. 184°), in die er bei unzureichender Aufbewahrung schon leicht von selbst übergeht; ferner durch Überführung in das Semicarbazon vom Smp. 203 bis 204° oder in die Oxime, von denen die eine Modifikation bei 63°, die andere bei 132° schmilzt.

p-Methoxyzimtaldehyd.



p-Methoxyzimtaldehyd (p-Cumaraldehydmethyläther) ist von Daufresne<sup>2)</sup> im Esdragonöl gefunden worden. Die Konstanten sind folgende:

Sdp. 170° (14 mm),  $d_{20^{\circ}}$  1,137. Das Semicarbazon schmilzt bei 222°, das Oxim bei 154°.

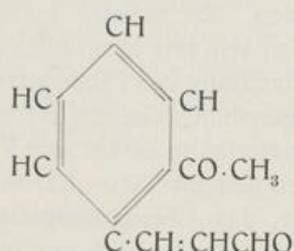
Die Bisulfitverbindung ist ziemlich schwer zerlegbar. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (in saurer Lösung) entsteht Anissäure, während die Oxydation mit Silberoxyd zu der Bildung von p-Methoxyzimtsäure (Smp. 170°) führt.

<sup>1)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1200.

<sup>2)</sup> Etude de l'essence d'estragon et de quelques dérivés de l'estragol. Thèse, Paris 1909; Compt. rend. 145 (1907), 875; Bull. des Sciences pharmacologiques, Januar 1908, 11; Bericht von Schimmel & Co. April 1908, 31.

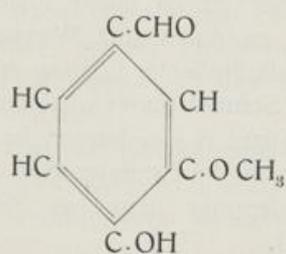
Der Aldehyd ist identisch mit dem nach Scholtz und Wiedemann<sup>1)</sup> auf synthetischem Wege dargestellten Produkte.

**o-Methoxyzimaldehyd.**



o-Methoxyzimaldehyd (o-Cumaraldehydmethyläther) kommt bisweilen im chinesischen Zimtcassienöl<sup>2)</sup> als Stearopten vor und scheidet sich in fester Form aus den Nachläufen von Cassiaöl aus. Smp. 45 bis 46°; Sdp. ca. 295° unter teilweiser Zersetzung, 160 bis 161° bei 12mm. Er färbt die Haut intensiv gelb und ist sehr zersetzlich, selbst bei Ausschluß von Luft und Licht. Oxydation mit Permanganat führt zu Methylsalicylsäure, Smp. 99°, die durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Salicylsäure übergeht. Mit Silberoxyd bildet sich  $\beta$ -Methylcumarsäure vom Smp. 182 bis 183°. Das Oxim schmilzt bei 125 bis 126°, das Phenylhydrazon bei 116 bis 117°.

**Vanillin.**



Das Vanillin, der Methyläther des Protocatechualdehyds, ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, wird aber meist nur in sehr geringen Mengen angetroffen. In freiem Zustande scheint es nicht von Anfang an in den Pflanzen enthalten zu

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 36 (1903), 853.

<sup>2)</sup> Bertram u. Kürsten, Journ. f. prakt. Chem. II. 51 (1895), 316.

sein, sondern bildet sich wahrscheinlich erst durch Fermentierung aus einem Glucosid. Es ist der charakteristische Bestandteil der Vanilleschoten. Außerdem wurde es in den Blüten von *Nigritella suaveolens*, im Öl von *Spiraea Ulmaria*, im Perubalsamöl und Nelkenöl aufgefunden. Es scheint in der Holzsubstanz vieler Pflanzen enthalten zu sein und kann oft, eventuell nach vorheriger entsprechender Behandlung des Pflanzenmaterials, durch den charakteristischen, angenehmen Geruch erkannt werden. Von Pflanzen resp. Pflanzenmaterial, in denen sein Vorkommen anzunehmen ist, sind weiterhin zu nennen: Siam-Benzoeharz, Asa foetida, Umbelliferen-Opopanax, das Überwallungsharz von Lärchen, Maté-Tee, Kartoffelschalen, frische Lindenrinde, Kork, Dahlienknollen, Spargelsprossen, roher Rübenzucker und Wasserextrakt des Samens von *Lupinus albus*. Auch in den bei der Cellulosefabrikation abfallenden Sulfitleugen, sowie durch Erhitzen von Holzmehl mit Wasser unter Druck auf 180° kann Vanillin in kleinen Mengen erhalten werden.

Künstlich ist es zuerst aus dem im Cambialsaft der Coniferen enthaltenen Glucosid Coniferin dargestellt worden<sup>1)</sup>. Es sind dann noch weitere Methoden gefunden worden und gegenwärtig wird es hauptsächlich durch Oxydation von Isoeugenol gewonnen.

Vanillin bildet farblose prismatische Nadeln, die sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Auch in siedendem Wasser ist es leicht löslich, schwer dagegen in kaltem, man kann es daher aus Wasser gut umkristallisieren. Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Sein Schmelzpunkt wird gewöhnlich zu 80 bis 81° angegeben, Schimmel & Co. fanden bei reinen Präparaten 82 bis 84°. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt es sich unzersetzt sublimieren. Der Siedepunkt liegt bei 285° (Kohlensäurestrom) resp. 170° (15 mm).

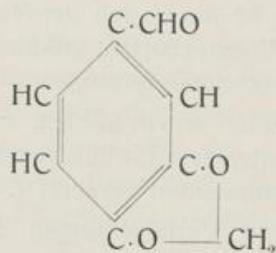
Von kristallisierten Derivaten sind zu nennen: Der Methyläther, Smp. 42 bis 43°, der Äthyläther, Smp. 64 bis 65°, die Acetylverbindung, Smp. 77°, das Benzoat, Smp. 75° und das Oxim, Smp. 121 bis 122°. Durch Oxydation erhält man Vanillinsäure, Smp. 207°. Die Isolierung kann mit Hilfe von

<sup>1)</sup> Tiemann u. Haarmann, Berl. Berichte 7 (1874), 613.

Alkali, Bisulfit, p-Bromphenylhydrazin oder m-Nitrobenzylhydrazid erfolgen. Über die quantitative Bestimmung von Vanillin vgl. das Kapitel: „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Vanillin kommt häufig verfälscht in den Handel; als Fälschungsmittel sind bisher darin nachgewiesen worden: Acetisoeugenol, Antifebrin, Benzoessäure, Cumarin, Terpinhydrat und Zucker. Für die Prüfung kommen in erster Linie sein Schmelzpunkt, die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Äther und sein Verhalten gegen Bisulfit in Frage.

#### Heliotropin.



Diese auch unter dem Namen Piperonal bekannte Verbindung, ist der Methylenäther des Protocatechualdehyds. Sie ist nur ein einziges Mal in ätherischen Ölen beobachtet worden und zwar in ganz geringen Mengen im Blütenöl von *Spiraea Ulmaria*. Das von Busse<sup>1)</sup> vermutete Vorkommen in den Früchten einiger Vanillearten ist noch sehr zweifelhaft<sup>2)</sup>. Ebenso ist nichts darüber bekannt, ob der Heliotropingeruch mancher Blüten, z. B. der des Heliotrops, auf das Vorhandensein von Heliotropin zurückzuführen ist.

Als Ausgangsmaterial für die künstliche Darstellung des Piperonals diente früher Piperin, jetzt wird es auf wesentlich billigere Weise durch Oxydation von Isosafrol erhalten.

Heliotropin bildet farblose, glänzende, heliotropartig riechende Kristalle, die bei 35 bis 36° schmelzen und bei 236° sieden. In Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, schwer in kaltem Wasser, leichter in siedendem; aus heißem

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 15 (1898 bis 1899), 108.

<sup>2)</sup> Walbaum, Wallach-Festschrift. Göttingen 1909, S. 649; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 141.

Wasser kann es in zollangen Kristallen erhalten werden. In Glycerin ist es sehr wenig löslich, etwas besser in Paraffinöl, verhältnismäßig leicht (ca. 6%) dagegen in Olivenöl; in 70-prozentigem Alkohol löst es sich bei einer Temperatur von +10° zu etwa 5%.

Als Aldehyd vereinigt sich Heliotropin mit Bisulfit. Durch Reduktion entsteht Piperonylalkohol, Smp. 51°, durch Oxydation Piperonylsäure, Smp. 227,5 bis 228°. Andere Derivate sind die Monobromverbindung, Smp. 129°, die Mononitroverbindung, Smp. 94,5°, das Anilid, Smp. 65°, das Thiosemicarbazon, Smp. 185°, und das Semicarbazon, Smp. 224 bis 225°.

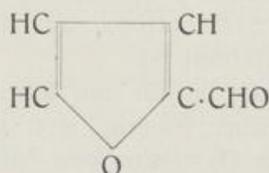
Erwähnenswert ist auch, daß der Verbindung antipyretische und antiseptische Eigenschaften zukommen, und daß sie als Gegenmittel bei Strychninvergiftungen dienen kann.

Heliotropin muß an einem kühlen, dunklen Orte aufbewahrt werden, da es sich unter dem Einfluß von Licht und Luft allmählich unter Gelb- bis Braunwerden zersetzt<sup>1)</sup>.

Zur Prüfung auf Verfälschungen kann man, außer dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit, auch das Verhalten des Piperonals gegen Bisulfit heranziehen, mit dem es leicht in Reaktion tritt.

An dieser Stelle sei auch noch ein heterocyclischer Aldehyd erwähnt, das

#### Furfurol.



Sein Vorkommen in ätherischen Ölen dürfte der vereinten Wirkung von Wärme und Säure auf die Zellsubstanz oder andere Kohlenhydrate des verarbeiteten Rohmaterials bei Gegenwart von Wasser zuzuschreiben sein<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1904, 132.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1899, 36.

Da der Aldehyd in Wasser ziemlich löslich ist (bei 13° in 11 Teilen Wasser), so ist er meistens in den Destillationswässern oder Vorläufen enthalten.

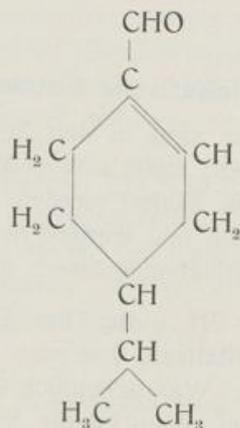
Man hat Furfurol nachgewiesen im Kienöl, Kadeöl, Irisöl-vorlauf, Nelkenöl<sup>1)</sup>, Ceylon-Zimtöl, Petitgrainöl, im Öl von *Apocynum androsaemifolium*, in den Destillationswässern von Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, westindischem Sandelholzöl, Moschuskörneröl, Nelkenöl, Nelkenstielöl, Kümmelöl und im Vorlauf des Bayöls und Lavendelöls. Des Interesses wegen erwähnen wir auch das von E. Erdmann<sup>2)</sup> beobachtete Vorkommen von Furfurol neben Furfuralkohol im ätherischen Öl der gerösteten Kaffeebohnen.

Der Siedepunkt der reinen Verbindung ist 160,5° (742 mm), die Dichte  $d_{40}^{20}$  1,1594. Bei der Oxydation entsteht Brenzschleimsäure vom Smp. 132 bis 133°. Von Derivaten sind zu nennen das Phenylhydrazon, Smp. 97 bis 98°, das Semicarbazon, Smp. 197°, und das Semioxamazon, Smp. 264°. Der Nachweis erfolgt am bequemsten durch die bekannten Farbreaktionen mit p-Toluidin oder salzsaurem Anilin.

#### Alicyclische (hydroaromatische) Aldehyde.

Das Vorkommen dieser Klasse von Aldehyden in ätherischen Ölen tritt gegenüber dem anderer Bestandteile sehr zurück.

##### Phellandral.



<sup>1)</sup> Im Nelkenöl kommt auch  $\alpha$ -Methyl- und ein Dimethylfurfurol vor.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 35 (1902), 1851.

Der Aldehyd, dem höchstwahrscheinlich die obige Formel zukommt, findet sich in geringer Menge im Wasserfenchelöl. Sdp. 89° (5 mm);  $d_{15^\circ}$  0,9445;  $\alpha_D - 36^\circ 30'$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,4911<sup>1)</sup>. An der Luft oder durch Silberoxyd oxydiert sich der Aldehyd leicht zu der entsprechenden, bei 144 bis 145° schmelzenden Säure. Von Derivaten sind zu nennen das Oxim, Smp. 87 bis 88°, das Semicarbazon, Smp. 202 bis 204° und das Phenylhydrazon, Smp. 122 bis 123°.

**Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$  aus Lemongrasöl.** Sdp. 68° (6 mm);  $d_{15^\circ}$  0,9081;  $\alpha_D + 0^\circ 50'$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,45641. Schmelzpunkt des Semicarbazons 188 bis 189°.

**Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$  aus Gingergrasöl.** Sdp. 221 bis 224° (754 mm), 76 bis 78° (5 mm);  $d_{15^\circ}$  0,9351;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ;  $n_{D20^\circ}$  1,47348. Bei der Reduktion entsteht ein Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , dessen Phenylurethan bei 100 bis 101° schmilzt. An der Luft oxydiert sich der Aldehyd zu der Säure  $C_{10}H_{16}O_2$ , Smp. 106 bis 107°, die auch aus den Verseifungslaugen des Gingergrasöls isoliert worden ist. Derivate: Oxim, Smp. 115 bis 116°, Semicarbazon, Smp. 169 bis 170°, Semioxamazon, Smp. 244 bis 245°, Phenylhydrazon, Smp. 63°,  $\beta$ -Naphthocinchoninsäure, Smp. 261°.

## Ketone.

### Aliphatische Ketone.

Aliphatische Ketone sind in den ätherischen Ölen nur in geringer Anzahl vertreten; meist sind es Methylketone, die durch ihre Bisulfitverbindungen isoliert werden können. Die niederen Glieder sind wasserlöslich und werden deshalb besonders in den Vorläufen und den Destillationswässern angetroffen.

**Aceton,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .** Bei der Gewinnung ätherischer Öle, namentlich aus Blättern, hat man häufiger das Auftreten von Aceton beobachtet. Wahrscheinlich entsteht das Keton erst während der Destillation, doch ist die Reaktion, der es seinen

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 91.

Ursprung verdankt, unbekannt. Nachgewiesen wurde es im Atlascedernöl, Cocablätteröl, Nelkenöl und im Destillat der Patchouliblätter. Ferner hat man es in Gemeinschaft mit Blausäure bei der Destillation vieler Pflanzen beobachtet. So bei *Triglochin maritima*<sup>1)</sup>, *Thalictrum aquilegifolium*, *Nandina domestica*, *Phaseolus lunatus*, *P. Mungo*, *Linum usitatissimum*, *L. perenne*, *Hevea brasiliensis*, *H. Spruceana*, *Jatropha angustidens*, *Manihot Bankensis*, *M. Glaziovii*, *M. palmata*, *M. utilissima*, *Passiflora alata*, *P. coerulea*, *P. edulis*, *P. foetida*, *P. hybrida*, *P. laurifolia*, *P. maculata*, *P. princeps*, *P. quadrangularis*, *P. suberosa*, *Tacsonia spec.* und *T. van Volxemii*<sup>2)</sup>.

Aceton siedet bei 56,5° und hat die Dichte  $d_{14^{\circ}}$  0,79945. Charakteristische Derivate sind das p-Bromphenylhydrazon, Smp. 94°, und das Oxim, Smp. 59 bis 60°. Mit Jod-Jodkaliumlösung erfolgt Ausscheidung von Jodoform.

**Methyl-n-amylketon**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$ , ist in den niedrig siedenden Anteilen des Nelkenöls enthalten und für den charakteristischen Geruch dieses Öles von Bedeutung. Auch im Ceylon-Zimtöl ist die Verbindung nachgewiesen worden. Sdp. 151 bis 152°;  $d_0$  0,8366. Das Semicarbazon schmilzt bei 122 bis 123°.

**Äthyl-n-amylketon**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$ , kommt im Vorlauf des französischen Lavendelöls vor. Sdp. 169,5 bis 170°,  $d_{15^{\circ}}$  0,8254;  $n_{D20^{\circ}}$  1,41536; Semicarbazon; Smp. 117 bis 117,5°. Es reagiert nicht mit Bisulfit. Die Oxydation mit Chromsäure führt zu n-Caprinsäure<sup>3)</sup>.

**Methyl-n-heptylketon**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH}_3$ , bildet häufig den Hauptbestandteil des algerischen Rautenöls und findet sich außerdem in geringer Menge im französischen und spanischen Rautenöl und im Nelkenöl. Es ist ein farbloses Öl von angenehmem, rautenartigem Geruch.

<sup>1)</sup> Greshoff, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1165; Chem. Zentralbl. 1908, II. 1446.

<sup>2)</sup> Greshoff, Arch. der Pharm. 244 (1906), 665.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 42; Oktober 1903, 43.

Für aus Rautenöl abgeschiedenes Methylheptylketon werden folgende Eigenschaften angegeben:

Smp. — 17°, Erstp. — 19°, Sdp. 85 bis 90° (7 mm), 95,8 bis 102° (24 mm),  $d_{20}^{20}$  0,83178<sup>1)</sup>;

Erstp. — 15°, Sdp. 193 bis 194° (740 mm),  $d_{20}^{20}$  0,821<sup>2)</sup>;

Sdp. 194,5 bis 195,5° (763 mm),  $d_{16}^{14}$  0,8296<sup>3)</sup>;

Sdp. 194 bis 196°, 80 bis 82° (15 mm)<sup>4)</sup>.

Es reagiert nur langsam mit Bisulfit. Schmelzpunkt des Semicarbazons 118 bis 119° oder 119 bis 120°. Durch Oxydation mit Hypobromit entsteht n-Caprylsäure.

**Methyl-n-nonylketon**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_3$ , ist seit langem als hauptsächlicher Bestandteil des gewöhnlichen, aus Frankreich und Spanien stammenden Rautenöls bekannt, während es in Rautenölen algerischer Herkunft gegenüber Methylheptylketon meist eine untergeordnete Rolle spielt. Als Ausgangsmaterial dient gewöhnlich das erstgenannte Öl, dem das Keton durch Ausfrieren oder mittels Bisulfit entzogen wird.

Methylnonylketon ist eine bei Zimmertemperatur farblose Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie Methylheptylketon. Die von verschiedenen Autoren ermittelten Konstanten sind:

Sdp. 226° (766 mm), 230,65° (korr.), 122 bis 123° (24 mm, korr.)<sup>5)</sup>;

Smp. + 13,5°, Erstp. + 12°, Sdp. 223 bis 224° (774 mm), 99° (7 mm),  $d_{20}^{20}$  0,82623<sup>6)</sup>;

Sdp. 230 bis 231° (740 mm)<sup>7)</sup>;

Sdp. 229 bis 233° (759 mm), nach Regenerierung aus dem Semicarbazon 231,5 bis 232,5° (761 mm),  $d_{16}^{20,5}$  0,8263<sup>8)</sup>;

<sup>1)</sup> Thoms, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 11 (1901), 16.

<sup>2)</sup> v. Soden u. Henle, Pharm. Ztg. 46 (1901), 277.

<sup>3)</sup> Power u. Lees, Journ. chem. Soc. 81 (1902), 1588.

<sup>4)</sup> Houben, Berl. Berichte 35 (1902), 3588.

<sup>5)</sup> Carette, Journ. de Pharm. et Chim. II. 10 (1899), 256.

<sup>6)</sup> Thoms, loc. cit. 8.

<sup>7)</sup> v. Soden u. Henle, loc. cit.

<sup>8)</sup> Power u. Lees, loc. cit.

Erstp. + 13°, Sdp. 228 bis 230°, 120° (20 mm), 118° (18 mm),  $d_{15}^{\circ}$  0,8295,  $d_{20}^{\circ}$  0,8263<sup>1)</sup>;

Bei einem synthetisch dargestellten Produkt fanden Gorup-Besanez und Grimm<sup>2)</sup>:

Smp. + 15 bis 16°, Sdp. 224°,  $d_{17,5}^{\circ}$  0,8295.

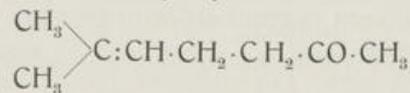
Das Oxim schmilzt bei 46 bis 47°, das Semicarbazon bei 123 bis 124°.

Mit Hypobromit entsteht Caprinsäure.

**Diacetyl**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Dieses öfters in ätherischen Ölen beobachtete aliphatische Diketon verdankt, wie Furfurol, seine Entstehung jedenfalls einer während der Destillation vor sich gehenden Zersetzung gewisser Pflanzenstoffe. Da es ziemlich wasserlöslich ist, so gilt hinsichtlich seines Vorkommens die schon mehrfach erwähnte Anreicherung in den Vorläufen oder in den Kohobationswässern, in denen es sich oft schon durch seine gelbgrüne Farbe und seinen chinonartigen Geruch verrät. Meistens kommt Diacetyl gleichzeitig mit Methylalkohol und Furfurol vor. Es ist beobachtet worden im Vorlauf eines finnischen Kienöls, im Kohobationswasser vom Cypressenöl, Sadebaumöl, Vetiveröl, Irisöl, westindischen Sandelholzöl, Bayöl und Kümmelöl.

Der Sdp. ist 87,5 bis 88°, die Dichte 0,9734 bei 22°. Charakteristische Derivate sind das Monophenylhydrazon vom Smp. 133 bis 134°, das durch Oximierung daraus entstehende Diacetylhydrazoxim, Smp. 158°, und das bei 243° schmelzende Osazon.

#### Methylheptenon.



Größeres Interesse als die genannten gesättigten Ketone besitzt das ungesättigte Methylheptenon,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ , das sowohl als Bestandteil einiger ätherischer Öle auftritt, als auch als Zersetzungsprodukt verwandter Verbindungen erhalten wird. Als Begleiter der ihm nahestehenden Körper Linalool, Geraniol und Citral kommt es im mexikanischen Linaloeöl, Citronell- und

<sup>1)</sup> Houben, loc. cit. 3590.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 157 (1871), 279.

Lemongrasöl vor, ferner ist es im Citronen- und Palmarosaöl und im Öl von *Barosma pulchellum* nachgewiesen worden; es verdankt seine Entstehung offenbar einer Zersetzung der oben genannten Verbindungen, die man auch künstlich durch Oxydation herbeiführen kann. Es ist aus den zwischen 160 und 180° siedenden Fraktionen der genannten Öle leicht mit Hilfe seiner Bisulfitdoppelverbindung zu isolieren.

Als Umwandlungsprodukt ist es zuerst bei der trocknen Destillation des Cineolsäureanhydrids<sup>1)</sup>, dann beim Verseifen des Geraniumsäurenitrils<sup>2)</sup> und als Oxydationsprodukt des Citrals<sup>3)</sup> beobachtet und schließlich auch bei dessen Spaltung durch Alkalien gewonnen worden<sup>4)</sup>; synthetisch ist es aus Amylenbromid und Acetylaceton<sup>5)</sup>, sowie aus dem Jodid des Acetopropylalkohols, Aceton und Zinkstaub<sup>6)</sup> dargestellt worden.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche und durchdringend nach Amylacetat riechende, optisch inaktive Flüssigkeit, deren physikalische Konstanten nicht ganz übereinstimmend angegeben werden; Wallach fand für das aus Cineolsäureanhydrid entstehende Keton:

Sdp. 173 bis 174°,  $d_{20} 0,8530$ ,  $n_{D20} 1,44003$ <sup>7)</sup>.

Tiemann u. Krüger bestimmten für natürliches Methylheptenon:

Sdp. 170 bis 171° (760 mm),  $d_{20} 0,8499$ ,  $n_D 1,4380$ <sup>8)</sup>;

und Verley gibt für ein durch Spaltung aus Citral erhaltenes Präparat an:

Sdp. 168°, 84° (56 mm),  $d_{14} 0,910$  (!),  $n_{D31} 1,437$ <sup>9)</sup>.

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. besitzt Methylheptenon, das aus Lemongrasöl isoliert und aus der Bisulfitverbindung regeneriert worden war:

Sdp. 173° (758 mm),  $d_{15} 0,855$ ,  $n_{D20} 1,43805$ <sup>10)</sup>

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 258 (1890), 323.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2721.

<sup>3)</sup> Ibidem 2719.

<sup>4)</sup> Verley, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 175.

<sup>5)</sup> Barbier u. Bouveault, Compt. rend. 122 (1896), 1422.

<sup>6)</sup> Verley, Bull. Soc. chim. III. 17 (1897), 191.

<sup>7)</sup> Liebigs Annalen 258 (1890), 325.

<sup>8)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 2123.

<sup>9)</sup> Verley, loc. cit. 176.

<sup>10)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 72.

und ein aus Citral durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung bereitetes Präparat:

Sdp. 173 bis 174°,  $d_{15}^0$  0,8656.

Methylheptenon geht bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in den sekundären Alkohol  $C_8H_{16}O$ , Methylheptenol<sup>1)</sup>, über, der als Spaltungsprodukt des Geraniols, sowie auch bei der Verseifung des Geraniumsäurenitrils auftritt; es verbindet sich mit Bisulfiten zu kristallinen Doppelverbindungen, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu flüssigen Derivaten und mit Semicarbazid zu einem kristallisierten Semicarbazon, das zur Identifizierung benutzt werden kann. Bei der Oxydation zerfällt Methylheptenon entsprechend der obenstehenden Formel in Aceton und Lävulinsäure,  $C_5H_8O_3$ <sup>2)</sup>; wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink usw., führen es in Dihydro-m-xylol,  $C_8H_{12}$ , über<sup>3)</sup>.

Methylheptenon ist leicht an seinem charakteristischen, amylnacetatartigen Geruch zu erkennen; zum Nachweise verwandelt man es in das Semicarbazon, das zwar, wie beim Citral, ein Gemisch von Isomeren zu sein scheint, aber dennoch mit konstantem Schmelzpunkt erhalten wird, wenn man es nach der von Tiemann u. Krüger<sup>4)</sup> angegebenen Vorschrift bereitet. Nach Angabe der Genannten soll man zu einer Mischung von 12 g Methylheptenon und 20 ccm Eisessig eine Lösung von 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser geben und einige Zeit ( $1/2$  Stunde) stehen lassen; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Semicarbazon als bald erstarrendes Öl aus, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 136 bis 138° schmilzt.

Ein zur Identifizierung ebenfalls gut geeignetes Derivat wird erhalten, wenn man Methylheptenon bei Gegenwart von Natronlauge mit Brom behandelt<sup>5)</sup>; es bildet sich dabei durch Anlage von unterbromiger Säure und gleichzeitige Substitution die

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 171.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 28 (1895), 2128.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 258 (1890), 326.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 2124.

<sup>5)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 26 (1893), 2723.

gut kristallisierende Verbindung  $C_8H_{12}Br_3O \cdot OH$ . Zu ihrer Darstellung schüttelt man 3 g Keton mit einer Lösung von 3 g Natriumhydroxyd und 12 g Brom in 100 bis 120 ccm Wasser; die sich zunächst als schweres, aber bald erstarrendes Öl abscheidende Verbindung wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, und der bei ihrem Eindunsten bleibende Rückstand aus Ligroin, unter Zugabe von Tierkohle, umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der rein weißen, bei längerem Aufbewahren sich allmählich zersetzenden Verbindung liegt bei 98 bis 99°.

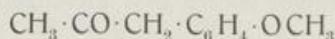
Eine Methode zum Nachweis von Methylheptonen bei Anwesenheit von Citronellal und Citral ist von Tiemann<sup>1)</sup> angegeben worden. Sie beruht darauf, daß Methylheptonen weder mit einer verdünnten noch mit einer konzentrierten Lösung von Natriumsulfit und Natriumbicarbonat reagiert, während die beiden anderen Verbindungen dem Gemisch durch Schütteln mit diesen Lösungen nacheinander entzogen werden können.

#### Aromatische Ketone.

Diese Ketone spielen als Bestandteile von ätherischen Ölen nur eine ganz untergeordnete Rolle. Zu erwähnen sind die folgenden:

**o-Oxyacetophenon**,  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , und möglicherweise sein Methyläther sind im Öle von *Chione glabra* enthalten. Sdp. 160 bis 165° (34 mm). Mit Eisenchlorid entsteht eine tiefrote Färbung, mit Bromwasser ein gelber, kristallinischer Niederschlag. Das Oxim schmilzt bei 112°, das Phenylhydrazon bei 108°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure (Smp. 155°).

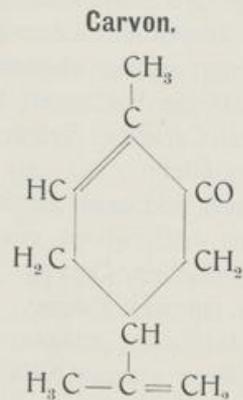
**Anisketon** (p-Methoxyphenylaceton),



kommt vielleicht im russischen Anisöl und im Bitterfenchelöl vor. Sdp. 263°;  $d_0$  1,095; das Oxim schmilzt bei 72°.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 823.

## Alicyclische (hydroaromatische) Ketone.



Carvon,  $C_{10}H_{14}O$ , kommt zu etwa 50 bis 60% im Kümmelöl in seiner rechtsdrehenden Modifikation vor, auch im Dillöl ist diese in beinahe gleicher Menge enthalten. l-Carvon ist seltener und ist im Kuromojiöl und Krauseminzöl aufgefunden worden, während inaktives Carvon bis jetzt nur im Gingergrasöl nachgewiesen ist; auch im spanischen Dillkrautöl ist das Vorkommen von Carvon beobachtet worden.

Um das Keton aus einem Öl in reinem Zustande abzuscheiden, kann man seine Eigenschaft benutzen, mit Schwefelwasserstoff eine kristallisierte Verbindung,  $(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$ , zu geben. Beim Sättigen eines Gemisches aus 20 Teilen Carvonfraktion, 5 Teilen Weingeist und einem Teil Ammoniak ( $d_{15^\circ} 0,96$ ) scheidet sich Schwefelwasserstoff-Carvon aus; nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Methylalkohol wird es durch Kochen mit alkoholischem Kali zerlegt und das regenerierte Carvon durch Destillation im Wasserdampfstrom gereinigt. Eine etwas modifizierte Darstellungsweise gibt u. a. Wallach<sup>1)</sup> an.

Sehr viel einfacher gelangt man zum Ziele, wenn man das Carvon aus dem Öle mit Hilfe von neutralem Natriumsulfit abscheidet, womit Carvon eine in Wasser lösliche Verbindung bildet. Das Öl wird mit der entsprechenden Menge einer konzentrierten wässrigen Natriumsulfitlösung geschüttelt und das bei der Reaktion frei werdende Natriumhydroxyd von Zeit

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 305 (1899), 224.

zu Zeit mit einer verdünnten Säure neutralisiert. Ist der Prozeß beendet, so werden die nicht in Reaktion getretenen Anteile durch mehrmaliges Ausäthern der Lösung entfernt und hierauf das Carvon mit Natronlauge wieder abgespalten und mit Wasserdampf übergetrieben. Dieses Verfahren kann auch zur quantitativen Bestimmung des Carvons dienen (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“).

Künstlich sind Carvon und seine Derivate auf verschiedenen Wegen erhalten worden, doch würde ein näheres Eingehen auf die Beziehungen, die zwischen Carvon, Pinen, Limonen, Pinol und Terpeneol bestehen, zu weit führen.

Carvon ist eine farblose, ausgesprochen nach Kümmel riechende Flüssigkeit, die in starker Kälte erstarrt<sup>1)</sup>; ihre physikalischen Eigenschaften sind im Laboratorium von Schimmel & Co. wie folgt ermittelt worden:

Aus Kümmelöl dargestelltes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes d-Carvon:

Sdp. 230° (755 mm), 91° (5 bis 6 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,9645,  $\alpha_D + 59^{\circ}57'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,49952.

Aus Krauseminzöl abgeschiedenes, durch die Sulfitverbindung gereinigtes l-Carvon:

Sdp. 230 bis 231° (763 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,9652,  $\alpha_D - 59^{\circ}40'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,4988, löslich in 17 Vol. 50-prozentigen und in 4 Vol. 60-prozentigen Alkohols.

Technische Präparate eigener Fabrikation:

$d_{15^{\circ}}$  0,963 bis 0,966,  $\alpha_D + 57^{\circ}30'$  bis  $+ 60^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,497 bis 1,500, löslich in 16 bis 20 Vol. 50-prozentigen, in 4 Vol. 60-prozentigen und in 1,5 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Carvon ist ein ungesättigtes Keton, das mit Salzsäure eine flüssige<sup>2)</sup> und mit Bromwasserstoff eine bei 32° schmelzende Verbindung bildet<sup>3)</sup>; aus der letzteren entsteht durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein mit Carvon isomeres Keton  $C_{10}H_{14}O$ , das Eucarvon<sup>4)</sup>. Die durch Einwirkung von Brom aus dem Brom-

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 252 (1889), 129, Anm.

<sup>2)</sup> Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte 20 (1887), 487, 2071.

<sup>3)</sup> Ibidem 2071; Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 811.

<sup>4)</sup> Baeyer, Berl. Berichte 27 (1894), 811; Wallach, Liebigs Annalen 305 (1899), 234; 339 (1905), 94.

wasserstoffcarvon entstehenden Körper, wie das Tribromid,  $C_{10}H_{14}O \cdot HBr \cdot Br_2$ , das Tetrabromid,  $C_{10}H_{14}OBr_4$ , und das Pentabromid,  $C_{10}H_{13}OBr_5$ , sind von Wallach<sup>1)</sup> untersucht worden.

Carvon gibt mit Bisulfit Salze der Carvondihydrosulfonsäure und addiert auch schweflige Säure. Mit Hydroxylamin liefert es ein gut kristallisierendes Oxim<sup>2)</sup>, das, wenn es aus dem optisch aktiven Keton gewonnen ist, bei  $72^{\circ}$ <sup>3)</sup> schmilzt; durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Carvoxim entsteht inaktives Carvoxim vom Smp.  $93^{\circ}$ <sup>4)</sup>.

Bei der Darstellung des Carvoxims ist darauf zu achten, daß dabei kein allzu großer Überschuß von Hydroxylamin angewandt wird, da sich sonst auch eine additionelle Verbindung von Carvoxim mit Hydroxylamin,  $C_{10}H_{14}NOH \cdot NH_2OH$ , (Smp.  $174$  bis  $175^{\circ}$ ), bildet<sup>5)</sup>. Wenn das frisch dargestellte Oxim nicht alsbald erstarrt, kann man es manchmal durch Übertreiben mit Wasserdampf zur Kristallisation bringen. Künstlich werden die Oxime des Carvons aus Limonen- und Dipentennitrosochlorid durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhalten<sup>6)</sup>. Phenylhydrazin gibt mit Carvon ein bei  $109$  bis  $110^{\circ}$  schmelzendes Phenylhydrazon<sup>7)</sup>, während Semicarbazid sich mit d- und l-Carvon zu Semicarbazonen verbindet, die bei  $162$  bis  $163^{\circ}$  schmelzen<sup>8)</sup>. Das Semicarbazon des i-Carvons schmilzt im Gegensatz zum i-Carvoxim niedriger als die aktiven Verbindungen, nämlich bei  $154$  bis  $156^{\circ}$ <sup>9)</sup>.

Durch Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin auf Hydrobromcarvon und darauf folgende Abspaltung von Brom-

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen **286** (1895), 119.

<sup>2)</sup> Goldschmidt, Berl. Berichte **17** (1884), 1578; Harries, Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig (1902), Bd. II, Teil 1, S. 939.

<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **246** (1888), 226.

<sup>4)</sup> Wallach, ibidem **245** (1888), 268.

<sup>5)</sup> Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen **279** (1894), 368; Harries u. Jablonski, Berl. Berichte **31** (1898), 1384; Harries, ibidem 1810.

<sup>6)</sup> Goldschmidt u. Zürrer, Berl. Berichte **18** (1885), 2220; Wallach, Liebigs Annalen **245** (1888), 256, 268; **246** (1888), 226.

<sup>7)</sup> Baeyer, Berl. Berichte **27** (1894), 811; s. dazu Goldschmidt, ibidem **17** (1884), 1578.

<sup>8)</sup> Baeyer, ibidem **27** (1894), 1923.

<sup>9)</sup> Baeyer, ibidem **28** (1895), 640.

wasserstoff entsteht Isocarvoxim, Smp. 142 bis 143<sup>o 1)</sup>, das durch verdünnte Säuren in eine aromatische Base, das Carvolin, übergeht<sup>2)</sup>.

Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht Carvon nicht, wie zu erwarten wäre, in den Alkohol  $C_{10}H_{16}O$ , Carveol, über, vielmehr werden sofort 4 Wasserstoffatome unter Bildung von Dihydrocarveol,  $C_{10}H_{18}O$ , aufgenommen. (S. Seite 402). Reduziert man mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung, so werden zwar 2 Atome Wasserstoff angelagert, aber die entstehende Verbindung ist kein Alkohol, sondern ein Keton  $C_{10}H_{16}O$ , Dihydrocarvon<sup>3)</sup>. Als Nebenprodukt entsteht ein bimolekulares Keton, das  $\alpha$ -Dicarvelon, Smp. 148 bis 149<sup>o 4)</sup>.

Beim Schütteln von Carvon mit 40-prozentiger Schwefelsäure entsteht das bei 41 bis 42<sup>o</sup> schmelzende Oxydihydrocarvon<sup>5)</sup>. Durch Kaliumpermanganat wird Carvon zu Oxyterpenylsäure,  $C_8H_{12}O_5$ , (Smp. 190 bis 192<sup>o</sup>) oxydiert<sup>6)</sup>. Hieraus und aus den Oxydationsergebnissen, die Tiemann u. Semmler<sup>7)</sup> bei Dihydrocarveol und Dihydrocarvon erzielten, haben die Genannten für Carvon als wahrscheinlichste die obige, bereits früher von Wagner aufgestellte Formel abgeleitet.

Beim Erhitzen von Carvon mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphoroxchlorid, Zinkchlorid oder Alkalien geht Carvon in das Benzolderivat Carvacrol,  $C_6H_3 \cdot CH_3^{[1]} \cdot OH^{[2]} \cdot C_3H_7^{[4]}$ , über. Eine ähnliche Atomverschiebung findet im Oxim des Carvons statt, wenn es mit alkoholischer Schwefelsäure gekocht oder mit einer starken Alkalilösung auf 230 bis 240<sup>o</sup> erhitzt wird; dabei geht es in Carvacrylamin über<sup>8)</sup>. Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure wird Carvoxim in p-Amidothymol, Smp. 173 bis 174<sup>o</sup>, umgelagert<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> Goldschmidt u. Kisser, Berl. Berichte 20 (1887), 2073.

<sup>2)</sup> Goldschmidt, ibidem 26 (1893), 2086; Wallach, Liebigs Annalen 346 (1906), 266.

<sup>3)</sup> Wallach u. Schrader, Liebigs Annalen 279 (1894), 377.

<sup>4)</sup> Wallach u. Schrader, ibidem 380; Wallach, ibidem 305 (1899), 223.

<sup>5)</sup> Rupe u. Schlochoff, Berl. Berichte 38 (1905), 1719.

<sup>6)</sup> Best, Berl. Berichte 27 (1894), 1218; Wallach, ibidem 1495.

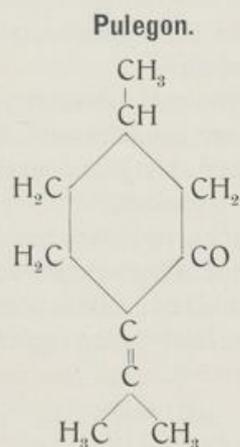
<sup>7)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 2148.

<sup>8)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 118; 279 (1894), 374.

<sup>9)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 279 (1894), 369.

Wird Carvon mit Ammoniumformiat erhitzt, so bildet sich Dihydrocarvylamin<sup>1)</sup>; dieselbe Verbindung entsteht, wenn Carvoxim mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert wird<sup>2)</sup>.

Carvon hat einen so charakteristischen Geruch, daß man es sofort daran erkennen kann. Will man es rein aus Fraktionen eines ätherischen Öles abscheiden, so kann dies mit Hilfe von Schwefelwasserstoff oder von neutralem Natriumsulfit geschehen (S. o.); bemerkt sei, daß die Schwefelwasserstoffverbindung nicht, wie Beyer<sup>3)</sup> angibt, bei 187° schmilzt, sondern erst bei 210 bis 211°<sup>4)</sup>.



Pulegon, ein Keton  $C_{10}H_{16}O$ , ist bisher nur in Ölen von Labiaten aufgefunden worden, in denen es oft in großer Menge und häufig in Gemeinschaft mit Menthol und Menthon vorkommt. Poleiöl enthält etwa 80% davon, auch Diptam-Dostenöl besteht zum großen Teil aus Pulegon, außerdem ist es nachgewiesen worden in den Ölen von *Hedeoma pulegioides*, *Pycnanthemum lanceolatum*, *Bystropogon organifolius* und *Calamintha Nepeta*. In allen diesen Ölen kommt es nur in der rechtsdrehenden Form vor. Im canadischen Minzenöl, japanischen Pfefferminzöl

<sup>1)</sup> Leuckart u. Bach, Berl. Berichte **20** (1887), 113; Wallach, Berl. Berichte **24** (1891), 3984.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **275** (1893), 119.

<sup>3)</sup> Arch. der Pharm. **221** (1883), 285.

<sup>4)</sup> Claus u. Fahrion, Journ. f. prakt. Chem. II. **39** (1889), 365; Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 29, Anm.

und im Majoranöl hat man gleichfalls Pulegon nachgewiesen, es fehlen hier aber Angaben über die Drehung.

Da Poleiöl wesentlich aus Pulegon besteht, so kann man dieses Keton schon durch fraktionierte Destillation des Öles ziemlich rein erhalten; reiner gewinnt man es aus der Bisulfitverbindung, die sich beim längeren Schütteln des mit Alkohol ( $\frac{1}{4}$  Vol.) verdünnten Poleiöls mit Natriumbisulfitlösung ausscheidet<sup>1)</sup>, oder aus seiner Verbindung mit neutralem Natriumsulfit; seine Reaktionsfähigkeit mit letzterem ermöglicht auch seine quantitative Bestimmung (vgl. hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Ketonbestimmung). Auch das durch Säuren spaltbare Semicarbazon kann zur Reinigung von Pulegon benutzt werden.

Synthetisch ist Pulegon auf Umwegen aus Citronellal dargestellt worden<sup>2)</sup>; ein anderes, mit dem natürlichen nicht identisches Keton hat Wallach<sup>3)</sup> bei der Kondensation von 1,3-Methylcyclohexanon mit Aceton erhalten.

Pulegon ist eine anfangs farblose, bei längerem Stehen sich schwach gelblich färbende Flüssigkeit von an Menthon erinnerndem, pfefferminzähnlichem, süßlichem Geruch.

Für das nur durch Destillation gereinigte Keton fanden Beckmann und Pleissner<sup>4)</sup>:

Sdp. 130 bis 131° (60 mm),  $d_{20}^{\circ}$  0,9323,  $[\alpha]_D + 22,89^{\circ}$ ,  $n_D$  1,47018.

Barbier<sup>5)</sup> gibt an:

Sdp. 222 bis 223°,  $d_{23}^{\circ}$  0,9293,  $[\alpha]_D + 25^{\circ}15'$ .

Für das aus der Bisulfitverbindung dargestellte Pulegon ermittelten Baeyer und Henrich<sup>6)</sup>:

Sdp. 100 bis 101° (15 mm),  $[\alpha]_D + 22,94^{\circ}$ ,  
und Wallach<sup>7)</sup>:

Sdp. 221 bis 222°,  $d$  0,936,  $n_D$  1,4846.

<sup>1)</sup> Baeyer, Berl. Berichte 28 (1895), 652.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 913; 30 (1897), 22.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 1597, 2955; Liebigs Annalen 300 (1898), 267.

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen 262 (1891), 3, 4, 20.

<sup>5)</sup> Compt. rend. 114 (1892), 126.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 653.

<sup>7)</sup> Ibidem 1965.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachtet:

$d_{15}^{\circ}$  0,939 bis 0,941,  $\alpha_D + 20$  bis  $+ 23^{\circ}$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,484 bis 1,488, löslich in 4,5 Vol. 60- und in 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Für ein reines, aus der Sulfitverbindung regeneriertes Präparat wurde bestimmt:

Sdp.  $224^{\circ}$  (750 mm), 93 bis  $94^{\circ}$  (8 bis 9 mm),  $85^{\circ}$  (5 mm),  $d_{15}^{\circ}$  0,9405,  $\alpha_D + 20^{\circ}48'$ ,  $n_{D20}^{\circ}$  1,48796.

Als ungesättigte Verbindung liefert Pulegon mit Brom ein, flüssiges, Dibromid, aus dem durch Kochen mit Natriummethylat Pulegensäure,  $C_{10}H_{16}O_2$ , entsteht, von der sich eine große Reihe von Derivaten ableiten, und die als Ausgangspunkt für ausgedehnte Untersuchungen gedient hat. Mit Chlor- und Bromwasserstoff entstehen kristallisierende Additionsprodukte<sup>1)</sup>.

Pulegon zeigt den Charakter eines Ketons; bei vorsichtiger Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung bildet sich jedenfalls zunächst der Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Pulegol<sup>2)</sup>, bei weiterer Wasserstoffzufuhr entsteht das gesättigte l-Menthol,  $C_{10}H_{20}O$ <sup>3)</sup>.

Wird Pulegon mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Alkali gekocht oder mit Wasser im Autoklaven auf  $250^{\circ}$  erhitzt, so wird es unter Wasseraufnahme in Aceton und 1,3-Methylcyclohexanon,  $C_7H_{12}O$ , gespalten<sup>4)</sup>.

Pulegon reagiert zwar mit Hydroxylamin, doch ist ein Oxim des normalen Ketons noch nicht bekannt. Was man bisher dafür hielt, ist Isopulegonoxim, da, wie Wallach<sup>5)</sup> nachwies, bei Gegenwart von Alkali und Hydroxylamin eine Isomerisation des Pulegons zu (aktivem) Isopulegon eintritt. Gleichzeitig wird das Pulegon hierbei durch das Alkali ziemlich weitgehend in der oben angegebenen Weise hydrolytisch gespalten, so daß die Ausbeute an Oxim sehr zu wünschen übrig läßt. Die besten Resultate erhielt Wallach<sup>6)</sup> nach folgender Vorschrift:

<sup>1)</sup> Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen 262 (1891), 21; Baeyer u. Henrich, Berl. Berichte 28 (1895), 653.

<sup>2)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 914.

<sup>3)</sup> Beckmann u. Pleissner, loc. cit. 30.

<sup>4)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 289 (1896), 338; 365 (1909), 243.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 365 (1909), 240.

<sup>6)</sup> Ibidem 244.

10 g Pulegon werden in 30 ccm absoluten Alkohols gelöst, eine Auflösung von 30 g festem Kali in 20 ccm Wasser hinzugefügt und sodann eine Auflösung von 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 ccm Wasser möglichst schnell eingetragen. Dabei ist aber darauf zu achten, daß bei diesen Operationen die Temperatur der Reaktionsmasse  $75^{\circ}$  nicht überschreitet. Erst zuletzt wird das Produkt noch etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbad auf  $85^{\circ}$  erwärmt.

Nach dem Erkalten gießt man die Masse auf Eis und überläßt sie einige Zeit sich selbst. Dann äthert man das Oxim, das sich gewöhnlich in großen Flocken abscheidet, aus, destilliert von der abgehobenen ätherischen Lösung den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oxim scheidet sich in der Vorlage sofort in Form feiner Nadeln ab, die auf Asbest abfiltriert und umkristallisiert werden. Aus Äther und Ligroin umkristallisiert, schmilzt es bei 120 bis  $121^{\circ}$ . Durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol ist es Wallach gelungen, den Schmelzpunkt schließlich auf 123 bis  $124^{\circ}$  zu bringen. Das Oxim ist linksdrehend,  $[\alpha]_{D_{22}} - 25,833^{\circ}$ . Beim Erwärmen des Oxims mit Oxalsäure erhält man Isopulegon, während durch Erhitzen mit Schwefelsäure Pulegon wiedergewonnen wird, indem die Schwefelsäure das Isopulegon wieder zu Pulegon invertiert.

Außer diesem Oxim sind noch zwei weitere Reaktionsprodukte des Pulegons mit Hydroxylamin bekannt, nämlich eine bei 155 bis  $157^{\circ}$  schmelzende, durch Anlagerung von Hydroxylamin an die Doppelbindung im Pulegon entstehende Verbindung  $C_{10}H_{16}O, NH_2OH^1)$  und ein Dioxim (Oxaminooxim),  $C_{10}H_{16}NOH.NH_2OH$ , vom Smp.  $118^{\circ 2)}$ .

Das durch Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon entstehende Semicarbazon schmilzt bei  $167,5$  bis  $168^{\circ 3)}$ . Es ist in Äther schwer löslich.

Schneller und einfacher soll nach Baeyer und Henrich<sup>4)</sup> der Nachweis durch das charakteristische Bisnitropulegon zu

<sup>1)</sup> Beckmann u. Pleissner, Liebigs Annalen 262 (1891), 6; Wallach, ibidem 365 (1909), 246.

<sup>2)</sup> Semmler, Berl. Berichte 38 (1905), 146.

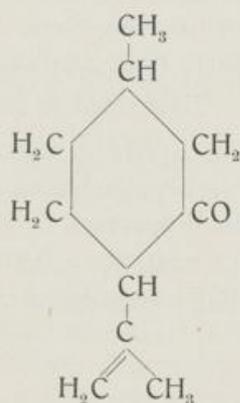
<sup>3)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 365 (1909), 246.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 654; vergl. Baeyer u. Prentice, Berl. Berichte 29 (1896), 1078; Gage, Pharm. Review 16 (1898), 413.

führen sein. Um dieses darzustellen wird eine durch eine gute Kältemischung abgekühlte Lösung von 2 ccm Pulegon oder pulegonhaltigen Öles in 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit mit einer ganz geringen Menge Salzsäure versetzt; nach kurzer Zeit soll sich die Bisnitroverbindung in Gestalt feiner Nadeln vom Smp.  $81,5^{\circ}$  abscheiden, die durch Aufstreichen auf poröse Tonplatten und Waschen mit Petroläther rein zu erhalten sind; beim Umkristallisieren zersetzen sie sich. Isopulegon gibt diese Reaktion nicht.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht Pulegon unter Abspaltung von Aceton in aktive, bei  $84$  bis  $85^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Methyladipinsäure,  $C_7H_{10}O_4$ , über; diesem Ergebnis entsprechend hat Semmler<sup>1)</sup> dem Pulegon die oben befindliche Formel gegeben, die die leichte Spaltbarkeit in Aceton und Methylhexanon erklärlich erscheinen läßt.

#### Isopulegon.



Dieses Keton, das bisher noch nicht in ätherischen Ölen gefunden worden ist, soll hier nur kurz erwähnt werden. Es läßt sich in der auf S. 464 beschriebenen Weise aus Pulegon über das Oxim darstellen. Außerdem kann man es aus Pulegonhydrobromid durch Behandlung mit basischem Bleinitrat gewinnen<sup>2)</sup> oder aus Citronellal durch Überführung desselben

<sup>1)</sup> Berl. Berichte **25** (1892), 3515.

<sup>2)</sup> Harries u. Roeder, Berl. Berichte **32** (1899), 3368.

in Isopulegol (s. S. 403) und Oxydation des letzteren zu Isopulegon<sup>1)</sup>.

Während nach den beiden erstgenannten Methoden ein einheitliches, aktives Produkt erhalten wird, entsteht bei der Umwandlung von Citronellal in Isopulegon ein Gemisch von aktivem und inaktivem Keton, deren Mengenverhältnis zueinander je nach den Versuchsbedingungen wechselt<sup>2)</sup>. Das aktive Isopulegon liefert ein gleichfalls aktives Oxim vom Smp. 120 bis 121° (resp. 123 bis 124°, s. S. 464), das inaktive ein inaktives Oxim, dessen Schmelzpunkt Wallach zu 138 bis 139°<sup>3)</sup> ermittelte. Die Trennung der beiden Oxime gelingt nach Wallach am besten durch häufiges Umkristallisieren aus Methylalkohol, worin das niedrig schmelzende Oxim leichter löslich ist; es ist aber nur schwer völlig frei von dem höher schmelzenden Oxim zu erhalten und zeigt daher meist einen unscharfen Schmelzpunkt.

Dem aktiven Isopulegon entspricht ein in Äther leicht lösliches, bei 172 bis 174° schmelzendes Semicarbazon, dem inaktiven ein in Äther schwer lösliches vom Smp. 182 bis 183°.

Für ein aus d-Citronellal erhaltenes Isopulegon geben Tiemann und Schmidt<sup>4)</sup> folgende Eigenschaften an:

Sdp. 90° (12 mm),  $d_{17,5^{\circ}}$  0,9213,  $\alpha_D + 10^{\circ}15'$ ,  $n_D$  1,4690.

Harries und Roeder<sup>5)</sup> beobachteten an einem aus Pulegonhydrobromid gewonnenen Präparat:

Sdp. 98 bis 100° (13 mm),  $d_{19,5^{\circ}}$  0,9192,  $\alpha_D - 7^{\circ}8'$ .

Zur Charakterisierung können die erwähnten Derivate dienen.

<sup>1)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte **30** (1897), 22; Tiemann, ibidem **32** (1899), 825.

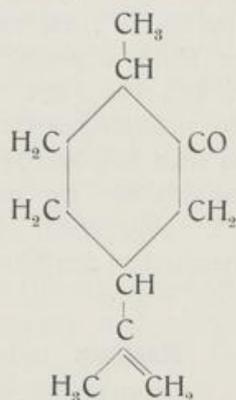
<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen **365** (1909), 253. Harries u. Roeder nahmen die Existenz zweier stereoisomerer Ketone,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isopulegon, an. Berl. Berichte **32** (1899), 3362. Ersteres ist mit dem aktiven, letzteres mit dem inaktiven Isopulegon identisch.

<sup>3)</sup> Harries u. Roeder sowie Semmler fanden 143°, was Wallach (loc. cit.) darauf zurückführt, daß diese Beobachter von aktiven Bestandteilen ganz freie Präparate in Händen hatten.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte **30** (1897), 28.

<sup>5)</sup> loc. cit. 3371.

## Dihydrocarvon.



Dieses Keton wurde erst in neuerer Zeit im Laboratorium von Schimmel & Co.<sup>1)</sup> im Kümmelöl nachgewiesen.

Künstlich wird es erhalten aus Dihydrocarveol durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung<sup>2)</sup> oder durch direkte Reduktion des Carvons mit Zinkstaub und Alkali oder Eisessig<sup>3)</sup>; nebenbei entsteht immer ein wenig Dihydrocarveol.

Dihydrocarvon verbindet sich leicht mit Natriumbisulfit<sup>2)</sup> und läßt sich mit Hilfe dieser Verbindung in reinem Zustande gewinnen.

Es ist eine gleichzeitig nach Menthon und Carvon riechende Flüssigkeit, für die Wallach (loc. cit.) folgende Eigenschaften angibt:

Sdp. 221 bis 222°,  $d_{19}^0$  0,928,  $n_{D19}^0$  1,47174. Die Drehung wechselt je nach dem Ausgangsmaterial, d-Carvon liefert linksdrehendes, l-Carvon rechtsdrehendes Dihydrocarvon.

Schimmel & Co. (loc. cit.) führen für ein aus Kümmelöl isoliertes Dihydrocarvon folgende Konstanten an:

Sdp. 221° (735,5 mm),  $d_{15}^0$  0,9297,  $\alpha_D$   $-16^0 18'$ ,  $n_{D20}^0$  1,47107.

Als charakteristische Verbindungen sind zu erwähnen: Das Dibromid, das sich nach Wallach<sup>4)</sup> leicht bildet durch Eintropfen von Brom in die Lösung von Dihydrocarvon in Eis-

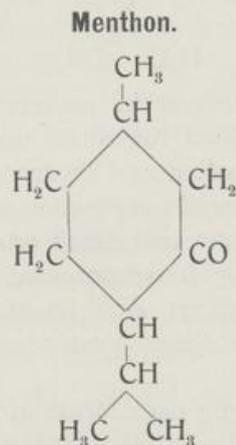
<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 115.

<sup>3)</sup> Wallach u. Schrader, ibidem 279 (1894), 377.

<sup>4)</sup> Ibidem 279 (1894), 389; 286 (1895), 127.

essig-Bromwasserstoffsäure. Die aktiven Modifikationen des Dibromids schmelzen bei 69 bis 70°, das racemische Gemisch bei 96 bis 97°. Das aktive Oxim schmilzt bei 88 bis 89°, das racemische Gemisch bei 115 bis 116°. Die Oxime drehen in demselben Sinne wie die zugehörigen Ketone<sup>1)</sup>. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons wird von Wallach<sup>2)</sup> zu 189 bis 191°, von Harries und Roeder<sup>3)</sup> für ein mit Äther gewaschenes Präparat zu 201 bis 202° angegeben. Zur Charakterisierung des Dihydrocarvons können, neben den Konstanten, die erwähnten Verbindungen dienen.



Menthon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , kommt in beiden optischen Modifikationen in der Natur vor. Als d-Menthon hat man es nachgewiesen im Öl von *Barosma pulchellum* und im Pennyroyal- oder amerikanischen Poleiöl (von *Hedeoma pulegioides*); als l-Menthon im Réunion-Geraniumöl, Buccoblätteröl, Pfefferminzöl und Pennyroyalöl. Im Poleiöl (von *Mentha Pulegium*), im Öl von *Bystropogon organifolius* und im Cassieblütenöl (?) ist gleichfalls Menthon gefunden worden, in den betreffenden Arbeiten ist aber die Drehung nicht angegeben.

Da sich Menthon mit Bisulfiten nicht verbindet und durch fraktionierte Destillation allein von den begleitenden Verbindungen nicht zu befreien ist, so kann es nur mit Hilfe seines Oxims oder

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 117; 279 (1894), 381.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 1960.

<sup>3)</sup> Ibidem 32 (1899), 3372, Anm.

Semicarbazons aus den betreffenden Ölfractionen isoliert werden; es ist jedoch zu beachten, daß sich bei der Spaltung dieser Verbindungen, die meist durch verdünnte Schwefelsäure bewirkt wird, das Drehungsvermögen des Ketons ändert.

Durch Oxydation des Menthols mit dem von Beckmann empfohlenen Chromsäuregemisch gelangt man leicht zu reinem l-Menthon mit normalem Drehungsvermögen<sup>1)</sup>.

Auf synthetischem Wege ist Menthon mehrfach erhalten worden.

Reines Menthon ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, die Pfefferminzgeruch und schwach kühlenden, bitteren Geschmack besitzt. Für das aus Menthol durch Oxydation gewonnene Keton fand Beckmann:<sup>2)</sup>

Sdp. 207°,  $d_{20^\circ}$  0,8960,  $[\alpha]_{D20^\circ}$  — 28,18°,  $n_{D12^\circ}$  1,4525  
und ferner Binz:

$d_{24^\circ}$  0,8934,  $[\alpha]_{D24^\circ}$  — 27,67°<sup>3)</sup>.

Das aus dem Semicarbazon (Smp. 184°) regenerierte Menthon besitzt nach Wallach:

Sdp. 208°,  $d$  0,894,  $n_D$  1,4496<sup>4)</sup>.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet:  $d_{15^\circ}$  0,894 bis 0,899,  $\alpha_D$  — 20° 27' bis — 26° 10',  $n_{D20^\circ}$  1,450 bis 1,451, löslich in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

$d_{15^\circ}$  0,8971,  $\alpha_D$  — 26° 10',  $[\alpha]_D$  — 29,17°.

Wird l-Menthon bei niedriger Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, so geht es in das rechtsdrehende Isomere über<sup>5)</sup>. Auf diese Weise erhielt Beckmann scheinbar ein d-Menthon von gleicher Drehungsintensität ( $[\alpha]_D + 28,1^\circ$ ) wie das angewandte l-Menthon ( $[\alpha]_D - 28,5^\circ$ ); es stellte sich aber heraus, daß ersteres nicht der optische Antipode des letzteren war, sondern aus einem Gemisch von unverändertem l-Menthon mit einem stärker drehenden d-Isomenthon bestand. Ein sehr hoch drehendes d-Isomenthon bekam er auf folgendem Wege: Menthonoxim wurde reduziert, das dabei entstehende Menthyl-

<sup>1)</sup> Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 325.

<sup>2)</sup> Ibidem, 327.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1893), 727.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 1963.

<sup>5)</sup> Beckmann, loc. cit. 334.

amin mit salpetriger Säure behandelt und das gebildete Menthol oxydiert. Das Isomenthon zeigt die spezifische Drehung  $+93,2^{\circ}$  <sup>1)</sup>.

Beckmann ist der Ansicht, daß dieser Drehungswechsel durch Behandlung mit Säuren unter intermediärer Enolisierung erfolgt; dafür spricht auch die Beobachtung von Mannich und Hâncu <sup>2)</sup>, daß sich aus l-Menthon ( $[\alpha]_D -22,4^{\circ}$ ) durch längeres Erhitzen mit Acetanhydrid auf  $240^{\circ}$  der Ester des 1-Methyl-4-methoxyäthylcyclohexen-(2 oder 3)-ol-3 (Sdp.  $98^{\circ}$  bei 11 mm;  $\alpha_D +6,65^{\circ}$ ) bildet, aus dem durch Verseifung ein rechtsdrehendes Menthon ( $\alpha_D +1,54^{\circ}$  im 20 mm-Rohr) entsteht.

Überhaupt ist die Veränderlichkeit des Drehungsvermögens bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Menthon sehr bemerkenswert.

Bei der Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in den zugehörigen sekundären Alkohol l-Menthol,  $C_{10}H_{20}O$ , über; daneben entstehen geringe Mengen eines schwach rechts drehenden Isomenthols, bei Verwendung indifferenten Lösungsmittel auch das bei  $94^{\circ}$  schmelzende Menthopinakon <sup>3)</sup>.

Mit Hydroxylamin in alkoholisch-wässriger Lösung kondensiert sich das l-Menthon leicht zu dem bei 60 bis  $61^{\circ}$  schmelzenden l-Menthonoxim <sup>4)</sup>; die anderen Modifikationen des Menthons geben höher schmelzende oder flüssige Oxime.

Wird das Oxim mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, so geht es in ein aliphatisches Nitril,  $C_{10}H_{17}CN$ , über, das bei weiterer Umwandlung Verbindungen liefert, die große Ähnlichkeit mit den Gliedern der Citronellalreihe aufweisen <sup>5)</sup>. Durch Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht aus dem l-Menthonoxim ein Laktam, das Menthonisoxim, Smp.  $119^{\circ}$  <sup>6)</sup>.

Semicarbazid reagiert auf Menthon unter Bildung des in Nadeln kristallisierenden, bei  $184^{\circ}$  schmelzenden Semicarbazons <sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 847.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 570.

<sup>3)</sup> Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 18, 30.

<sup>4)</sup> Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 330; Wallach, Liebigs Annalen 277 (1893), 157; 278 (1894), 304.

<sup>5)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 278 (1894), 308; 296 (1897), 120; 312 (1900), 171.

<sup>6)</sup> Beckmann u. Mehrländer, Berl. Berichte 20 (1887), 1508; Wallach, Liebigs Annalen 278 (1894), 304.

<sup>7)</sup> Wallach, Berl. Berichte 28 (1895), 1963; Beckmann, Liebigs Annalen 289 (1896), 366.

Zu erwähnen sind auch das Thiosemicarbazon vom Smp. 155 bis 157° und das bei 177° schmelzende Semioxamazon.

Wird Menthon mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydiert, so bildet sich zunächst eine flüssige Ketonsäure  $C_{10}H_{18}O_3$  (Keto- oder Oxymenthylsäure)<sup>1)</sup>, die bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäuregemisch in die zweibasische  $\beta$ -Methyladipinsäure ( $\beta$ -Pimelinsäure Arths)<sup>2)</sup> übergeht, also in dasselbe Abbauprodukt, das auch aus Pulegon und Citronellal entsteht.

Läßt man Isoamylnitrit und Salzsäure in der Kälte auf Menthon einwirken, so bildet sich neben Bisnitrosomenthon,  $(C_{10}H_{17}O \cdot NO)_2$ , Smp. 112,5°, das bei 103° schmelzende Oxim der Ketomenthylsäure, des ersten Oxydationsproduktes des Menthons<sup>3)</sup>.

Wirkt Brom (2 Mol.) auf Menthon (1 Mol.) in Chloroformlösung ein, so entsteht ein kristallisierendes Dibrommenthon,  $C_{10}H_{16}Br_2O$  (Smp. 79 bis 80°), das durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin in Thymol überführbar ist<sup>4)</sup>.

Diese Umwandlungen, sowie auch die von Jünger und Klages<sup>5)</sup> bewirkte Überführung des Menthons in 3-Chlorcymol, stehen im Einklang mit der ihm zugeschriebenen, obenstehenden Formel, die auch die Verwandtschaft des Menthons mit dem Pulegon zum Ausdruck bringt.

Um Menthon zu identifizieren, benutzt man entweder das Semicarbazon oder das Oxim, deren Darstellung in üblicher Weise erfolgt. Zur weiteren Charakterisierung kann man das Keton zu Menthol reduzieren und dieses in den Benzoësäureester überführen (s. Menthol). Über quantitative Menthonbestimmung siehe im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Ketonbestimmung.

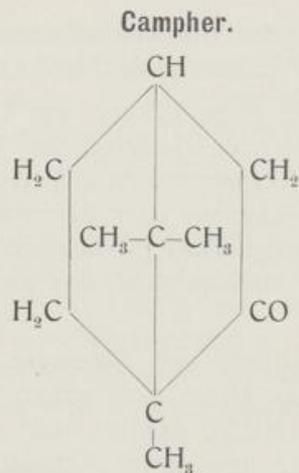
<sup>1)</sup> Beckmann u. Mehrländer, Liebigs Annalen 289 (1896), 368.

<sup>2)</sup> Arth, Annales de Chim. et Phys. VI. 7 (1886), 433; Beckmann u. Mehrländer, loc. cit. 378; Manasse u. Rupe, Berl. Berichte 27 (1894), 1818.

<sup>3)</sup> Baeyer u. Manasse, Berl. Berichte 27 (1894), 1913, 1914; s. auch Baeyer u. Oehler, Berl. Berichte 29 (1896), 27.

<sup>4)</sup> Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte 29 (1896), 418.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 29 (1896), 315.



d-Campher, zum Unterschiede vom Borneocampher (d-Borneol) auch Japan- oder Laurineencampher genannt, wird neben Campheröl im Großen durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Holze von *Cinnamomum Camphora* gewonnen; d-Campher ist außerdem gefunden worden im Siam-Cardamomenöl, amerikanischen Wurmsamenöl, Campherblätteröl, Sassafrasöl, Apopinöl (?), Rosmarinöl, Spiköl, Öl von *Lavandula Stoechas*, Réunion-Basilicumöl, Öl von *Basilicum canum*, Dalmatiner Salbeiöl; l-Campher in einem Salbeiöl (*Salvia grandiflora* ?), Öl von *Artemisia Herba-alba*, *A. cana* (?), Mutterkrautöl, Rainfarnöl und Öl von *Blumea balsamifera*; i-Campher im Öl von *Chrysanthemum sinense* var. *japonicum*. Auch liegen noch einige Angaben über das Vorkommen des Camphers vor, wobei aber die Drehungsrichtung nicht angegeben ist. So beim Öl von *Piper camphoriferum*, *P. angustifolium* var. *ossanum*, Zimtwurzelöl und Seychellen-Zimtrindenöl. Erwähnt sei auch, daß Campher vielleicht durch ein Tier, *Polyzonium rosalbum*, ausgeschieden wird<sup>1)</sup>.

Synthetisch ist Campher durch trockne Destillation des Blei-<sup>2)</sup> oder Calciumsalzes<sup>3)</sup> der Homocamphersäure (Haller's Hydroxycamphocarbonsäure) erhalten worden; diese Synthese

<sup>1)</sup> Cook, Chem. Zentralbl. 1901, I. 191.

<sup>2)</sup> Haller, Contrib. à l'étude du camphre. Thèse. Nancy 1879, p. 34; Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 324.

<sup>3)</sup> Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen 289 (1896), 5.

war aber eine nur teilweise, da die Homocamphersäure aus einem Derivat des Camphers dargestellt worden war. Von Komppa<sup>1)</sup> ist später eine vollständige Synthese des Camphers ausgeführt worden, indem es ihm gelang, auch die Camphersäure synthetisch zu gewinnen.

Campher läßt sich aus den Ölen oft schon durch Ausfrieren, eventuell nach vorhergegangener Fraktionierung, abscheiden. Er bildet eine körnig-kristallinische, farblose, durchscheinende Masse, die sehr zur Sublimation neigt, sich in organischen Lösungsmitteln leicht löst und einen charakteristischen Geruch besitzt. Kleine Stückchen auf Wasser geworfen rotieren lebhaft. Seine Eigenschaften sind nach den verschiedenen Beobachtern folgende:

$d_{15}^0$  0,9853 (an l-Campher bestimmt<sup>2)</sup>);

Smp. 176,3 bis 176,5°, Sdp. 209,1° (759 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf<sup>3)</sup>);

Smp. 178,4°,  $[\alpha]_D + 41,44^0$  und  $- 42,76^0$ <sup>4)</sup>);

Smp. 175°, Sdp. 204°<sup>5)</sup>);

Smp. 175°, Sdp. 204°,  $[\alpha]_D \pm 44,22^0$  in 20-prozentiger alkoholischer Lösung<sup>6)</sup>).

Der Weltverbrauch von Campher ist außerordentlich groß, namentlich werden zur Herstellung von Celluloidwaren enorme Mengen verarbeitet, aber auch zur Fabrikation von rauchlosem Pulver, zu Desinfektions- und medizinischen Zwecken findet er ausgedehnte Verwendung. Dieser große Bedarf hat Veranlassung zu seiner synthetischen Darstellung aus Terpentinöl im Großen gegeben, und die Aufgabe ist auch gelöst worden. Im allgemeinen werden zwei Wege dazu eingeschlagen: Pinen wird entweder durch Salzsäure in Bornylchlorid übergeführt, das über Camphen und Isoborneol in Campher umgewandelt werden kann, oder Pinen wird hierzu direkt in Ester des Borneols resp. Isoborneols verwandelt.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 36 (1903), 4332; 41 (1908), 4470; Liebigs Annalen 368 (1909), 110; 370 (1909), 209.

<sup>2)</sup> Chautard, Jahresber. d. Chem. 1863, 555.

<sup>3)</sup> Foerster, Berl. Berichte 23 (1890), 2983.

<sup>4)</sup> Haller, Compt. rend. 105 (1887), 229.

<sup>5)</sup> Landolt, Liebigs Annalen 189 (1877), 333.

<sup>6)</sup> Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 353. — Über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration auf das Drehungsvermögen s. Landolt loc. cit. u. Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892), 701.

Der Campher hat überhaupt von jeher das Interesse der Chemiker erregt, und seine Literatur ist zu einem bedeutenden Umfange angewachsen. Dem Zwecke dieses Buches entsprechend, sollen hier nur die für seine Charakterisierung besonders geeigneten Verbindungen berücksichtigt werden.

Seiner chemischen Natur nach ist der Campher,  $C_{10}H_{16}O$ , ein Keton, das sich nicht mit Bisulfit verbindet. Hydroxylamin reagiert damit unter Bildung des Oxims (s. u.), aus dem sich jedoch das reine Keton nicht wieder erhalten läßt, da es beim Behandeln mit Säuren Wasser abspaltet und in das Amid resp. die Nitrile, der Campholensäure,  $C_9H_{15}\cdot CN$  übergeht.

Wird Campheroxim in äthyl- oder besser amylalkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so entstehen zwei isomere Bornylamine (Smp.  $163^{\circ}$  und  $180^{\circ}$ )<sup>1)</sup>; eine ähnliche, bei  $159$  bis  $160^{\circ}$  schmelzende Base wird beim Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat auf  $220$  bis  $230^{\circ}$  erhalten<sup>2)</sup>.

Bei der Reduktion geht Campher unter Aufnahme von Wasserstoff in den Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Borneol, über; erfolgt diese Anlagerung in indifferenten Lösungsmitteln, so entsteht neben wenig Isoborneol auch Campherpinakon, Smp.  $157$  bis  $158^{\circ}$ <sup>3)</sup>, während in alkoholischer Lösung wesentlich ein Gemisch von Borneol und Isoborneol erhalten wird<sup>4)</sup>.

Die Oxydation mit Salpetersäure führt zur zweibasischen Camphersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$  (Smp. der aktiven Verbindung  $187^{\circ}$ , der inaktiven  $204$  bis  $205^{\circ}$ ), und weiterhin zur dreibasischen Camphoronsäure,  $C_9H_{14}O_6$  (Smp.  $139^{\circ}$ ). Aus der Konstitution der Zersetzungsprodukte dieser Säuren sind vielfach Schlüsse auf die Konstitution des Camphers gezogen worden; von den vielen für dieses Keton vorgeschlagenen Formeln ist zur Zeit die oben angegebene Bredtsche<sup>5)</sup> jetzt allgemein anerkannt.

Wasserentziehende Mittel wirken sehr energisch auf Campher ein; so entsteht durch Phosphorsäureanhydrid p-Cymol, durch

<sup>1)</sup> Forster, Journ. chem. Soc. 73 (1898), 386.

<sup>2)</sup> Leuckart u. Bach, Berl. Berichte 20 (1887), 104; Wallach u. Griepenkerl, Liebigs Annalen 269 (1892), 347.

<sup>3)</sup> Beckmann, Berl. Berichte 27 (1894), 2348; Liebigs Annalen 292 (1896), 1.

<sup>4)</sup> Beckmann, Journ. f. prakt. Chem. II. 55 (1897), 35.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 3049.

konz. Schwefelsäure und Zinkchlorid bilden sich neben diesem noch andere Produkte. Bei der Einwirkung von Jod wird Carvacrol erhalten.

Zur Identifizierung des Camphers benutzt man das Oxim. Diese von Nägeli<sup>1)</sup> entdeckte Verbindung stellt man am besten nach dem Verfahren von Auwers<sup>2)</sup> dar, indem man eine Lösung von 10 T. Campher in der 10 bis 20fachen Menge 90-prozentigen Alkohols mit einer Auflösung von 7 bis 10 T. Hydroxylaminchlorhydrat und 12 bis 17 T. Natronlauge versetzt und solange im siedenden Wasserbade digeriert, bis sich der auf Zusatz von Wasser zunächst ausgeschiedene Körper klar in Natronlauge löst. Das durch Wasser ausgefällte Oxim wird aus Alkohol oder Ligroin umkristallisiert; es schmilzt bei 118 bis 119°<sup>3)</sup> und ist, wenn aus d-Campher bereitet, linksdrehend, während das Oxim des l-Camphers Rechtsdrehung zeigt<sup>4)</sup>. In alkoholischer Lösung beträgt  $[\alpha]_D \pm 41,3^\circ$ .

Zum Nachweis des Camphers können ferner noch herangezogen werden das bei 236 bis 238° schmelzende Semicarbazon, das p-Bromphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 101°<sup>5)</sup>, die bei 80 bis 81° schmelzende Oxymethylenverbindung und die Benzylidenverbindung, deren aktive Formen bei 95 bis 96° und deren inaktive bei 78° schmelzen.

Oft hat man Campher neben Borneol nachzuweisen. Nach dem Verfahren von Haller<sup>6)</sup> erwärmt man das Gemisch mit Bernsteinsäure- oder Phthalsäureanhydrid und macht alkalisch, wodurch der entstandene saure Borneolester in Lösung geht. Der Campher kann der alkalischen Lösung dann mit Äther entzogen werden. Ferner kann man das Borneol z. B. mit Bernsteinsäure oder Stearinsäure in hochsiedende Ester überführen, von denen der Campher durch Wasserdampfdestillation zu trennen ist. Nach einem anderen Verfahren wird das Gemisch oximiert und das entstandene Campheroxim mit verdünnter Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 16 (1883), 497.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 22 (1889), 605.

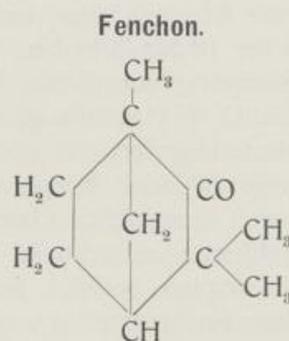
<sup>3)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 10; Bredt u. v. Rosenberg, Liebigs Annalen 289 (1896), 6.

<sup>4)</sup> Beckmann, Liebigs Annalen 250 (1889), 354.

<sup>5)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 28 (1895), 2191.

<sup>6)</sup> Compt. rend. 108 (1889), 1308.

in Lösung gebracht. Durch Ausäthern wird aus dem Gemisch das Borneol entfernt, doch muß die ätherische Lösung noch mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure behandelt werden, da der Äther auch etwas Campheroxim aufnimmt.



Eine dem Campher sehr ähnliche, aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Verbindung  $C_{10}H_{16}O$  ist das Fenchon, das in ätherischen Ölen in beiden optisch aktiven Modifikationen vorkommt; d-Fenchon ist in Fenchelölen enthalten, während l-Fenchon einen Bestandteil des Thujaöles ausmacht. Das d-Fenchon ist außerdem im Öl von *Lavandula Stoechas* aufgefunden worden. Von dem im Öl von *Thuja plicata* nachgewiesenen Fenchon ist die Drehungsrichtung nicht angegeben.

Zu seiner Reinigung<sup>1)</sup> befreit man die fenchonhaltigen, bei etwa 190 bis 195° siedenden Fraktionen durch Oxydation mit konz. Salpetersäure oder Permanganatlösung von Beimengungen; Fenchon ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig und wird hierbei nur wenig angegriffen. Ist das Fenchon durch diese Behandlung schon ziemlich rein geworden, so erstarrt es in der Kälte und kann dann durch Kristallisation und Entfernung der flüssig bleibenden Anteile weiter gereinigt werden. Doch ist Fenchon auf diese Weise von geringen Mengen Campher, der sich bei dem Verfahren eventuell auch aus Borneolestern bilden kann, nicht zu befreien. Methoden zur Trennung dieser beiden Ketone sind weiter unten angegeben. Künstlich ist Fenchon durch Oxydation von Fenchylalkohol zu erhalten.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 130.

Das reine Fenchon ist eine wasserhelle, etwas ölige Flüssigkeit, die einen intensiv campherartigen Geruch und bitteren Geschmack besitzt. Seine physikalischen Eigenschaften werden von Wallach<sup>1)</sup> wie folgt angegeben:

Smp. + 5 bis 6°,  $d_{19}^0$  0,9465,  $d_{23}^0$  0,943,  $[\alpha]_{D18}^0$  + 71,97° resp. - 66,94° (in alkoholischer Lösung)<sup>2)</sup>,  $n_{D19}^0$  1,46306.

Für ein aus dem Semicarbazon regeneriertes d-Fenchon wurde von Wallach<sup>3)</sup> bestimmt:

Sdp. 192 bis 193°,  $d_{18}^0$  0,948,  $[\alpha]_D$  + 62,76°, resp. + 68,43° (in 13,76-prozentiger alkoholischer Lösung),  $n_{D18}^0$  1,46355.

Die Konstitution des Fenchons dürfte durch die obige, von Semmler<sup>4)</sup> aufgestellte Formel zum Ausdruck kommen, die auch durch die späteren Arbeiten anderer Forscher<sup>5)</sup> mehr und mehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

In seinem chemischen Verhalten ähnelt das Fenchon sehr dem Campher. Es ist namentlich von Wallach eingehend untersucht worden; im nachstehenden ist aber nur das berücksichtigt, was zur bequemen Identifizierung der Verbindung geeignet erscheint.

Ebensowenig wie Campher verbindet sich Fenchon mit Bisulfit, es ist aber auch gegen Phenylhydrazin indifferent; dagegen liefert es mit Hydroxylamin<sup>6)</sup> ein Oxim, das man zweckmäßig nach der von Wallach<sup>7)</sup> gegebenen Vorschrift darstellt. Danach werden einer Lösung von 5 g Fenchon in 80 ccm absoluten Alkohols eine Auflösung von 11 g Hydroxylaminchlorhydrat in 11 g heißen Wassers und 6 g gepulverte Pottasche zugesetzt. Nach einigem Stehen kristallisiert, namentlich wenn etwas Alkohol verdunstet, das Oxim aus, das durch Umkristallisieren aus Alkohol, Essigäther oder Äther zu reinigen ist. Die aktiven Formen haben den Smp. 164 bis 165°, die inaktive Form schmilzt

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 263 (1891), 131; 272 (1893), 102.

<sup>2)</sup> Diese niedrige Drehung erklärt sich durch einen geringen Camphergehalt des verwendeten Präparats. Wallach, Liebigs Annalen 353 (1907), 215.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 362 (1908), 195, Anm.

<sup>4)</sup> Chem. Ztg. 29 (1905), 1313; Berl. Berichte 39 (1906), 2581; 40 (1907), 439.

<sup>5)</sup> Bouveault u. Levallois, Compt. rend. 146 (1908), 180; Wallach, Liebigs Annalen 369 (1909), 63.

<sup>6)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 263 (1891), 136.

<sup>7)</sup> Liebigs Annalen 272 (1893), 104.

bei 158 bis 160°. Das Fenchonoxim verhält sich insofern dem Campheroxim gleich, als es durch Wasserabspaltung in die Nitrile der den Campholensäuren isomeren Fencholensäuren,  $C_{10}H_{15}N$ , übergeht.

Durch Reduktion entsteht aus dem aktiven Fenchon der bei 45° schmelzende Fenchylalkohol,  $C_{10}H_{18}O$ <sup>1)</sup>; dabei findet Drehungswechsel statt, sodaß aus d-Fenchon sich l-Fenchylalkohol bildet und umgekehrt. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert Fenchon neben Essig- und Oxalsäure Dimethylmalonsäure,  $(CH_3)_2C \cdot (COOH)_2$ , Smp. 188 bis 189°<sup>2)</sup>, bei Anwendung von konz. Salpetersäure auch Isocamphoronsäure und Dimethyltricarbaldehyd<sup>3)</sup>.

Wie Campher bei der Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid p-Cymol liefert, so gibt Fenchon bei derselben Behandlung m-Cymol. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure geht Fenchon in 4-Acetyl-1,2-xylol über<sup>4)</sup>.

Semmler<sup>5)</sup> konnte aus Fenchon durch Behandlung mit Natriumamid ein bei 94° schmelzendes Dihydrofencholensäureamid darstellen.

Das Semicarbazon des Fenchons bildet sich nur außerordentlich langsam und erst in letzter Zeit ist von Wallach<sup>6)</sup> ein bequemer Weg zu seiner Darstellung angegeben worden: 10 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit dem Reagens eine Auflösung von 10 g Fenchon in 50 ccm Alkohol vermischt. Man läßt die klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mindestens zwei Wochen stehen und destilliert dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf. Es geht Alkohol und unverbrauchtes Fenchon über, während in dem Destillationsrückstande das in kochendem Wasser nicht ganz unlösliche Semicarbazon teils auskristallisiert, teils in kompakter Masse zurückbleibt. Aus verdünnten alkoholischen Lösungen kristallisiert es in scharf ausgebildeten,

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 263 (1891), 143.

<sup>2)</sup> Wallach, ibidem 263 (1891), 134.

<sup>3)</sup> Gardner u. Cockburn, Journ. chem. Soc. 73 (1898), 708.

<sup>4)</sup> Marsh, Journ. chem. Soc. 75 (1899), 1058; Wallach, Liebigs Annalen 315 (1901), 295.

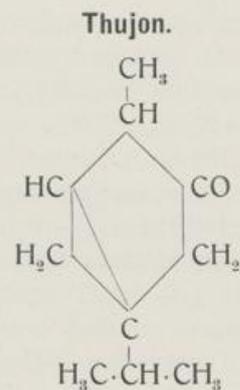
<sup>5)</sup> Berl. Berichte 39 (1906), 2578.

<sup>6)</sup> Liebigs Annalen 353 (1907), 211.

centimetergroßen, glänzenden, dicken rhombischen Prismen, die bei 182 bis 183° schmelzen. Die inaktive Form schmilzt bei 172 bis 173° und besitzt geringeres Kristallisationsvermögen.

Da sich das Semicarbazon des Camphers viel schneller bildet, so kann dieses Verhalten zur Abscheidung von Campher aus Fenchon benutzt werden<sup>1)</sup>. Eine andere, von Semmler<sup>2)</sup> angegebene Trennungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten beider Ketone beim Kochen mit Natrium. Campher reagiert dabei unter Bildung von Natriumcampher, während Fenchon unverändert bleiben soll. Durch Untersuchungen Wallachs<sup>3)</sup> hat sich aber herausgestellt, daß auch Fenchon beim Kochen mit Natrium nicht unverändert bleibt, sondern schließlich ebenso vollständig umgewandelt werden kann wie Campher, nur geht die Reaktion viel langsamer vor sich. Es ist also zu beachten, daß bei einer Trennung des Fenchons vom Campher durch Destillation über Natrium große Verluste eintreten.

Schließlich sei noch auf eine neuerdings von Leroide<sup>4)</sup> mit Hilfe von Aluminiumchlorid ausgeführte Trennung hingewiesen.



Thujon,  $C_{10}H_{16}O$ , kommt in zwei physikalisch isomeren Formen vor, nämlich als linksdrehendes  $\alpha$ -Thujon und als rechtsdrehendes  $\beta$ -Thujon (Tanaceton Semmlers). Die beiden Modi-

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 353 (1907), 213 ff.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 40 (1907), 4591.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 369 (1909), 65.

<sup>4)</sup> Berichte von Roure-Bertrand Fils Oktober 1909, 38; Bericht von Schimmel & Co. April 1910, 185.

fikationen sind keine optischen Antipoden. Sie lassen sich durch ihre Semicarbazone scharf auseinanderhalten und werden durch Behandlung mit Alkali zum Teil ineinander verwandelt<sup>1)</sup>. Thujon wurde gleichzeitig von Wallach<sup>2)</sup> und Semmler<sup>3)</sup> entdeckt und zwar von Wallach als linksdrehendes Thujon im Thujaöl, von Semmler als rechtsdrehendes Thujon im Rainfarnöl. Semmler nannte letzteres Keton Tanaceton, während Wallach dieser rechtsdrehenden Form den Namen  $\beta$ -Thujon gegeben hat.

Außer in den genannten Ölen kommt Thujon noch in einigen anderen vor, und zwar  $\alpha$ -Thujon im Blätteröl von *Thuja plicata*, im Salbeiöl und im Öl von *Artemisia Barrelieri*,  $\beta$ -Thujon im Salbeiöl, Öl von *Artemisia Barrelieri*, und besonders im Wermutöl. Aus thujonreichen Ölen, wie Rainfarnöl und dem Öle von *Artemisia Barrelieri* läßt sich das Keton bequem in Gestalt seiner Bisulfitverbindung abscheiden, die beim Zerlegen mit Soda reines Thujon liefert. Zur Darstellung der Bisulfitverbindung nimmt man Ammoniumbisulfit, setzt zweckmäßig etwas Alkohol zu und läßt das Gemisch unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen.

Thujon ist eine farblose, angenehm erfrischend riechende Flüssigkeit. Für das aus der Bisulfitverbindung oder dem Semicarbazon regenerierte Keton fand Wallach<sup>4)</sup>:

$d_{19^{\circ}}$  0,9175,  $n_D$  1,45109,  $d_{20^{\circ}}$  0,916,  $n_D$  1,4507.

Ferner fand Wallach<sup>5)</sup> für  $\alpha$ -Thujon, das aus dem Semicarbazon durch verdünnte Schwefelsäure regeneriert war:

Sdp. 200 bis 201°,  $d$  0,912,  $\alpha_D - 5^{\circ}13'$ ,  $n_{D22^{\circ}}$  1,4503.

Wurde zum Regenerieren Phthalsäureanhydrid angewandt, so wurde eine Drehung von  $[\alpha]_D - 10,23^{\circ}$  beobachtet. Für  $\beta$ -Thujon, das aus dem Semicarbazon erhalten war, wurde  $[\alpha]_D + 76,16^{\circ}$  gefunden. Durch Alkali geht das  $\alpha$ -Thujon äußerst leicht in  $\beta$ -Thujon über, was eventuell bei der Feststellung der Natur eines zu untersuchenden Thujons zu beachten ist.

Thujon ist ein gesättigtes Keton, jedoch wird es von Permanganat ziemlich leicht angegriffen. Brom wirkt substituierend.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 336 (1904), 249.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen 272 (1893), 99.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 25 (1892), 3343.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 28 (1895), 1955.

<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 336 (1904), 263.

Abweichend von Campher und Fenchon verbindet sich Thujon, wie bereits erwähnt, mit Bisulfit. Mit Hydroxylamin liefert es ein bei 54 bis 55° schmelzendes Oxim<sup>1)</sup>, das dem  $\beta$ -Thujon entspricht, während das Oxim des  $\alpha$ -Thujons flüssig ist. Das kristallisierte Oxim kann durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in ein bei 90° schmelzendes Isoxim<sup>2)</sup> und durch Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamin übergeführt werden<sup>3)</sup>. Durch Umsetzung mit Semicarbazidlösung<sup>2)</sup> gibt das  $\alpha$ -Thujon ein kristallisierendes Semicarbazon, das bei 186 bis 188°<sup>4)</sup> schmilzt. Außerdem existiert eine amorphe, unscharf bei 110° schmelzende Modifikation. Vom  $\beta$ -Thujon leitet sich ein bei 174 bis 175° schmelzendes, hexagonales Semicarbazon ab, das von selbst in eine stabile, bei 170 bis 172° schmelzende rhombische Form übergeht.

Durch Reduktion geht Thujon in den zugehörigen sekundären Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Thujylalkohol, über<sup>5)</sup>, der bereits auf S. 414 besprochen worden ist.

Bei der Oxydation von Thujon mit Permanganat in der Kälte entsteht eine gesättigte Ketonensäure  $C_{10}H_{16}O_3$ <sup>6)</sup>, die  $\alpha$ -Thujaketonsäure, Smp. 75 bis 76°, die sehr leicht, z. B. durch Erwärmen oder durch Destillation im Vakuum, in die isomere, ungesättigte  $\beta$ -Thujaketonsäure, Smp. 78 bis 79°, übergeht. Durch Einwirkung von Hypobromit entstehen die entsprechenden Dicarbonsäuren  $C_9H_{14}O_4$ <sup>7)</sup>, von denen die  $\alpha$ -Säure bei 141,5°, die  $\beta$ -Säure bei 116 bis 118° schmilzt. Beide Ketonensäuren liefern bei der trocknen Destillation ein ähnlich wie Methylheptenon riechendes Keton  $C_9H_{16}O$ , das Thujaketon<sup>8)</sup>. Ferner können die Ketonensäuren zur  $\delta$ -( $\omega$ -)Dimethylävalinsäure, Smp. 32°, abgebaut werden<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 277 (1893), 159; Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3344.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 286 (1895), 94; 336 (1904), 270.

<sup>3)</sup> Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3352.

<sup>4)</sup> Das gilt für die ganz reine Verbindung; gewöhnlich wird gefunden 184,5 bis 186°.

<sup>5)</sup> Semmler, ibidem 3344.

<sup>6)</sup> Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3347; Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 111; Berl. Berichte 30 (1897), 423.

<sup>7)</sup> Semmler, ibidem 3346.

<sup>8)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 272 (1893), 116; 275 (1893), 164.

<sup>9)</sup> Tiemann u. Semmler, Berl. Berichte 30 (1897), 429; 31 (1898), 2311

Wird Thujon in geschlossenen Röhren längere Zeit auf  $280^{\circ}$  erhitzt, so geht es in ein carvonähnlich riechendes, ungesättigtes Keton der gleichen Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$ , Carvotanacetone, über<sup>1)</sup>. Dieselbe Umwandlung scheint schon bei längerem Sieden des Thujons vor sich zu gehen, wie aus der Abnahme des Drehungsvermögens zu schließen ist. Ein anderes isomeres, ebenfalls ungesättigtes Keton, Isothujon, entsteht beim Erwärmen von Thujon mit verdünnter Schwefelsäure<sup>2)</sup>. Durch Reduktion geht Isothujon in gesättigtes Thujamenthol über. Thujon lagert sich durch Kochen mit einer Lösung von Eisenchlorid in Carvacrol um.

Auf Grund des physikalischen und chemischen Verhaltens hat Semmler<sup>3)</sup> für das Thujon die oben angegebene Konstitutionsformel aufgestellt, die etwas später auch von Wallach<sup>4)</sup> angenommen worden ist.

Zur Charakterisierung des Thujons ist das Tribromid am geeignetsten, das man nach Wallach<sup>5)</sup> am besten in der Weise darstellt, daß man 5 g Thujon in einem großen Becherglase in 30 ccm Petroläther löst und zu dieser Lösung auf einmal 5 ccm Brom gibt. Nach einigen Sekunden tritt eine ziemlich heftige Reaktion unter beträchtlicher Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Ist diese beendet, so scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels das Tribromid allmählich als Kristallmasse aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol von anhängendem Öle zu befreien und aus heißem Essigäther umzukristallisieren ist; der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei  $121$  bis  $122^{\circ}$ . Durch Umsetzung mit methyl- oder äthylalkoholischem Kali können daraus Phenole  $C_{10}H_{11}Br(OH)(OCH_3)$  und  $C_{10}H_{11}Br(OH)(OC_2H_5)$  dargestellt werden, von denen das erstere bei  $156$  bis  $157^{\circ}$ , das andere bei  $144$  bis  $145^{\circ}$  schmilzt.

Zur Identifizierung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form des Thujons bedient man sich der oben näher beschriebenen Semicarbazone.

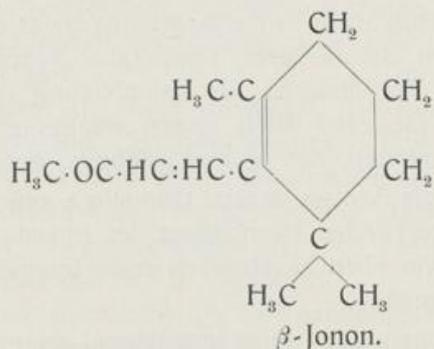
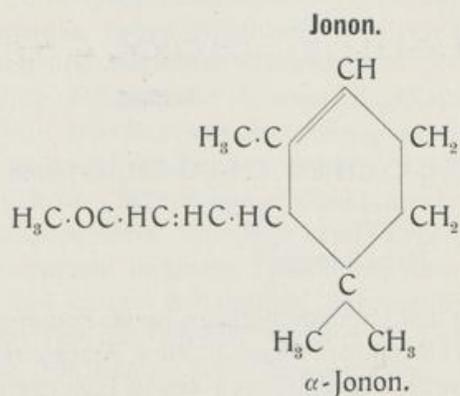
<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 27 (1889), 895.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 286 (1895), 101; 323 (1902), 334; Berl. Berichte 28 (1895), 14958; 30 (1897), 26.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 33 (1900), 275, 2454.

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen 323 (1902), 371.

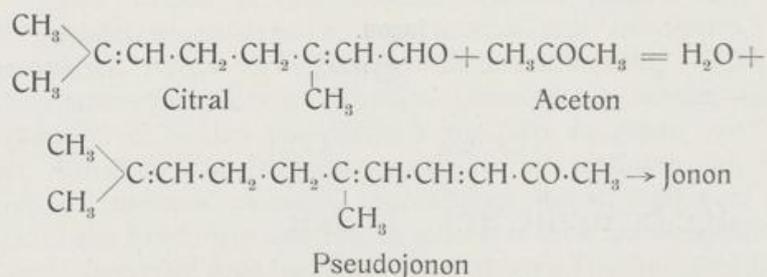
<sup>5)</sup> Liebigs Annalen 275 (1893), 179; 286 (1895), 109.



Dieser in der Natur bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesene Veilchenriechstoff der Formel  $C_{13}H_{20}O$  wurde zum ersten Mal im Jahre 1893 von Tiemann und Krüger<sup>1)</sup> synthetisch dargestellt. Seitdem ist zur Herstellung der „Veilchenketone“, d. i. des Jonons und seiner Homologen, eine große Zahl von Patenten erteilt worden.

Die Darstellung des Jonons beruht auf der Kondensation des olefinischen Aldehyds Citral mit Aceton, unter Verwendung alkalischer Reagentien, zum olefinischen Keton Pseudojonon der Formel  $C_{13}H_{20}O$ , das, unter der Einwirkung stark oder schwächer saurer Mittel, bei niederer oder höherer Temperatur zu dem ungesättigten, cyclischen, isomeren Keton, dem Jonon, umgewandelt wird.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 2691.



Für die Invertierung des Pseudojonons zu Jonon kommen vor allem konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, ferner verdünnte Mineralsäuren sowie Lösungen von sauren Alkalisulfaten und Neutralsalze wie Natriumacetat und Magnesiumsulfat (im Autoklaven) in Betracht; und zwar soll die Einwirkung der ersteren bei niedrigerer Temperatur beschränkte Zeit erfolgen, während bei letzteren zur Jononbildung längeres Erwärmen erforderlich ist. Bei allen diesen Reaktionen wird ein Gemenge zweier Isomeren, des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonons, gebildet.

Werden an Stelle von Aceton dessen Homologe angewandt, so entstehen die entsprechenden Homologen des Pseudojonons, die in analoger Weise wie oben beschrieben in die Jononderivate übergeführt werden können.

Zu hydrierten Jononen oder Jononhomologen gelangt man durch Kondensation von Citronellal mit Aceton bzw. dessen Homologen und Isomerisierung der entstandenen Dihydropseudojonone mittels Säuren. Auch Acetylpseudo- und Acetyljonone sind dargestellt worden. Als wichtigster Repräsentant der Cyclocitralreihe hat das Jonon großes wissenschaftliches Interesse.

Pseudojonon. Obwohl das Keton bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfatlauge nicht reagiert, liefert es doch damit bei längerem Erwärmen unter Lösung eine Hydro-sulfonsäureverbindung<sup>1)</sup>. Diese kann zur Darstellung des reinen Pseudojonons dienen, wenn sie durch öfteres Extrahieren mit Äther oder dergl. von Verunreinigungen (Verharzungsprodukten) befreit, und dann aus ihr durch Alkali bei gewöhnlicher oder niedrigerer Temperatur das Keton abgeschieden wird.

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 842.

Gereinigtes Pseudojonon bildet ein hellgelbes, stark lichtbrechendes, etwas dickflüssiges Öl von wenig charakteristischem Geruch und folgenden Konstanten:

Sdp. 143 bis 145° (12 mm),  $d_{20} 0,8980$ ,  $n_D 1,53346$ .

Von charakteristischen Derivaten des Pseudojonons ist das p-Bromphenylhydrazon zu nennen, das bei 102 bis 104° schmilzt.

Jonon. Wie schon erwähnt wurde, werden bei der Jononfabrikation stets Gemenge von zwei Isomeren gebildet, und zwar entsteht unter der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure oder bei langer Behandlung mit verdünnten Säuren<sup>1)</sup> ein zum großen Teil aus  $\beta$ -Jonon bestehendes Gemisch, während konzentrierte Phosphor- und Ameisensäure fast nur  $\alpha$ -Jonon entstehen lassen. Gegen Bisulfitlauge verhält sich Jonon ganz ebenso wie Pseudojonon, wie denn auch die in Wasser leicht lösliche Hydrosulfonsäureverbindung sich sehr gut zur Reinigung von Jonon eignet.

Jonon ist, frisch destilliert, ein fast farbloses Öl von ausgesprochenem Cedernholzgeruch. Erst in sehr starker Verdünnung, z. B. in dünner Spirituslösung, nimmt man den Geruch der Veilchen wahr, der gleichzeitig etwas an den der Weinblüte erinnert. Bemerkenswert ist noch die Eigenschaft des Jonons, die Geruchsnerven zu betäuben.

Auch die durch die Hydrosulfonsäureverbindung gereinigten Jonone unterscheiden sich je nach den zur Isomerisation des Pseudojonons verwendeten Reagentien beträchtlich in ihrem Gehalt an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon und weichen folglich auch in ihren physikalischen Konstanten merklich voneinander ab. So führt Tiemann<sup>2)</sup> für reines, aus dem Gemisch der beiden Isomeren bestehendes Jonon folgende Konstanten an:

Sdp. 126 bis 128° (10 mm),  $d_{20} 0,9351$ ,  $n_D 1,507$ ,

während Schimmel & Co. an eigenen Fabrikaten beobachteten:

Sdp. 104 bis 109° (4 bis 5 mm),  $d_{15} 0,9350$  bis  $0,9403$ ,  $d_{20} 0,9335$ ,  $n_{D20} 1,50335$  bis  $1,50510$ , löslich in 2,5 bis 3,0 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Im Geruch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon bestehen nur geringe, aber immerhin für den Fachmann erkennbare Unterschiede; der von

<sup>1)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 868, 870.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 851.

$\alpha$ -Jonon ist frischer und duftiger als der seines Isomeren, der dagegen etwas streng ist und mehr den Charakter des Veilchenblättergeruchs hat. Ersteres ist deshalb auch das bevorzugtere.

Für  $\alpha$ -Jonon bestimmte Tiemann<sup>1)</sup> folgende Eigenschaften:

Sdp. 123 bis 124° (11 mm),  $d_{20}^0$  0,932,  $n_D$  1,4980.

Chuit<sup>2)</sup> fand:

Sdp. 127,6° (12 mm),  $d_{15}^0$  0,9338,  $n_{D17,2}^0$  1,50001.

Das p-Bromphenylhydrazon, welches sich zur Charakterisierung von  $\alpha$ -Jonon am besten eignet, schmilzt bei 142 bis 143°; es wird in Eisessiglösung hergestellt und aus verdünntem Methylalkohol oder Ligroin umkristallisiert. Das Semicarbazon schmilzt bei 107 bis 108°, resp. 137 bis 138°, das Thiosemicarbazon bei 121°, das Oxim bei 89 bis 90°.

Die Konstanten des reinen  $\beta$ -Jonons sind nach Tiemann<sup>3)</sup> folgende:

Sdp. 127 bis 128,5° (10 mm),  $d_{17}^0$  0,946,  $n_{D17}^0$  1,521;

nach Chuit<sup>4)</sup>:

Sdp. 134,6° (12 mm),  $d_{15}^0$  0,9488,  $n_{D17,5}^0$  1,52008.

$\beta$ -Jonon läßt sich am besten durch sein Semicarbazon<sup>5)</sup> vom Smp. 148 bis 149° identifizieren. Sein p-Bromphenylhydrazon schmilzt bei 116 bis 118°, sein Thiosemicarbazon bei 158°, sein Hydrazon bei 104 bis 105°; das Oxim ist flüssig.

$\alpha$ -Jonon wird von konzentrierter Schwefelsäure zu  $\beta$ -Jonon invertiert; umgekehrt läßt sich  $\beta$ -Jonon, wenn auch schwerer, durch alkoholisches Kali in jenes überführen.

Die physikalischen Eigenschaften eines Jononpräparats lassen keinen näheren Schluß auf seine Reinheit zu. Um es auf seinen Gehalt an reinem Jonon zu prüfen, muß man die eventuell anwesenden, bei der Fabrikation entstehenden Nebenprodukte entfernen.

Zu dem Zwecke kocht man das betreffende Öl mit der dreifachen Gewichtsmenge Natriumbisulfitlauge, deren freie schweflige Säure durch verdünnte Sodalösung abgestumpft

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 876.

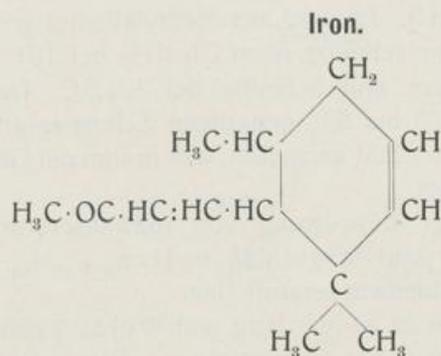
<sup>2)</sup> Rev. gén. de Chim. 6 (1903), 432; Chem. Zentralbl. 1904, I. 280.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 871, 879.

<sup>4)</sup> loc. cit.

<sup>5)</sup> Über die Reinigung und Trennung der Jononsemicarbazone siehe Tiemann, Berl. Berichte 31 (1898), 875, 1736.

worden ist, 10 bis 15 Stunden lang, je nachdem das Jonon leicht oder langsam mit Bisulfit reagiert, am Rückflußkühler. Der von Schmidt<sup>1)</sup> vorgeschriebene Alkoholzusatz ist nach Beobachtungen von Schimmel & Co. überflüssig. Zur Entfernung der nicht mit Bisulfitlauge reagierenden Anteile wird nach dem Verdünnen mit Wasser viermal mit Äther extrahiert. Liegt relativ reines Jonon vor, so tritt auf Wasserzusatz nur schwache Trübung, im gegenteiligen Falle Ölabscheidung ein. Falls die extrahierten Anteile noch nach Jonon riechen, ist eine nochmalige Behandlung nötig. Die Differenz zwischen dem angewandten und extrahierten Öle gibt den Gehalt an Jonon an. Die Konstanten des aus der Bisulfitlösung durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von Lauge abgeschiedenen Jonons sowie sein Semicarbazon resp. p-Bromphenylhydrazon lassen einen annäherenden Schluß auf das gegenseitige Verhältnis von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon zu.



Iron,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ , ist bisher nur im Irisöl, dem ätherischen Öl der Veilchenwurzel (*Iris florentina*, *I. pallida*, *I. germanica*), aufgefunden worden. Tiemann und Krüger<sup>2)</sup> haben es zuerst aus der Veilchenwurzel isoliert und als ein cyclisches, mit Jonon isomeres Keton erkannt. Sie gewannen es durch Extraktion der gepulverten Iriswurzel mit organischen Lösungsmitteln und Wasserdampfdestillation des erhaltenen Extrakts. Seitdem flüssiges Irisöl im Handel zu haben ist, kann man Iron in einfacherer Weise hieraus durch fraktionierte Destillation gewinnen; es findet

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 189.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 26 (1893), 2675.

sich in der bei 4 mm Druck zwischen 105 und 120° siedenden Fraktion. Zur Reinigung führt man es in das Oxim oder Phenylhydrazon über, woraus es sich bequem regenerieren läßt.

Iron ist ein farbloses Öl von eigenartigem, an Veilchenwurzel erinnerndem Geruch<sup>1)</sup>, der aber erst in starker Verdünnung dem gewisser Veilchensorten gleicht. Tiemann und Krüger (loc. cit.) geben für das sorgfältig gereinigte Keton folgende Konstanten an:

Sdp. 144° (16 mm),  $d_{20} 0,939$ ,  $\alpha_D$  ca. + 40°,  $n_{D20} 1,50113$ .

Schimmel & Co. beobachteten an einem aus dem Natriumsalz der Phenylhydrazinsulfosäureverbindung<sup>2)</sup> abgeschiedenen Präparat:

Sdp. 111 bis 112° (2 mm),  $d_{15} 0,9391$ ,  $\alpha_D + 33^\circ 31'$ ,  $n_{D20} 1,50173$ .

Zu seiner Charakterisierung eignet sich vortrefflich das p-Bromphenylhydrazon, das nach Beobachtungen von Schimmel & Co. bei 174 bis 175° schmilzt<sup>3)</sup>. Es wird aus Methylalkohol gereinigt. Das Ironthiosemicarbazon schmilzt nach Chuit<sup>4)</sup> bei 181°. Das Oxim kristallisiert schwer und schmilzt bei 121,5°. Der von Schimmel & Co. bei 70 bis 80° gefundene Schmelzpunkt des amorphen Semicarbazons<sup>5)</sup> läßt vermuten, daß in ihm ein Gemisch isomerer Derivate vorliegt.

Iron geht unter der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter Wasserabspaltung und Ringschluß in Iren,  $C_{13}H_{18}$ , einen dem Jonen isomeren Kohlenwasserstoff über.

Erst in neuester Zeit ist es Merling und Welde<sup>6)</sup> gelungen, Iron auf synthetischem Wege darzustellen. Diese Synthese beruht auf der Darstellung des  $\Delta^4$ -Cyclocitrals, das, mit Aceton kondensiert, Iron gibt. Danach wird Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester zu Isophoroncarbonsäureester kondensiert. Der Ester dient zur Darstellung der  $\delta$ -Chlorcyclo-

<sup>1)</sup> Tiemanns Beobachtung, daß Iron einen scharfen Geruch habe, trifft nicht zu.

<sup>2)</sup> Über die Art der Ausführung vergl. das Jonongutachten von v. Baeyer, Berlin 1899, S. 22.

<sup>3)</sup> Tiemann und Krüger geben als Schmelzpunkt 168 bis 170° an.

<sup>4)</sup> Rev. gén. de Chim. 6 (1903), 433; Chem. Zentralbl. 1904, I. 281.

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu Berl. Berichte 28 (1895), 1755.

<sup>6)</sup> Liebigs Annalen 366 (1909), 119.

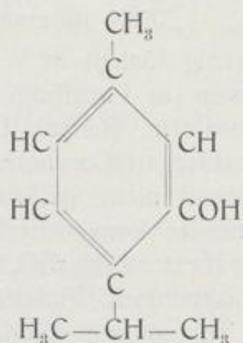
geranioladiëncarbonsäure und  $\Delta^4$ -Cyclogeraniumsäure, die nach besonderem Verfahren<sup>1)</sup> in's zugehörige  $\Delta^4$ -Cyclocitral umgewandelt wird.

### Phenole und Phenoläther.

Die Phenole und ihre Äther werden in ätherischen Ölen häufig angetroffen und haben auch vielfach eine bedeutende praktische Verwertung erlangt, was zu ihrer Darstellung im Großbetriebe geführt hat. Thymol findet beispielsweise wegen seiner antiseptischen Wirkung Verwendung, Anethol wird in der Pharmazie und Likörfabrikation viel gebraucht, aus Eugenol und Safrol werden die wertvollen Riechstoffe Vanillin und Heliotropin bereitet.

Die einfacheren Vertreter dieser Verbindungen kommen in den ätherischen Ölen seltener vor.

Thymol.



Thymol (Isopropyl-m-kresol),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , wird häufig von Carvacrol begleitet. Neben p-Cymol und Terpenen findet es sich in größter Menge im Ajowanöl und kommt außerdem vor im Öle von *Ocimum viride*, *Monarda punctata*, *Satureja Thymbra*, *Origanum floribundum*, Thymianöl, Öl von *Thymus capitatus*, Quendelöl, Öl von *Mosla japonica* und wahrscheinlich im canadischen Minzenöl und Cunilaöl. Manchmal scheidet es sich aus den Ölen schon bei gewöhnlicher Temperatur fest ab.

<sup>1)</sup> Merling, Berl. Berichte 41 (1908), 2064.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Thymol dient im Großbetriebe meist Ajowanöl.

Künstlich kann es auf verschiedene Weise dargestellt werden; interessant ist seine Bildungsweise aus Dibrommenthon durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Chinolin<sup>1)</sup>.

Thymol bildet farblose, durchsichtige, monokline oder hexagonale, nach Thymian riechende Kristalle, die bei 50,5 bis 51,5° schmelzen und bei 232° (752 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf) sieden. Thymolkristalle sinken im Wasser unter, sind also schwerer als 1, geschmolzenes Thymol ist dagegen leichter und schwimmt auf der Oberfläche des Wassers; es kann erheblich unter seinem Erstarrungspunkt abgekühlt werden, ohne fest zu werden. An überschmolzenem Thymol hat Perkin<sup>2)</sup> folgende spezifische Gewichte ermittelt:

$d_{40} 0,9872$ ,  $d_{15} 0,9790$ ,  $d_{20} 0,9757$ ,  $d_{25} 0,9723$ ,  $d_{50} 0,9624$ .

Den Brechungsindex ( $n_{D24,40}$ ) geben Nasini u. Bernheimer<sup>3)</sup> zu 1,51893 an.

Schimmel & Co. fanden:

$d_{15} 0,9760$  und  $n_{D20} 1,52269$  (überschmolzen).

Thymol ist nur wenig löslich in Wasser (1:1200) und in Glycerin (1:1000), besser in Paraffinöl (etwa 1:20), leicht in Weingeist, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, flüchtigen und fetten Ölen. Im Gegensatz zu Carvacrol wird die alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt, dagegen zeigen die beim Lösen von Thymol in konzentrierter Schwefelsäure entstehenden Thymolsulfosäuren,  $C_6H_2(SO_3H)(CH_3)(C_3H_7)(OH)$ , in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung.

Als Phenol bildet Thymol mit Alkalien in Wasser lösliche Salze und kann aus den ätherischen Ölen durch Schütteln mit verdünnten (5- bis 10-prozentigen) Laugen isoliert werden, ein Verfahren, das auch zur quantitativen Bestimmung des Thymols benutzt wird (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Phenolbestimmung).

Von Derivaten des Thymols sind hervorzuheben das Phenylurethan vom Smp. 107° und die durch Einwirkung von salpetriger

<sup>1)</sup> Beckmann u. Eickelberg, Berl. Berichte 29 (1896), 420.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1183.

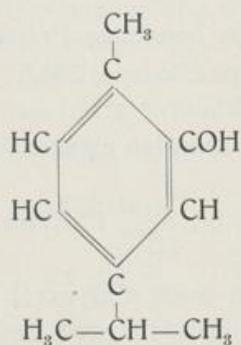
<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 15 (1885), 59; Jahresber. d. Chem. 1885, 314.

Säure entstehende Nitrosoverbindung vom Smp. 160 bis 162<sup>0 1)</sup>. Durch Oxydation kann es in Thymochinon übergeführt werden.

Wie seine Derivate besitzt Thymol stark desinfizierende Eigenschaften, die jedoch durch Einwirkung oxydierender Fermente bei Gegenwart von Luft aufgehoben werden können<sup>2)</sup>.

Weder vom Thymol noch vom Carvacrol sind Äther in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Guillaumin<sup>3)</sup> hat Isomere des Thymols dargestellt und beschrieben, doch ist noch nichts darüber bekannt, ob diese auch in ätherischen Ölen vorkommen.

#### Carvacrol.



Carvacrol (Isopropyl-o-kresol),  $C_{10}H_{14}O$ , findet sich hauptsächlich in Ölen von Labiaten. Bisher ist es nachgewiesen worden im Campheröl, Schinusöl, Öl von *Monarda punctata* (?), *M. fistulosa*, *M. citriodora*, Bohnenkrautöl, Öl von *Satureja montana*, Dostenöl (?), Triester, Smyrnaer, cyprischen und syrischen Origanumöl, Thymianöl, Quendelöl und im Öl von *Thymus capitatus* (?).

Künstlich kann es aus dem isomeren Carvon durch Behandeln mit Kali, Schwefel- oder Phosphorsäure, aus Campher durch Erhitzen mit Jod, aus Cymolsulfosäure durch Verschmelzen mit Kali, ferner aus einer Reihe von Terpendervivaten dargestellt

<sup>1)</sup> Über die Darstellung vgl. Klages, Berl. Berichte 32 (1899), 1518.

<sup>2)</sup> Cousin u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 26 (1907), 487.

<sup>3)</sup> Étude chimique et pharmacologique des thymols synthétiques dérivés des acides crésotiniques. Inaug.-Dissert., Paris 1909; Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 137.

werden, z. B. aus Thujon, Carvenon, Carvotanacetone, Dihydrocarvon, Nitrosopinen, Ketoterpin und Terpinenerythrit.

Carvacrol ist, frisch destilliert, ein farbloses, mit der Zeit dunkler werdendes, dickflüssiges Öl, das in der Kälte erstarrt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Als Konstanten werden angegeben:

Smp.  $+ 0,5$  bis  $+ 1^{\circ}$ , Sdp.  $236$  bis  $237^{\circ}$  (korr.),  $d_{15^{\circ}}$   $0,981$ ,  $n_D$   $1,525^1$ ).

Sdp.  $119^{\circ}$  (16 mm),  $d_{20^{\circ}}$   $0,9782$ ,  $n_D$   $1,5228^2$ ).

Für Carvacrol aus Origanumöl fand Gildemeister<sup>3</sup>):

Smp.  $+ 0,5^{\circ}$ , Sdp.  $235,5$  bis  $236,2^{\circ}$  (742 mm),  $d_{15^{\circ}}$   $0,980$ ,  $d_{20^{\circ}}$   $0,976$ ,  $n_{D20^{\circ}}$   $1,52338$

und für ein aus Carvon bereitetes Präparat:

Smp.  $+ 0,5^{\circ}$ , Sdp.  $236$  bis  $236,5^{\circ}$  (742 mm),  $d_{15^{\circ}}$   $0,983$ ,  $d_{20^{\circ}}$   $0,979$ ,  $n_{D20^{\circ}}$   $1,52295$ .

An technischen Präparaten eigener Fabrikation beobachteten Schimmel & Co.:

$d_{15^{\circ}}$  um  $0,98$ ,  $\alpha_D$   $\pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$   $1,523$  bis  $1,524$ , löslich in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Wie Thymol kann auch Carvacrol den Ölen durch Ausschütteln mit Alkalilaugen entzogen und der Menge nach bestimmt werden (vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“ unter Phenolbestimmung). Zu beachten ist dabei, daß das Carvacrol der alkalischen Lösung durch Schütteln mit Äther wieder vollständig entzogen werden kann<sup>4</sup>); ebenso läßt es sich selbst aus stark alkalischer Lösung durch Destillation mit Wasserdampf abscheiden, eine Eigenschaft, die von den Phenolen nur noch Thymol zeigt<sup>5</sup>).

Anhaltendes mäßiges Erhitzen mit Ätzkali führt das Carvacrol in die mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, bei  $93^{\circ}$  schmelzende Isooxycuminsäure,  $(CH_3)_2 CH C_6 H_3 (OH) CO_2 H$  (4-Methoxyäthylphenol-2-methylsäure-1), über<sup>6</sup>). Bei der Oxydation mit

<sup>1</sup>) Jahns, Berl. Berichte 15 (1882), 817.

<sup>2</sup>) Semmler, Berl. Berichte 25 (1892), 3353.

<sup>3</sup>) Arch. der Pharm. 233 (1895), 188.

<sup>4</sup>) Jahns, Berl. Berichte 15 (1882), 817.

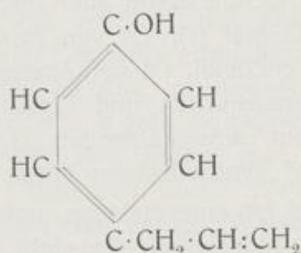
<sup>5</sup>) Klages, ibidem 32 (1899), 1517.

<sup>6</sup>) Jacobsen, Berl. Berichte 11 (1878), 573, 1061.

Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon, das in gelben Tafeln vom Smp.  $45,5^{\circ}$  kristallisiert<sup>1)</sup>. Durch Reduktion nach Sabatier und Senderens erhält man ein Gemisch zweier isomerer Alkohole,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Carvacromenthol, und aus letzterem durch Oxydation mit Chromsäure *i*-Tetrahydrocarvon<sup>2)</sup>.

Zum Nachweis des Carvacrols eignen sich das Phenylurethan<sup>3)</sup>, Smp.  $140^{\circ}$ , sowie das Nitrosocarvacrol, zu dessen Darstellung man am besten nach der Vorschrift von Klages<sup>4)</sup> verfährt, indem man Carvacrol in der vierfachen Menge bei  $0^{\circ}$  gesättigter alkoholischer Salzsäure löst und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit eine konzentrierte Natriumnitritlösung eintröpfen läßt. Nach einigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Brei der Nitrosoverbindung, die zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Sie bildet gelbe Nadeln vom Smp.  $153^{\circ}$ . Die Benzoylverbindung des Nitrosocarvacrols schmilzt bei  $110^{\circ}$ .

#### Chavicol.



Chavicol (*p*-Allylphenol),  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ , kommt in einzelnen Betelblätterölen und im Bayöl vor und besitzt stark antiseptische Eigenschaften.

Es ist eine farblose, bei etwa  $237^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, die nach Eykman<sup>5)</sup>  $d_{15}^{\circ}$  1,033 und  $n_D$  1,5441 besitzt.

<sup>1)</sup> Reychler, Bull. Soc. chim. III. 7 (1892), 34; Chem. Zentralbl. 1892, I. 380.

<sup>2)</sup> Brunel, Compt. rend. 141 (1905), 1245; 145 (1907), 1427.

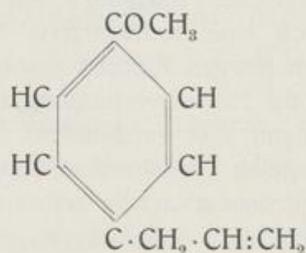
<sup>3)</sup> Goldschmidt, Berl. Berichte 26 (1893), 2086, Anm.; vgl. auch Gildemeister, Arch. der Pharm. 233 (1895), 188.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 1518.

<sup>5)</sup> Berl. Berichte 23 (1890), 862.

Zu seinem Nachweis werden aus den durch Lauge abgetrennten Rohphenolen des Betelblätteröls die von 235 bis 240° siedenden Anteile herausfraktioniert und durch Methylieren in das unten beschriebene Methylchavicol übergeführt, dessen Identifizierung leicht gelingt. Die wässrige Lösung von Chavicol wird durch Eisenchlorid intensiv blau, die alkoholische kaum blau gefärbt.

**Methylchavicol.**



Methylchavicol (Estragol, Isoanethol, p-Allylanisol),  $C_{10}H_{12}O$ , ist zuerst im Anisrindenöl, später auch im Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl (?), Öl von *Persea gratissima*, Bayöl, Anisöl, Kerbelöl, Fenchelöl, Öl von *Pseudocymopterus anisatus*, im deutschen, französischen und japanischen Basilicumöl, im Esdragonöl und im amerikanischen Holzterpentinöl gefunden worden. Auch auf synthetischem Wege hat man es erhalten.

Methylchavicol ist eine farblose, optisch inaktive, schwach anisartig riechende Flüssigkeit, die nicht den intensiv süßen Geschmack wie Anethol besitzt. Es siedet bei 215 bis 216° (korr.)<sup>1)</sup> und hat bei 11,5°  $d_{15} 0,979$  und  $n_D 1,5244$ <sup>2)</sup>. Der aus Esdragonöl isolierte Äther hat nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. folgende Eigenschaften:

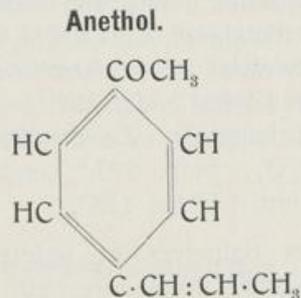
Sdp. 97 bis 97,5° (12 mm), 86° (7 mm),  $d_{15} 0,9714$  bis 0,972,  $n_{D16} 1,52355$  bis 1,52380.

Zu charakterisieren ist das Methylchavicol durch seine Umwandlung in das feste Anethol beim Kochen mit alkoholischem Kali oder durch Überführung in die bei 86° schmelzende

<sup>1)</sup> Grimaux, Compt. rend. 117 (1893), 1091.

<sup>2)</sup> Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

Homoanissäure (p-Methoxyphenylessigsäure)<sup>1)</sup>, neben der sich aber auch Anissäure vom Smp. 184° bildet, was zu beachten ist, da letztere auch aus Anethol entsteht. Die verschiedenen physikalischen Konstanten der beiden Phenoläther dürften jedoch Verwechslungen ausschließen. Auch das bei 62,4° schmelzende Monobrommethylchavicolbromid<sup>2)</sup> kann zur Identifizierung benutzt werden.



Das Anethol (p-Propenylanisol),  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , macht den Hauptbestandteil des Anis- und Sternanisöles aus und ist auch in beträchtlichen Mengen im Fenchelöl enthalten; ferner ist es im Öl von *Osmorrhiza longistylis* und im Kobuschiöl nachgewiesen worden. Zu seiner Darstellung geht man gewöhnlich vom Anis-, Sternanis- oder Fenchelöl aus, indem man es aus den Ölen oder entsprechenden Fraktionen durch Ausfrieren abscheidet. Auch synthetisch ist es auf verschiedene Weise gewonnen worden.

Anethol bildet eine weiße, kristallinische, nach Anis riechende und intensiv süß schmeckende Masse, die zu einer farblosen, optisch inaktiven, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt. Seine Eigenschaften werden folgendermaßen angegeben:

Smp. 21°,  $d_{25}^0$  0,986,  $n_{D18}^0$  1,56149<sup>3)</sup>;  
 $d_{11,5}^0$  0,999,  $n_D$  1,5624<sup>4)</sup>.

Schimmel & Co. ermittelten an eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten folgende Werte:

<sup>1)</sup> Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 235 (1897), 179, 182.

<sup>2)</sup> Hell u. Gaab, Berl. Berichte 29 (1896), 344.

<sup>3)</sup> Stohmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Leipzig 1892, 318.

<sup>4)</sup> Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

Smp. 22,5 bis 23°, Erstp. 21 bis 22°, Sdp. 233 bis 234° (751 mm),  $d_{25}^0$  0,984 bis 0,986,  $n_{D25}^0$  1,559 bis 1,561, löslich in 2 bis 3 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Von charakteristischen Bromderivaten des Anethols sind das Anetholdibromid,  $C_6H_4OCH_3C_3H_5Br_2$ , Smp. 67°<sup>1)</sup>, und das Monobromanetholdibromid,  $C_6H_3BrOCH_3C_3H_5Br_2$ , Smp. 107 bis 108°<sup>2)</sup>, zu nennen, die sich je nach den Versuchsbedingungen bei der Einwirkung von Brom auf Anethol bilden. Durch Behandlung des Anetholdibromids mit alkoholischem Kali in der Kälte entsteht Anetholglykol,  $C_6H_4OCH_3C_3H_5(OH)_2$ <sup>3)</sup>, das durch 20-prozentige Schwefelsäure in Anisketon übergeführt werden kann. Das gleiche Glykol bildet sich auch beim Behandeln von Anethol mit Mercuriacetat<sup>4)</sup>. Zu erwähnen sind auch Anetholnitrit,  $C_{10}H_{12}O \cdot N_2O_3$ , Smp. 121°, und Anetholnitrosochlorid,  $C_{10}H_{12}O \cdot NOCl$ , Smp. 127 bis 128°.

Mit verdünnter Salpetersäure liefert Anethol Anisaldehyd. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht es in Anisaldehyd und Anissäure, mit Kaliumpermanganat in p-Methoxyphenylglyoxylsäure  $C_6H_4 \cdot (OCH_3)^{(1)} \cdot CO \cdot COOH^{(4)}$  (Smp. 89°) über, deren Oxim bei 145 bis 146° schmilzt.

Durch Einwirkung von Licht und Luft<sup>5)</sup> vermindert sich allmählich das Kristallisationsvermögen des Anethols und schließlich erstarrt es überhaupt nicht mehr. Gleichzeitig wird es dickflüssiger und nimmt eine gelbliche Farbe sowie einen unangenehmen, bitteren Geschmack an, der, ebenso wie der Geruch, nicht mehr an Anis erinnert. Hand in Hand hiermit geht eine Zunahme der Löslichkeit und eine Erhöhung des spezifischen Gewichts, das größer als 1 werden kann. Diese Erscheinung ist auf die Bildung von Oxydations-<sup>6)</sup> (Anisaldehyd, Anissäure)

<sup>1)</sup> Hell u. v. Günthert, Journ. f. prakt. Chem. II. 52 (1895), 198.

<sup>2)</sup> Hell u. Gärtner, Journ. f. prakt. Chem. II. 51 (1895), 424; Hell u. v. Günthert, loc. cit. 194.

<sup>3)</sup> Varenne u. Godefroy, Compt. rend. 140 (1905), 591.

<sup>4)</sup> Balbiano u. Paolini, Berl. Berichte 35 (1902), 2997.

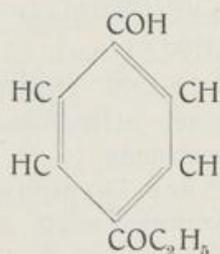
<sup>5)</sup> Nach Grimaux verliert Anethol auch durch längeres Erhitzen seine Kristallisationsfähigkeit. Bull. Soc. chim. III. 15 (1896), 778.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1904, 38.

und anderen Produkten zurückzuführen, von denen de Varda<sup>1)</sup> eine Photoanethol genannte Verbindung isolierte, die er für ein polymeres Anethol hielt. Nach Hoering und Gräler<sup>2)</sup> trifft diese Annahme de Vardas nicht zu, das Photoanethol ist vielmehr identisch mit Di-p-methoxystilben, einem Körper, der sich durch große Unlöslichkeit auszeichnet und vielleicht die Ursache ist, weshalb sich frisch dargestelltes Anethol bisweilen beim Stehen trübt.

Di-p-methoxystilben bildet, aus Eisessig oder Benzol umkristallisiert, glänzende Kristallblättchen vom Smp. 214 bis 215°, die sowohl fest wie in Lösung eine blaue Fluorescenz zeigen. Wahrscheinlich bildet sich das Di-p-methoxystilben nicht direkt aus Anethol, sondern aus dem intermediär entstehenden Anisaldehyd.

**p-Hydrochinonäthyläther.**



p-Hydrochinonäthyläther (p-Oxyphenetol),  $C_8H_{10}O_2$ , kommt in geringer Menge im Sternanisöl vor. Er läßt sich synthetisch darstellen durch Kochen von p-Diazophenetolsulfat mit verdünnter Schwefelsäure<sup>3)</sup> oder aus Hydrochinon durch Erhitzen mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd am Rückflußkühler<sup>4)</sup>.

Das synthetische Produkt bildet dünne, atlasglänzende Blättchen, die in heißem Wasser leicht löslich sind, bei 66° schmelzen und bei 246 bis 247° sieden.

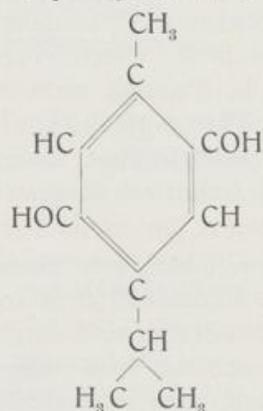
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 21 (1891), 183; Chem. Zentralbl. 1891, I. 788.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 1204.

<sup>3)</sup> Hantzsch, Journ. f. prakt. Chem. II. 22 (1880), 462.

<sup>4)</sup> Wichelhaus, Berl. Berichte 12 (1879), 1501, Anm.; vgl. Hesse, Liebigs Annalen 200 (1880), 254.

## Thymohydrochinon.

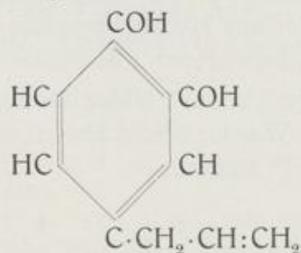


Das Vorkommen des Thymohydrochinons,  $C_{10}H_{14}O_2$ , beschränkt sich auf das Öl von *Callitris quadrivalvis*, das algerische Fenchelöl(?) und das Öl von *Monarda fistulosa*. Künstlich erhält man es durch Behandlung von Thymochinon mit schwefliger Säure<sup>1)</sup>.

Thymohydrochinon bildet vierseitige, glänzende Prismen, die nach Carstanjen<sup>1)</sup> bei  $139,5^\circ$ , nach Ciamician und Silber<sup>2)</sup> bei  $143^\circ$  schmelzen und bei  $290^\circ$  siedend; es löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer dagegen in kaltem. Durch Oxydation entsteht Thymochinon.

Der Dimethyläther des Thymohydrochinons bildet den Hauptbestandteil des Arnica-wurzelöls sowie des Ayapanaöls. Er siedet bei  $248$  bis  $250^\circ$  und hat  $d_{22^\circ} 0,998$ <sup>3)</sup>.

## Allylbrenzcatechin.



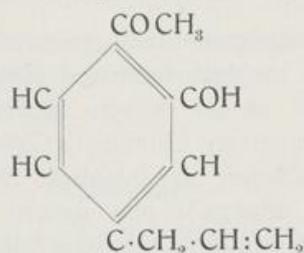
<sup>1)</sup> Carstanjen, Journ. f. prakt. Chem. II, 3 (1871), 54.

<sup>2)</sup> Atti della Reale Accademia dei Lincei Rendiconti (5) 10, I. (1901), 96.

<sup>3)</sup> Reychler, Bull. Soc. chim. III, 7 (1892), 33.

In einem javanischen Betelblätteröl wiesen Schimmel & Co.<sup>1)</sup> Allylbrenzcatechin,  $C_9H_{10}O_2$ , nach, ein Phenol, das man bisher weder auf synthetischem Wege dargestellt, noch im Pflanzenreich angetroffen hatte. Es findet sich in dem bei 137 bis 139° (4 mm) siedenden Anteil der dem Betelöl durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entzogenen Phenole und bildet, aus Benzol und Petroläther gereinigt, lange, farblose, filzige Nadeln vom Smp. 48 bis 49° und Sdp. 139° (4 mm). Der Geruch ist ziemlich schwach und erinnert entfernt an Kresosot. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt. Eine alkalische Lösung des Phenols färbt sich sehr schnell dunkelrot. Die Dibenzoylverbindung (nach Schotten-Baumann dargestellt) schmilzt bei 71 bis 72°, die Diacetylverbindung ist ein farbloses Öl vom Sdp. 229° (157° bei 7 mm). Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat wird das Phenol in Eugenolmethyläther übergeführt.

#### Betelphenol.



Betelphenol<sup>2)</sup> (Allylguajacol),  $C_{10}H_{12}O_2$ , ist bisher nur im Betelöl gefunden worden, aus dem es sich, auf die für Phenole übliche Weise, durch Ausschütteln mit Natronlauge isolieren läßt. Es ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 254 bis 255°, 131 bis 133° (12 bis 13 mm),  $d_{15^\circ}$  1,067<sup>3)</sup>.  
 Sdp. 107 bis 109° (4 mm),  $d_{15^\circ}$  1,0690,  $n_{D20^\circ}$  1,54134<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

<sup>2)</sup> Die von den Entdeckern Betelphenol benannte Verbindung wurde später von anderer Seite mit dem wenig geschmackvollen Namen Chavibetol bezeichnet.

<sup>3)</sup> Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 350.

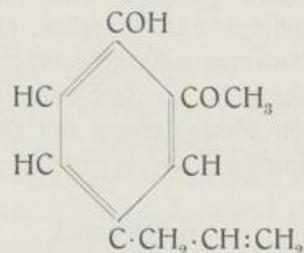
<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 13.

Im Kältegemisch erstarrt es zu einer kristallinischen Masse, die bei  $+8,5^{\circ}$  schmilzt.

Zum Nachweis dient die bei  $49$  bis  $50^{\circ}$  schmelzende Benzoylverbindung. Die Acetylverbindung schmilzt bei  $-5^{\circ}$ ; Sdp.  $275$  bis  $277^{\circ}$ .

In alkoholischer Lösung gibt Betelphenol mit Eisenchlorid eine intensiv blaugrüne Färbung.

#### Eugenol.



Das dem Betelphenol stellungsisomere Eugenol,  $C_{10}H_{12}O_2$ , kommt besonders in Myrtaceen und einigen Lauraceen vor. In größter Menge ist es im Nelken- und Nelkenstiöl enthalten, findet sich aber auch im Calmusöl, Galgantöl, Öl von *Asarum arifolium*, *A. Blumei*, japanischen Sternanisöl, Kobuschiöl, Ylang-Ylangöl, Canangaöl aus gelben Blüten, Muskatnußöl, Boldoblätteröl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium* und *C. pedunculatum*, Seychellen-Zimtrindenöl, Öl der Blätter und des Stammes von *Cinnamomum Loureirii*, Campheröl, Culilawanöl, Nelkenzimtöl (?), Sassafrasöl, Massoyrindenöl, Lorbeerblätteröl, Apopinöl, californischen Lorbeeröl, Rosenöl, Öl von *Geum urbanum*, Cassieblütenöl, Myrrhenöl, Cascarillöl, Weißzimtöl, Pimentöl, Bayöl, Bermuda-Baybeerenöl, japanischen Basilicumöl, Öl einer aus Mayotta stammenden *Basilicum*-Art und Patchouliöl.

In den Pflanzen ist das Eugenol manchmal in Form eines Glucosids enthalten, das dann eine fermentative Spaltung erleidet.

Es ist eine schwach gelblich gefärbte, intensiv nelkenartig riechende und brennend schmeckende, optisch inaktive Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften:

Sdp. 252° (749,5 mm), 123° (12 bis 13 mm)<sup>1)</sup>;  
 $d_{14,5^\circ}$  1,072,  $n_D$  1,5439<sup>2)</sup>.

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Präparaten eigener Fabrikation:

$d_{15^\circ}$  1,0713 bis 1,074,  $n_{D20^\circ}$  1,541 bis 1,542, löslich in 5 bis 6 Vol. 50-, in 2 bis 3 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Eugenol gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Blaufärbung und liefert bei der Oxydation (am besten als Essigsäureester) Vanillin und Vanillinsäure, neben geringen Mengen Homovanillinsäure.

Zur Charakterisierung eignet sich der mit Benzoylchlorid darstellbare Benzoessäureester vom Smp. 69 bis 70°, ferner das Phenylurethan, Smp. 95,5°<sup>3)</sup>, und das Diphenylurethan, Smp. 107 bis 108°<sup>4)</sup>. Von Bromderivaten verdienen das Dibromid,  $C_{10}H_{12}Br_2O_2$ , Smp. 80°, und das Tetrabromid vom Smp. 118 bis 119° erwähnt zu werden. Über quantitative Bestimmung von Eugenol vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Eugenol wird sowohl in der Parfümerie wie in der Pharmazie gebraucht, die bei weitem größten Mengen werden aber zur Vanillinfabrikation verwendet.

#### Aceteugenol.

Neben Eugenol findet sich im Nelkenöl auch etwas Aceteugenol,  $CH_3COOC_6H_3 \cdot C_3H_5 \cdot OCH_3$ , nicht dagegen im Nelkenstielöl. Für diese Verbindung, die vom Eugenol durch Behandeln mit verdünnten Laugen in der Kälte befreit werden kann, und die sich leicht durch Kochen von Eugenol mit dem gleichen Teil Essigsäureanhydrid darstellen läßt, wurden folgende physikalische Konstanten ermittelt:

Erdmann<sup>5)</sup>: Smp. 29°, Sdp. 281 bis 282° (752 mm), 145 bis 146° (8,5 mm),  $d_{15^\circ}$  1,0842 (unterkühlt).

<sup>1)</sup> Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II, 56 (1897), 146.

<sup>2)</sup> Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

<sup>3)</sup> Snape, Berl. Berichte 18 (1885), 2432.

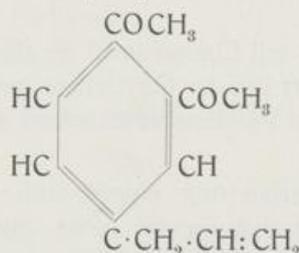
<sup>4)</sup> Herzog, Berl. Berichte 40 (1907), 1834.

<sup>5)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II, 56 (1897), 147.

Schimmel & Co.<sup>1)</sup>: Smp. 29°, Sdp. 142 bis 143° (6 mm),  $d_{15}^{\circ}$  1,087,  $n_{D20}^{\circ}$  1,52069.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat werden Acethomovanillinsäure, Acetvanillinsäure und Acetvanillin erhalten.

**Methyleugenol.**



Ein häufiger auftretender Begleiter des Eugenols ist dessen Methyläther, das Methyleugenol (Allylveratrol),  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , das im Citronellöl, japanischen Calmusöl, Maticoöl (?), Betelöl, canadischen Schlangenzwurzöl, Haselwurzöl (?), Champacablütenöl (?), Paracotorindenöl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*, Culilawanöl, Lorbeerblätteröl, californischen Lorbeeröl, Cassieblütenöl, Öl von *Evodia simplex*, Bayöl und im Pimentöl vorkommt.

Es besitzt einen an Eugenol erinnernden, aber schwächeren Geruch, siedet bei 248 bis 249° (128 bis 129° bei 11 mm)<sup>2)</sup> und hat  $d_{11}^{\circ}$  1,041 und  $n_D$  1,5373<sup>3)</sup>.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an technischen Präparaten ermittelt:

$d_{15}^{\circ}$  1,04 bis 1,043,  $n_{D20}^{\circ}$  1,534 bis 1,540, löslich in 4 Vol. 60- und in 1 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Methylisoeugenol. Mit Brom liefert Methyleugenol das in schönen Nadeln kristallisierende Tribrommethyleugenol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$  vom Smp. 78°<sup>4)</sup>; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in die bei 179 bis 180°<sup>5)</sup> schmelzende Dimethoxybenzoe-

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1903, 51, Anm.

<sup>2)</sup> Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 354.

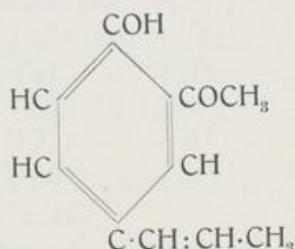
<sup>3)</sup> Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

<sup>4)</sup> Wassermann, Jahresber. d. Chem. 1879, 520; Bertram u. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II. 39 (1889), 354.

<sup>5)</sup> Siehe dazu Wallach u. Rheindorff, Liebigs Annalen 271 (1892), 306.

säure (Veratrumsäure) übergeführt, die aber auch bei der Oxydation des Methylisoeugenols erhalten wird. Beide Verbindungen sowie das bei 125° schmelzende Methyleugenolnitrit<sup>1)</sup> sind zum Nachweis des Methyleugenols geeignet.

## Isoeugenol.



Durch Erhitzen von Eugenol mit überschüssigem Kali in Substanz<sup>2)</sup> oder in amyalkoholischer Lösung<sup>3)</sup> oder durch Erhitzen von trockenem Eugenolkalium bei Luftabschluß auf ca. 200°<sup>4)</sup> entsteht das isomere Isoeugenol, das auch im Ylang-Ylangöl und Muskatnußöl als Bestandteil aufgefunden wurde. Seine Konstanten werden folgendermaßen angegeben:

Sdp. 261° (nicht korr.)<sup>5)</sup>,  $d_{18^\circ}$  1,09,  $n_D$  1,5680<sup>6)</sup>;

Sdp. 111 bis 112° (3,5 mm),  $d_{15^\circ}$  1,087 bis 1,091,  $n_{D20^\circ}$  1,570 bis 1,576, löslich in 5 bis 6 Vol. 50-prozentigen Alkohols<sup>7)</sup>.

Isoeugenol erstarrt im Kältegemisch zu strahlenförmig gruppierten Nadeln, die sich bei Zimmertemperatur wieder verflüssigen<sup>8)</sup>.

Bei der Oxydation liefert es Vanillin und wird daher in ausgedehntem Maße technisch verarbeitet.

Zum Nachweis geeignete Derivate findet man im Monobromisoeugenoldibromid, Smp. 138 bis 139°, in der bei 79 bis 80° schmelzenden Acetylverbindung, der bei 103 bis 104° schmelzenden

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 271 (1892), 307.

<sup>2)</sup> Einhorn u. Frey, Berl. Berichte 27 (1894), 2455.

<sup>3)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2870.

<sup>4)</sup> D. R. P. 179948.

<sup>5)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2872.

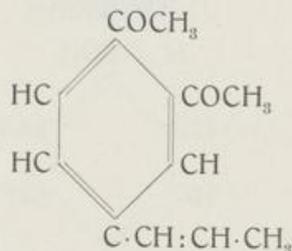
<sup>6)</sup> Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

<sup>7)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>8)</sup> Tiemann, Berl. Berichte 24 (1891), 2872.

Benzoylverbindung und in dem Diphenylurethan vom Smp. 112 bis 113°. In alkoholischer Lösung gibt Isoeugenol mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung, während bei Eugenol Blaufärbung eintritt.

#### Methylisoeugenol.

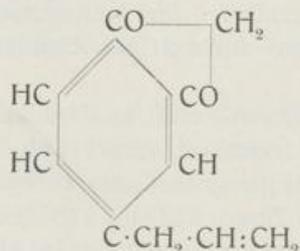


Methylisoeugenol ist bisher nur im Öl von *Asarum arifolium* aufgefunden worden. Künstlich wird es durch Methylieren von Isoeugenol und durch Umlagern von Methyleugenol erhalten. Von Eigenschaften werden angegeben:

Sdp. 263°<sup>1)</sup>,  $d_{11.5^\circ}$  1,064,  $n_D$  1,5720<sup>2)</sup>.

Es gibt ein charakteristisches Dibromid, Smp. 101 bis 102°, und läßt sich zu Veratrumsäure oxydieren.

#### Safrol.



Das Safrol,  $C_{10}H_{10}O_2$ , bildet den Hauptbestandteil des Sassafrasöles und ist in beträchtlicher Menge im Campheröl, aus dem das in der Technik verwendete Safrol gewonnen wird, enthalten. Außerdem ist es gefunden worden im Öl von *Asarum arifolium*, *A. Blumei*, amerikanischen Wurmsamenöl, japanischen Sternanisöl,

<sup>1)</sup> Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 23 (1890), 1165.

<sup>2)</sup> Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 862.

gewöhnlichen Sternanisöl (Spuren), Apopinöl, Ylang-Ylangöl (?), Muskatnußöl, Zimtblätteröl, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Mercadoi*, Pichurimbohnenöl (?), californischen Lorbeeröl und Massoyrindenöl. Safrol ist der Methylenäther des m-Allylbrenzcatechins.

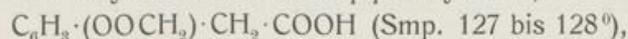
Es ist eine farblose oder schwach gelbliche, optisch inaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer Kristallmasse erstarrt und im übrigen folgende Eigenschaften hat:

Erstp. etwa  $+11^{\circ}$ , Sdp.  $91^{\circ}$  (4 mm),  $233^{\circ}$  (759 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,105 bis 1,107,  $n_{D20^{\circ}}$  1,536 bis 1,540<sup>1)</sup>.

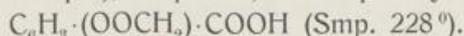
Eykman<sup>2)</sup> fand:

Smp.  $+8^{\circ}$ , Sdp. 229 bis  $231^{\circ}$  (unkorr.),  $d_{15^{\circ}}$  1,0960,  $d_{12^{\circ}}$  1,110,  $n_D$  1,5420.

Der vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, bildet sich zunächst ein Glykol (Smp. 82 bis  $83^{\circ}$ ), das bei weiterer Oxydation in  $\alpha$ -Homopiperonylsäure,

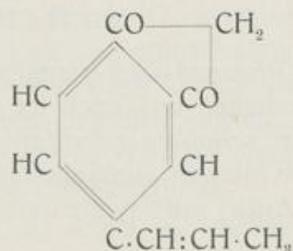


übergeht; oxydiert man mit Chromsäuregemisch, so erhält man Piperonal (Heliotropin), Smp.  $37^{\circ}$ , und Piperonylsäure,



Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung, sowie mit Nickel im Wasserstoffstrom geben sowohl Safrol als auch das isomere Isosafrol ein Dihydroprodukt  $C_{10}H_{12}O_2$  (Sdp.  $228^{\circ}$ ) und m-Propylphenol (Sdp.  $228^{\circ}$ )<sup>3)</sup>.

#### Isosafrol.



<sup>1)</sup> Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>2)</sup> Recueil des trav. chim. des P.-B. 4 (1885), 32; Berl. Berichte 23 (1890), 862.

<sup>3)</sup> Henrard, Chem. Weekblad 4 (1907), 630; Chem. Zentralbl. 1907, II, 1512.

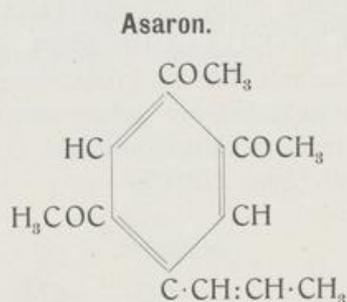
Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht Safrol in Isosafrol über.

Für diese Verbindung, die vielleicht im Ylang-Ylangöl vorkommt, wurden folgende Konstanten ermittelt:

$d_{15^{\circ}}$  1,124 bis 1,129,  $n_{D20^{\circ}}$  1,580<sup>1)</sup>;  
Sdp. 253 bis 254<sup>0</sup>,  $d_{11,5^{\circ}}$  1,126<sup>2)</sup>.

Mit überschüssigem Brom liefert Isosafrol ein Pentabromid vom Smp. 196,5 bis 197<sup>0,3)</sup>. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in Piperonal (Heliotropin) übergeführt.

Hoering und Baum<sup>4)</sup> haben im technischen Isosafrol zwei geometrisch-isomere Formen nachweisen können, die sie als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isosafrol bezeichnen und von denen letzteres weitaus überwiegt. Sie unterscheiden sich nur durch den Geruch und die physikalischen Eigenschaften, die des  $\alpha$ -Isosafrols liegen zwischen denen des Safrols und  $\beta$ -Isosafrols; in chemischer Beziehung konnte zwischen den beiden Isoverbindungen kein Unterschied festgestellt werden.



Das Asaron (4-Propenyl-1,2,5-trimethoxybenzol),  $C_{12}H_{16}O_3$ , ist im Haselwurzöl enthalten und auch im Calmusöl, Maticoöl und im Öl von *Asarum arifolium* gefunden worden, aus denen es, falls es in größeren Mengen vorhanden ist, beim längeren Stehen auskristallisiert. Auch auf synthetischem Wege ist Asaron dargestellt worden.

<sup>1)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>2)</sup> Eykman, Berl. Berichte 23 (1890), 859.

<sup>3)</sup> Hoering, Berl. Berichte 38 (1905), 3466; 40 (1907), 1101.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 3076.

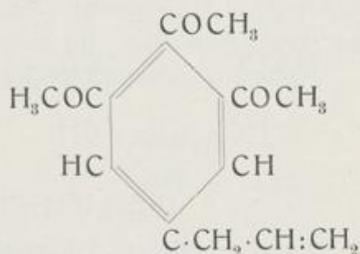
Die in reinem Zustande geruch- und geschmacklose Verbindung besitzt folgende Eigenschaften:

Smp.  $61^{\circ}$  <sup>1)</sup>,  $d_{11^{\circ}}$  1,091,  $n_D$  1,5719 <sup>2)</sup>.

Durch Bromieren liefert es ein gut kristallisierendes Dibromid,  $C_{12}H_{10}Br_2O_3$ , Smp.  $86^{\circ}$ , das beim Behandeln mit Natrium-methylat in der Kälte in die bei  $77,5^{\circ}$  schmelzende Verbindung  $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CHBrCH_3$  übergeht.

Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus Asaron Asarylaldehyd,  $C_{10}H_{12}O_4$ , Smp.  $114^{\circ}$ , der auch bei der Oxydation mit Permanganat neben Asaronsäure (Trimethoxybenzoesäure,  $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COOH$ , Smp.  $144^{\circ}$ ) gebildet wird.

#### Elemicin.



Elemicin (4-Allyl-1,2,6-trimethoxybenzol),  $C_{12}H_{16}O_3$ , bildet den Hauptbestandteil des Manila-Elemiöls, in dem es von Semmler <sup>3)</sup>, der ihm auch den Namen gegeben hat, entdeckt wurde. Die Verbindung findet sich in den von  $277$  bis  $280^{\circ}$  siedenden Fraktionen des Elemiöls <sup>4)</sup>. Um daraus Elemicin zu gewinnen, wird die Fraktion mit Ameisensäure  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei, wie Semmler durch Versuche mit Anethol und Safrol feststellte, die Allylverbindungen unangegriffen bleiben, während Propenylverbindungen zerstört werden. Ein auf diese Weise gereinigtes Elemicin zeigte folgende Eigenschaften:

Sdp.  $144$  bis  $147^{\circ}$ ,  $d_{20^{\circ}}$  1,063,  $n_D$  1,52848.

<sup>1)</sup> Gattermann u. Eggers, Berl. Berichte **32** (1899), 290.

<sup>2)</sup> Eykman, ibidem **23** (1890), 862.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte **41** (1908), 1768, 1918, 2183, 2556.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1896, 95; April 1907, 30 Oktober 1908, 39.

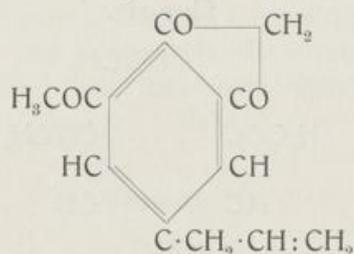
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entsteht Trimethylgallussäure,  $C_{10}H_{12}O_5$ , Smp.  $169^\circ$ , Sdp.  $225$  bis  $227^\circ$ .

Durch Erhitzen des Elemicins mit Natrium oder durch Kochen mit alkoholischem Kali entsteht das mit Asaron stellungsisomere Isoelemicin, 4-Propenyl-1,2,6-trimethoxybenzol, ein Körper mit folgenden Eigenschaften:

Sdp.  $153$  bis  $156^\circ$  (10 mm),  $d_{20^\circ}$  1,073,  $n_D$  1,54679.

Dieses Isoelemicin ist charakterisiert durch ein bei  $88$  bis  $89^\circ$  schmelzendes Dibromid. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht dieselbe Trimethylgallussäure wie beim Elemicin.

#### Myristicin.

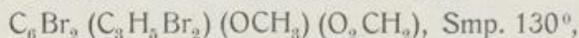


Myristicin (4-Allyl-6-methoxy-1,2-methylenedioxybenzol)<sup>1)</sup>,  $C_{11}H_{12}O_3$ , ist bis jetzt nur im Muskat- und Macisöl sowie im französischen Petersilienöl aufgefunden worden. Zu seiner Charakterisierung können folgende Angaben dienen:

Sdp.  $171$  bis  $173^\circ$  (40 mm),  $d_{20^\circ}$  1,1437,  $n_{D20^\circ}$  1,54032,  $n_{D45.5^\circ}$  1,52927<sup>2)</sup>;

Sdp.  $149,5^\circ$  (15 mm),  $d_{19^\circ}$  1,1425<sup>3)</sup>.

Myristicin wird auch im Kältegemisch nicht fest. Durch Bromieren entsteht Dibrommyristicindibromid,



durch Oxydation Myristicaldehyd und Myristicinsäure (s. u.).

<sup>1)</sup> Nicht zu verwechseln mit dem „Myristicin“ genannten Stearopten von John und von Mulder, das bisweilen aus alten Ölen auskristallisiert und, wie Flückiger [Pharmaceutical Journal III. 5 (1874), 136] nachwies, aus Myristinsäure besteht.

<sup>2)</sup> Power u. Salway, Journ. chem. Soc. 91 (1907), 2054.

<sup>3)</sup> Thoms, Berl. Berichte 36 (1903), 3447.

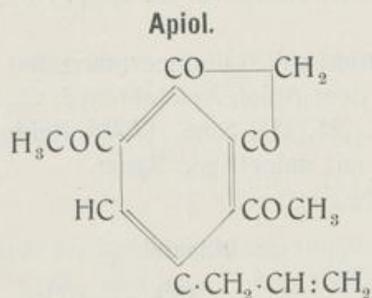
Beim Kochen von Myristicin mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Natrium lagert sich die Allylgruppe in die Propenylgruppe um und es entsteht das feste Isomyristicin, für das Power und Salway<sup>1)</sup> nachstehende Konstanten angeben:

Smp. 44°, Sdp. 166° (18 mm),  $n_{D_{45.5}^{\circ}}$  1,56551<sup>1)</sup>.

Charakteristische Derivate sind ein Dibromid vom Smp. 109° und das Dibromisomyristicindibromid vom Smp. 156°. Wie aus Myristicin, entstehen auch aus dem Isomeren bei der Oxydation mit Permanganat Myristicinaldehyd, Smp. 130°, und Myristicinsäure, Smp. 210°.

Beide Phenoläther geben auch Additionsprodukte mit salpetriger Säure, von denen sich eine Reihe von Derivaten ableitet.

Als Derivate eines vierwertigen ungesättigten Phenols erscheinen die isomeren **Apiole**  $C_6H_2 \cdot C_3H_5 \cdot (O_2CH_2) \cdot (OCH_3)_2$ , die nach ihrem Vorkommen als Apiol und als Dillapiol unterschieden werden sowie das Allyltetramethoxybenzol.



Apiol (4-Allyl-3,6-dimethoxy-1,2-methylenedioxybenzol),  $C_{12}H_{14}O_4$ , ist im Petersiliensamenöl und dem Öle aus venezuelanischem Campherholz enthalten und scheidet sich daraus beim Abkühlen als feste Masse ab. Das Vorkommen im Maticoöl ist noch zweifelhaft. Mit der Untersuchung des Apiols haben sich besonders v. Gerichten<sup>2)</sup>, Ginsberg<sup>3)</sup>, Ciamician und Silber<sup>4)</sup>, sowie Thoms<sup>5)</sup> beschäftigt. Von Ciamician und

<sup>1)</sup> Power u. Salway, Journ. chem. Soc. 91 (1907), 2055.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 9 (1876), 258, 1477.

<sup>3)</sup> Ibidem 21 (1888), 1192, 2514; 23 (1890), 323.

<sup>4)</sup> Ibidem 21 (1888), 913, 1621; 22 (1889), 2481; 23 (1890), 2283.

<sup>5)</sup> Ibidem 36 (1903), 1714.

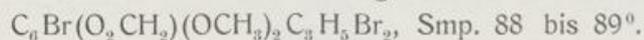
Silber wurde die recht komplizierte Konstitution dieses Körpers fast vollständig aufgeklärt, aber erst Thoms ist es gelungen, die Frage endgiltig dahin zu entscheiden, daß der Verbindung die oben angegebene Formel zukommt.

Apiol bildet lange, farblose Nadeln von schwachem Petersilien-geruch und folgenden Konstanten:

Smp. 30°, Sdp. 294°, (gew. Druck), 179° (33 bis 34 mm)<sup>1)</sup>;  
 $d_{14}^0$  1,176,  $n_D$  1,5380<sup>2)</sup>.

Sdp. 296 bis 299° (755 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf),  $d_{15}^0$  1,1788 (im überschmolzenen Zustand bestimmt)<sup>3)</sup>.

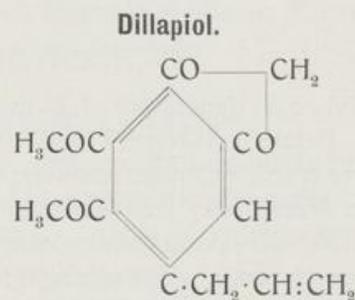
Apiol ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Mit Brom vereinigt es sich zu Tribromapiol,



Die Oxydation führt zu Apiolaldehyd und Apiolsäure (s. u.).

Das durch Umlagerung mittels alkoholischen Kalis erhaltene Isomere, das Isoapiol, bildet monokline, bei 55 bis 56° schmelzende Kristalle. Es sind 3 Bromderivate bekannt, ein Monobromid vom Smp. 51°, ein Dibromid, Smp. 75°, und ein Tribromid, Smp. 120°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus dem Isoapiol, wie aus dem Apiol, Apiolaldehyd,  $C_{10}H_{10}O_5$ , Smp. 102°, und Apiolsäure,  $C_{10}H_{10}O_6$ , Smp. 175°. Beide Phenoläther verbinden sich auch mit salpetriger Säure.



Dillapiol kommt im Maticoöl, ostindischen, japanischen und spanischen Dillöl, sowie im Seefenchelöl vor. Es bildet eine

<sup>1)</sup> Ciamician u. Silber, Berl. Berichte 21 (1888), 1622.

<sup>2)</sup> Eykman, ibidem 23 (1890), 862.

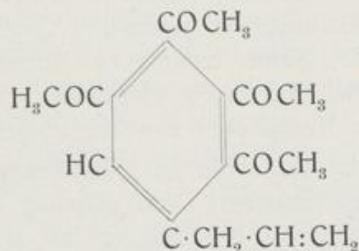
<sup>3)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

dicke, ölige Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei  $285^{\circ}$ , bei 11 mm Druck bei  $162^{\circ}$  siedet<sup>1)</sup>. Die Konstitution der Verbindung kommt durch die oben angegebene Formel zum Ausdruck, deren Richtigkeit von Thoms<sup>2)</sup> bewiesen wurde.

Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Dillapiol entsteht ein in farblosen Prismen kristallisierender, bei  $110^{\circ}$  schmelzender Körper,  $C_{12}H_{13}Br_3O_4$ , das Dibromid des Monobromapiols<sup>3)</sup>.

Das durch Umlagerung erhältliche Dillisoapiol ist fest und bildet monokline, bei  $44^{\circ}$  schmelzende Kristalle. Sein Siedepunkt wurde zu  $296^{\circ}$  ermittelt. Schmelzpunkt des Tribromids  $115^{\circ}$ . Durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung entstehen Dillapiolaldehyd,  $C_{10}H_{10}O_5$ , Smp.  $75^{\circ}$ , und Dillapiolsäure,  $C_{10}H_{10}O_6$ , Smp. 151 bis  $152^{\circ}$ . Ob das Dillisoapiol gleichfalls in der Natur vorkommt, ist noch nicht sicher nachgewiesen.

#### Allyltetramethoxybenzol.



Aus einem französischen Petersiliensamenöl isolierte Thoms<sup>4)</sup> einen Körper  $C_{13}H_{18}O_4$ , den er als einen nach der obigen Formel zusammengesetzten Phenoläther erkannte, und für den er folgende Konstanten angibt:

Smp.  $25^{\circ}$ ,  $d_{25^{\circ}}$  1,087,  $n_{D25^{\circ}}$  1,51462.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht in guter Ausbeute Tetramethoxybenzoesäure,  $C_6H(OCH_3)_4COOH$ , eine in langen Nadeln kristallisierende Verbindung vom Smp.  $87^{\circ}$ <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **29** (1896), 1800.

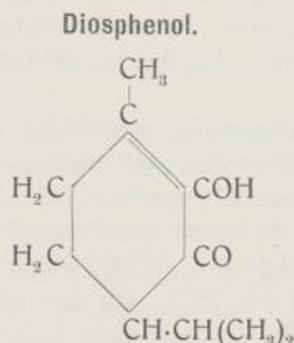
<sup>2)</sup> Arch. der Pharm. **242** (1904), 344.

<sup>3)</sup> Ciamician u. Silber, loc. cit.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte **41** (1908), 2761.

<sup>5)</sup> Bignami u. Testoni, Gazz. chim. ital. **30** (1900), I. 240; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1900, 50.

Zum Schluß seien einige Verbindungen besprochen, denen gleichzeitig die Eigenschaften eines Phenols und eines Ketons zukommen. Es sind dies Diosphenol und Phloracetophenon-dimethyläther.



Diosphenol (Buccocampher),  $C_{10}H_{16}O_2$ , ist ein Bestandteil des Buccoblätteröls, der darin zuerst von Flückiger<sup>1)</sup> beobachtet worden ist. Es ist seitdem wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Seine chemische Konstitution wurde von Semmler und Mc. Kenzie<sup>2)</sup> aufgeklärt. Danach ist es ein cyclisch-hydriertes Ketophenol von der obigen Formel.

Der Gehalt der Buccoöle an Diosphenol wechselt mit der Stammpflanze; aus manchen Ölen scheidet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch ab, während andere nur sehr wenig von diesem Phenol enthalten. Man gewinnt es aus den Ölen entweder durch Ausfrieren oder durch Ausschütteln mit verdünnter Lauge; im letzteren Falle ist zu beachten, daß das Diosphenol beim Ausäthern der alkalischen Lösung zum Teil in den Äther übergeht.

Synthetisch gewinnt man das Diosphenol durch Oxydation von Oxymethylen-menthon,  $C_{11}H_{18}O_2$ , wobei ein Diketon  $C_{10}H_{16}O_2$  entsteht, das durch Säuren oder Alkalien zu Diosphenol invertiert wird<sup>3)</sup>.

Diosphenol hat einen eigenartigen, minzigen Geruch und bildet optisch inaktive, monokline Kristalle vom Smp.  $83^\circ$ . Bei

<sup>1)</sup> Pharmaceutical Journal III. 11 (1880), 174, 219.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 39 (1906), 1158.

<sup>3)</sup> Semmler u. Mc. Kenzie, ibidem 1169.

10 mm siedet es zwischen 109 und 110°, bei Atmosphärendruck unter teilweiser Zersetzung bei 232°. Mit Eisenchlorid gibt es eine dunkelgrüne Farbreaktion.

Diosphenol reagiert mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid unter Bildung der betreffenden Ester, ferner liefert es mit Carbanil ein bei 41° schmelzendes Phenylurethan. Die Ketongruppe zeigt wegen der benachbarten Hydroxylgruppe nur geringe Reaktionsfähigkeit, doch ist ein Oxim bekannt, dessen Schmelzpunkt von Kondakow und Bjalobrzski<sup>1)</sup> zu 156°, von Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) zu 125° angegeben wird.

Durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht der bei 159° schmelzende Diolalkohol  $C_{10}H_{18}O_2$ <sup>2)</sup>. Reduktion mittels Natrium und Alkohol führt neben *i*-Menthol zu einem Glykol  $C_{10}H_{20}O_2$ , das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in *α*-Isopropyl-*α'*-methyladipinsäure, Smp. 104°, übergeht<sup>3)</sup>.

Charakteristisch für Diosphenol ist seine leichte Oxydierbarkeit, worauf auch zurückzuführen ist, daß es Fehlingsche Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung reduziert.

Bei der Oxydation mit Ozon erhielten Semmler und Mc. Kenzie (loc. cit.) *α*-Isopropyl-*γ*-acetyl-*n*-buttersäure, Smp. 41°, während mit Kaliumpermanganat eine bei 104 bis 105° schmelzende Ketosäure  $C_{10}H_{14}O_3$  gewonnen wird, die aus einer intermediär gebildeten Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  durch Wasserabspaltung entsteht; sie liefert ein bei 182° schmelzendes Monoxim.

Beim Erhitzen von Diosphenol mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr auf ca. 150 bis 180° entsteht quantitativ Thymol neben wenig Carvacrol.

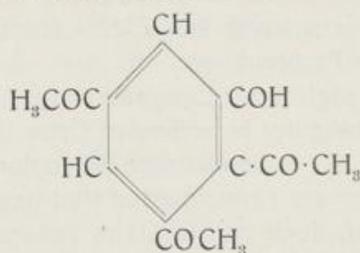
Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 150 bis 160° liefert eine Alkoholsäure  $C_{10}H_{18}O_3$ ; sie läßt sich gut aus Wasser umkristallisieren und bildet Nadeln vom Smp. 94°.

Diosphenol ist leicht an seinen Eigenschaften zu erkennen. Zu seinem Nachweis kann man auch sein Verhalten gegen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung heranziehen. Von Derivaten könnten hierfür das Phenylurethan und die eben erwähnte Alkoholsäure in Frage kommen.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 54 (1896), 437.

<sup>2)</sup> Shimoyama, Arch. der Pharm. 226 (1888), 413.

<sup>3)</sup> Kondakow u. Bachtschiew, Journ. f. prakt. Chem. II. 63 (1901), 61; Semmler u. Mc. Kenzie, Berl. Berichte 39 (1906), 1162.

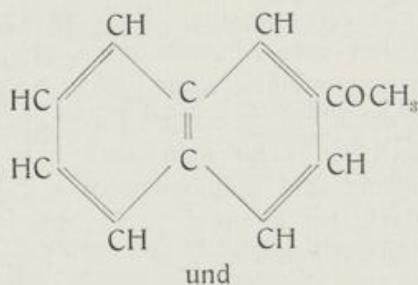
**Phloracetophenondimethyläther.**

An dieser Stelle kann kurz der Phloracetophenondimethyläther, der neuerdings von Jonas<sup>1)</sup> im Öl von *Blumea balsamifera* gefunden wurde, besprochen werden. Die Verbindung läßt sich aus dem Öl durch Natronlauge ausschütteln und fällt aus der alkalischen Lösung auf Säurezusatz als fester, gelblicher Körper aus, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol oder Petroläther farblos erhalten wird und bei 82 bis 83° schmilzt.

Phloracetophenondimethyläther ist schon früher von Friedländer und Schnell<sup>2)</sup> auf synthetischem Wege erhalten und später von v. Kostanecki und Tambor<sup>3)</sup> genauer studiert worden.

Von Derivaten sind bekannt das Oxim, Smp. 108 bis 110°, die Acetylverbindung, Smp. 106 bis 107°, der Methyläther, Smp. 103°, und ein gelbes kristallinisches Monobromid vom Smp. 187°.

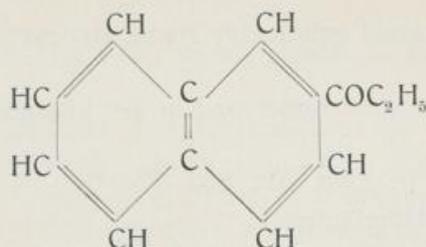
Durch Kondensation mit Benzaldehyd entsteht das 2-Oxy-4,6-dimethoxychalkon (Smp. 91 bis 92°).

**β-Naphtholäther.**

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 150.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 30 (1897), 2152.

<sup>3)</sup> Ibidem 32 (1899), 2262.



Zwei zum Parfümieren billiger Haus- und Toiletteseifen viel gebrauchte Produkte sind der Methyl- und der Äthyläther des  $\beta$ -Naphthols, die beide unter dem Namen Nerolin im Handel sind, bisweilen auch als Nerolin, altes Produkt, oder Jara-Jara (Methyläther) und Nerolin, neues Produkt, oder Bromelia (Äthyläther) unterschieden werden. Darstellen lassen sich die beiden Äther, die bisher noch nicht in der Natur angetroffen worden sind, durch mehrstündiges Digerieren von  $\beta$ -Naphtholkalium mit dem entsprechenden Halogenalkyl in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung<sup>1)</sup>. Nach einer anderen Methode<sup>2)</sup> wird ein Gemisch von 1 Teil  $\beta$ -Naphthol, 3 Teilen Methyl- oder Äthylalkohol und 1 Teil Salzsäure längere Zeit im Autoklaven auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Einfacher ist eine ursprünglich von Henriques für die Darstellung von  $\alpha$ -Naphtholäthyläther benutzte Methode, die sich nach Gattermann<sup>3)</sup> auch sehr gut zur Herstellung von  $\beta$ -Naphtholäthern eignet und darin besteht, daß man  $\beta$ -Naphthol mit dem betreffenden Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler auf 125 bis  $140^{\circ}$  erwärmt, bei dem Methyläther am besten unter geringem Druck.

Beide Äther bestehen aus farblosen Kristallblättchen, die sich in Methyl- und Äthylalkohol verhältnismäßig schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln aber leicht lösen. Der Geruch beider Äther ist stark und anhaftend, der des Äthyläthers ist schwächer und bedeutend feiner als der des Methyläthers. In größerer Verdünnung riechen sie ähnlich wie Orangenblütenöl, für das sie einen, wenn auch nicht vollgültigen, so doch billigen Ersatz abgeben. Der Geruch des Äthyläthers wird auch nicht ganz treffend als ananasartig bezeichnet, worauf der für dieses

<sup>1)</sup> Schaeffer, Liebigs Annalen 152 (1869), 286.

<sup>2)</sup> Liebermann u. Hagen, Berl. Berichte 15 (1882), 1428.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 244 (1888), 72.

Produkt manchmal gebrauchte Name Bromelia zurückzuführen sein dürfte.

Von Konstanten findet man in der Literatur für  $\beta$ -Naphtholmethyläther:

Smp.  $72^{\circ}$  <sup>1)</sup>; Smp.  $70^{\circ}$ , Sdp.  $274^{\circ}$  <sup>2)</sup>;

für  $\beta$ -Naphtholäthyläther:

Smp.  $37^{\circ}$  <sup>3)</sup>, Sdp. 274 bis  $275^{\circ}$  <sup>4)</sup>,  $282^{\circ}$  (korr.),  $d_{40^{\circ}}$  1,0547,  $d_{50^{\circ}}$  1,051 <sup>5)</sup>.

### Säuren.

Das bei der Darstellung der ätherischen Öle durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene wässrige Destillat enthält zuweilen freie Fettsäuren, wie Essig-, Propion-, Butter- oder Baldriansäure, die, ebenso wie Methyl- und Äthylalkohol, wohl Zersetzungsprodukte von Estern sind, die in den der Destillation unterworfenen Pflanzenteilen enthalten waren. Da die niedrigen Glieder der Fettsäuren in den Destillationswässern gelöst bleiben, werden sie leicht übersehen. Unter Umständen sind die Mengen nicht unerheblich wie z. B. aus einer Destillation von Bärenklausamen hervorgeht, wobei aus 40 kg. Samen 120 g Öl und aus dem Destillationswasser über 30 g Essigsäure gewonnen wurden <sup>6)</sup>.

Ogleich die Menge der Säuren in den ätherischen Ölen prozentual sehr zurücktritt, sind doch einige bekannt, die hauptsächlich aus Säuren zusammengesetzt sind, wie beispielsweise das etwa 85% Myristinsäure enthaltende Irisöl, das Öl von *Polygonum Persicaria*, das zum größten Teile aus einem Gemisch von flüchtigen Fettsäuren besteht <sup>7)</sup>, das mexikanische Baldrianöl, bei dem 89% Baldriansäure ermittelt wurden <sup>8)</sup>, und das Öl aus

<sup>1)</sup> Städel, Liebigs Annalen 217 (1883), 43.

<sup>2)</sup> Marchetti, Gazz. chim. ital. 9 (1879), 544; Jahresber. d. Chem. 1879, 543.

<sup>3)</sup> Orndorff u. Kortright, Americ. chem. Journ. 13 (1891), 162.

<sup>4)</sup> Liebermann u. Hagen, Berl. Berichte 15 (1882), 1428.

<sup>5)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1190.

<sup>6)</sup> Zincke, Liebigs Annalen 152 (1869), 21.

<sup>7)</sup> Horst, Chem. Ztg. 25 (1901), 1055.

<sup>8)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1897, 48.

den Früchten von *Morinda citrifolia*, dessen Säuregehalt 90% beträgt<sup>1)</sup>).

In der hier folgenden Zusammenstellung der verschiedenen Säuren ist nicht berücksichtigt, ob sie in freiem Zustande oder gebunden im Öle vorhanden sind, erstens weil meistens die genauen Angaben darüber fehlen, zweitens weil man wohl in der Mehrzahl der Fälle annehmen darf, daß die Anwesenheit von freier Säure auf Zersetzung während der Destillation zurückzuführen ist. Man erhält die Säuren in Form ihrer Salze, wenn die betreffenden Öle verseift werden.

**Ameisensäure**, H·COOH, ist nachgewiesen worden im Terpentinöl (?), Thujaöl, Ceylon-Cardamomenöl, Ylang-Ylangöl, Muskatnußöl, californischen Lorbeeröl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Myrrhenöl, Möhrenöl, Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*, amerikanischen Poleiöl, Baldrianöl, Edelschafgarbenöl und im Destillationswasser der Öle von *Pinus Sabiniana*, *Eucalyptus Globulus*, *Aethusa Cynapium*, *Micromeria Chamissonis*, *Lippia scaberrima* und *Arnica montana*.

Sie ist durch eine große Reduktionsfähigkeit ausgezeichnet. Um sie nachzuweisen erwärmt man ihre mit Alkali neutralisierte Lösung mit Quecksilberchlorid, wobei ein Niederschlag von Quecksilberchlorür und Quecksilber entsteht. Das Silbersalz entsteht, wenn man eine Lösung eines Formiates mit Silbernitrat versetzt, es zersetzt sich jedoch beim Kochen mit Wasser. (Unterschied von Essigsäure.)

**Essigsäure**, CH<sub>3</sub>·COOH, wird am häufigsten in den ätherischen Ölen angetroffen; es müßten fast alle genannt werden, wollte man sie hier aufzählen. Ihre Ester sind meist durch einen besonders angenehmen Geruch ausgezeichnet und finden deswegen vielfache Verwendung in der Parfümerie, so vor allem Linalyl- und Geranylacetat. Einige Öle bestehen zu einem erheblichen Teile aus Essigsäureestern, wie beispielsweise Lavendelöl, Bergamottöl, Petitgrainöl, sibirisches Fichtennadelöl u. a.

Um Essigsäure nachzuweisen, versetzt man die neutralisierte wäßrige Lösung mit Silbernitrat und analysiert das aus Wasser

<sup>1)</sup> van Romburgh, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1909, 17; Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1909, 78.

umkristallisierte Silbersalz. Dieses Verfahren eignet sich überhaupt gut zum Nachweis der meisten Fettsäuren.

Von den übrigen Fettsäuren sind die folgenden in ätherischen Ölen aufgefunden worden:

**Propionsäure**,  $C_2H_5 \cdot COOH$ , im Kamillenöl, Wurmfaröl (?), Pastinaköl und Lavendelöl.

**n-Buttersäure**,  $C_3H_7 \cdot COOH$ , im Wurmfaröl, Knöterichöl, Muskatnußöl, Öl von *Eucalyptus Globulus*, Niaouliöl, Hundspetersilienöl, Bärenklauöl, Öl von *Heracleum giganteum*, Lavendelöl, Baldrianöl, amerikanischen Poleiöl und im Destillationswasser von *Lippia scaberrima* und *Micromeria Chamissonis*.

**Isobuttersäure** im Lorbeerblätteröl, Ceylon-Zimtöl (?), Möhrenöl (?), Spanisch Hopfenöl (?), Arnikawurzelöl und Römisch Kamillenöl.

**Isovaleriansäure** (Isopropylessigsäure),  $C_4H_9 \cdot COOH$ , im Wurmfaröl (?), Cypressenöl, Citronellöl, Lorbeerblätteröl, Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Geraniumöl (?), Niaouliöl, Öl von *Eucalyptus goniocalyx*, *E. paludosa* und *E. saligna*, Senegawurzelöl, Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*, Lavendelöl (?), amerikanischen Pfefferminzöl, Baldrianöl, mexikanischen Baldrianöl, Kessowurzelöl und Wermutöl.

**Methyläthyllessigsäure** im Champacaöl, Angelikawurzelöl und Kaffeeöl.

**Capronsäure**,  $C_5H_{11} \cdot COOH$ , im Wurmfaröl (?), Öl von *Juniperus phoenicea*, Lemongrasöl, Palmarosaöl, Lorbeerblätteröl (?), Bärenklauöl, Pastinaköl, Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*, Lavendelöl und Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia*.

**Isoheptylsäure**,  $C_6H_{13} \cdot COOH$ , im amerikanischen Poleiöl.

**Caprylsäure**,  $C_7H_{15} \cdot COOH$ , im Wurmsamenöl (?), Muskatnußöl, Campheröl, süßen Pomeranzenschalenöl, amerikanischen Poleiöl, Öl aus den Früchten von *Morinda citrifolia* und Öl von *Artemisia Herba-alba*.

**Caprinsäure**,  $C_8H_{17} \cdot COOH$ , Nadeln vom Smp.  $31^{\circ}$ , im Lemongrasöl, Kobuschiöl, Bärenklauöl, amerikanischen Poleiöl, Kamillenöl und Öl von *Artemisia Herba-alba*.

**Laurinsäure**,  $C_{11}H_{23} \cdot COOH$ , Nadeln vom Smp.  $43,6^{\circ}$ , im Lorbeerbeerenöl, Pichurimbohnenöl, Öl von *Psoralea bituminosa* (?), Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa* und Bärenklauöl.

**Myristinsäure**,  $C_{13}H_{27} \cdot COOH$ , Kristallblättchen vom Smp.  $53,8^{\circ}$ , im Muskatnußöl, Öl von *Blumea balsamifera* (?) und im Iriswurzelöl.

**Palmitinsäure**,  $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ , Kristallschuppen vom Smp.  $62^{\circ}$ , im kanadischen Schlangenzurzelöl, japanischen Sternanisöl, Myrrhenöl, Cascarillöl, Moschuskörneröl (?), Öl aus den Früchten von *Pittosporum undulatum*, Pimentöl, Öl der Samen von *Monodora grandiflora*, Selleriesamenöl, Petersiliensamenöl, Möhrenöl, Öl von *Micromeria Chamissonis*, Öl aus den Stengeln und Blättern von *Tagetes patula*, Eberwurzelöl, Arnikablütenöl, Wermutöl und Öl von *Blumea balsamifera* (?).

**Stearinsäure**,  $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ , Blättchen vom Smp.  $69,2^{\circ}$ , im Cascarillöl.

Ungesättigte Säuren sind nur selten beobachtet worden. Es kommen vor:

**Methacrylsäure**,  $CH_2:C(CH_3)COOH$ , lange Prismen vom Smp. 15 bis  $16^{\circ}$ , Sdp.  $160,5^{\circ}$ , wahrscheinlich im Römisch Kamillenöl.

**Angelikasäure**,  $CH_3 \cdot CH:C(CH_3)COOH$ , Smp. 45 bis  $45,5^{\circ}$ , Sdp.  $185^{\circ}$ , im Destillationswasser des Angelikawurzelöls und im Römisch Kamillenöl.

**Tiglinsäure**,  $CH_3 \cdot CH:C(CH_3)COOH$ , Smp.  $64,5^{\circ}$ , Sdp.  $198,5^{\circ}$ , im Geraniumöl und

**Ölsäure**,  $C_8H_{17} \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ , Nadeln vom Smp.  $14^{\circ}$ , Sdp.  $223^{\circ}$  (10 mm), im Irisöl und Kobuschiöl.

Von Oxysäuren sind nachgewiesen worden:

**Oxymyristinsäure**,  $C_{14}H_{28}O_3$ , perlmutterglänzende Blättchen vom Smp.  $51^{\circ}$ , im Sabadillsamenöl und Angelikasamenöl.

**Oxypentadecylsäure**,  $C_{15}H_{30}O_3$ , Nadelchen vom Smp.  $84^{\circ}$ , im Angelikawurzelöl und vielleicht im japanischen Angelikaöl und

Nur ein einziges Mal hat man eine zweibasische Säure als natürlichen Bestandteil eines ätherischen Öles gefunden, nämlich

**Bernsteinsäure**,  $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , im Öl aus dem Holz von *Goupia tomentosa*.

Von aliphatischen Säuren bleibt noch zu erwähnen die **Citronellsäure**,  $C_9H_{17}\cdot COOH$ , Sdp.  $257^{\circ}$ ;  $143,5^{\circ}$  (5 mm), die im Öl von *Barosma pulchellum* vorkommt.

**Teresantalsäure**, eine hydriert-cyclische Säure,  $C_{10}H_{14}O_2$ , Smp.  $157^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 70^{\circ}24'$  (in 25-prozentiger Lösung) kommt im Sandelholzöl vor.

Von aromatischen Säuren sind zu nennen:

**Benzoessäure**,  $C_6H_5\cdot COOH$ , glänzende Blättchen vom Smp.  $121,4^{\circ}$ , Sdp.  $249^{\circ}$  bei 760 mm, ist im Vetiveröl, Tuberosenblütenöl, Hyazinthenöl, Champacaöl, Ylang-Ylangöl, Zimtblätteröl, Wildkirschenrindenöl, Neroliöl, Tolubalsamöl und Nelkenöl gefunden worden.

**Phenyllessigsäure**,  $C_6H_5\cdot CH_2\cdot COOH$ , dünne Blättchen vom Smp.  $76,5^{\circ}$ , Sdp.  $265,5^{\circ}$ , kommt im Neroliöl vor.

**Zimtsäure**,  $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot COOH$ , Smp.  $133^{\circ}$ , Sdp.  $300^{\circ}$ , findet sich im Alpiniaöl, Kaempferiaöl, Xanthorrhoeaharzöl, Storaxöl, amerikanischen Storaxöl, Cassiaöl und Wartaraöl.

**Salicylsäure**,  $C_6H_4\cdot OH\cdot COOH$ , Smp. 155 bis  $157^{\circ}$ , ist als Methylester außerordentlich verbreitet (s. S. 523), ist aber außerdem noch im Spicewoodoil, Ylang-Ylangöl, Öl von *Pittonia undulatum* und im amerikanischen Poleiöl nachgewiesen worden.

**Anissäure**, p-Methoxybenzoessäure,  $C_6H_4\cdot COCH_3\cdot COOH$ , Smp.  $184^{\circ}$ , findet sich in der Tahiti-Vanille und ist in allen Ölen anzutreffen, die, wie Anisöl, viel Anethol enthalten, aus dem sie durch Oxydation entsteht.

**Veratrumsäure**,  $(CH_3O)_2\cdot C_6H_3\cdot COOH + H_2O$ , Smp. 179,5 bis  $181^{\circ}$ , ist im Sabadillsamenöl gefunden worden.

**Methyl-p-cumarsäure**, p-Methoxyzimtsäure,  
 $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot COOH$ ,

Smp.  $171^{\circ}$ , kommt im Kaempferiaöl vor.

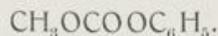
### Ester.

Ester finden sich in fast allen ätherischen Ölen, für deren Geruch sie sogar oft von wesentlicher Bedeutung sind; auch in der Parfümerie spielen sie wegen ihres meist angenehmen Aromas eine große Rolle. Als Beispiele besonders esterreicher

Öle seien Bergamottöl, Lavendelöl, Geraniumöl, sibirisches Fichtennadelöl und Römisch Kamillenöl genannt; vereinzelt bestehen die Öle auch fast nur aus Estern, wie z. B. die unter dem Namen Wintergrünöl bekannten Destillate von *Gaultheria procumbens* und *Betula lenta*, die etwa 99% Methylsalicylat enthalten. Der Nachweis der Ester ist mit Ausnahme derjenigen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und sich deshalb ohne Schwierigkeit isolieren lassen, nicht immer leicht. Charakteristische Derivate, wie sie für Alkohole, Ketone und Kohlenwasserstoffe bekannt sind, gibt es hier nur ausnahmsweise, sodaß man auf die fraktionierte Destillation und Charakterisierung der Verseifungsprodukte angewiesen ist. Dazu kommt, daß die Siedetemperaturen von verschiedenen zusammengesetzten Estern oft sehr nahe beieinander liegen, sodaß eine Trennung durch Fraktionieren nicht möglich ist. Eine weitere Schwierigkeit ist die, daß sich viele Ester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzen, einige sogar schon bei vermindertem Druck.

Synthetisch sind sie fast immer leicht zugänglich. Eine sehr gebräuchliche Methode besteht darin, daß man in die eventuell mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnte Mischung der Komponenten trocknen Chlorwasserstoff einleitet. In vielen Fällen ist dieses Verfahren aber wegen der Empfindlichkeit mancher Säuren und Alkohole gegen Chlorwasserstoff nicht anwendbar. Man kann dann dadurch zum Ziel kommen, daß man Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure einwirken läßt, oder daß man von den Alkoholaten ausgeht und diese mit den Anhydriden oder Chloriden der Säuren umsetzt. Oft genügt auch schon einfaches Kochen des Alkohols mit dem Säureanhydrid; so kann man beispielsweise viele Alkohole quantitativ in die Acetate überführen, indem man sie mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat kocht.

#### Methylbenzoat.



Der auch unter dem Namen Niobeöl bekannte Benzoesäuremethylester kommt im Ylang-Ylangöl vor und vielleicht auch im Nelkenöl und im Tuberosenblütenöl. Er bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch.

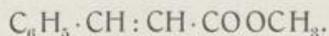
Sdp. 199,2° (746,4 mm);  $d_{0^{\circ}}$  1,1026<sup>1)</sup>;  $d_{15^{\circ}}$  1,0942<sup>2)</sup>.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden folgende Konstanten beobachtet:

$d_{15^{\circ}}$  1,0935 bis 1,0955,  $n_{D20^{\circ}}$  1,517 bis 1,518, lösl. in 4 Vol. 60- und in 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Charakteristisch für Benzoessäuremethylester ist, daß er mit Phosphorsäure eine kristallinische Verbindung bildet<sup>3)</sup>; die Benzoate der homologen Alkohole zeigen diese Eigenschaft nicht.

#### Methylcinnamat.



Die einzigen Öle, in denen man diese Verbindung gefunden hat, sind die aus dem Wurzelstock sowie aus den Blättern von *Alpinia malaccensis* erhaltenen Destillate und das Wartara-samenöl.

Zimtsäuremethylester bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz von eigentümlichem, intensivem Geruch. Seine Eigenschaften sind:

Smp. 33,4°, Sdp. 263°<sup>4)</sup>;

Smp. 36°, Sdp. 259,6°,  $d_{0^{\circ}}$  1,0415<sup>5)</sup>;

Schimmel & Co.<sup>6)</sup> beobachteten an Zimtsäuremethylester aus Wartaraöl:

Smp. 36° und Sdp. 256° (745 mm).

und an technischen Präparaten eigener Fabrikation:

Smp. 34 bis 35°,  $d_{15^{\circ}}^{40^{\circ}}$  1,0663,  $n_{D32^{\circ}}$  1,56816,  $n_{D34^{\circ}}$  1,56729;  $d_{15^{\circ}}^{35^{\circ}}$  1,0712,  $n_{D35^{\circ}}$  1,56816.

Zimtsäuremethylester löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ebenso in Olivenöl und in Paraffinöl; von 70-prozentigem Alkohol sind 2 Vol. zur Lösung erforderlich.

<sup>1)</sup> Kopp, Liebigs Annalen 94 (1855), 307, 309.

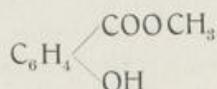
<sup>2)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1174.

<sup>3)</sup> Raikow, Chem. Ztg. 24 (1900), 368.

<sup>4)</sup> Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte 11 (1878), 1220.

<sup>5)</sup> Weger, Liebigs Annalen 221 (1883), 74.

<sup>6)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 62.

**Methylsalicylat.**

Methylsalicylat (Salicylsäuremethylester, künstliches Wintergrünöl) gehört zu den wichtigsten Riechstoffen und ist wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sehr geschätzt. Es ist seit langer Zeit bekannt und, wie sich im Laufe der Jahre herausgestellt hat, im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet. Auch ist sein Vorkommen nicht auf einen bestimmten Pflanzenteil beschränkt, vielmehr findet es sich bald hier bald dort in den Pflanzen von der Wurzel bis zur Blüte. Es bildet den Hauptbestandteil des Gaultheria- und Birkenrindenöls und ist außerdem nachgewiesen im Tuberosenblütenöl (aus Pomade), Ylang-Ylangöl, in Buchensämlingen, im römischen und französischen Cassieblütenöl, Rautenöl, Teeöl, Nelkenöl, Öl von *Viola tricolor* sowie in den folgenden Pflanzen<sup>1)</sup>: *Podocarpus chinensis*, *P. Nageia*, *Gnetum Gnemon*  $\beta$  *ovalifolium*, *Castanopsis javanica*, *C. j.* var., *C. Tungurrut*, *C. spec.*, *Quercus spec. div.*, *Q. bancana*, *Q. glandulifera*, *Q. Junghuhnii*, *Q. pseudomoluccana*, *Q. spicata*, *Q. Teysmannii*, *Cecropia Schiedeana*, *Cinocephalus ovatus*, *C. suaveolens*, *C. spec.*, *Urostyigma acamptophyllum*, *Ficus elastica*, *F. Benjamina*, *F. B.* var. *crassinerve*, *F. annulata*, *F. geniculata*, *F. pilosa*, *F. p.* var. *chrysocannia*, *F. retusa* var. *nitida*, *F. xylophylla*, *Sloetia Sideroxylon*, *Streblus mauritanus*, *Gironniera subaequalis*, *Myristica intermedia*, *Lindera Benzoin*, *Parinarium spec.*, *Photinia serrata*, *Rubus sundaicus*, *Spiraea Ulmaria*, *Acacia Intsia*, *A. pluricapitata*, *A. sarmentosa*, *A. tenerrima*, *Bauhinia pyrrhaneura*, *Caesalpinia Bonducella*, *Guilandina spec.*, *Mucuna gigantea*, *Erythroxyton Coca*, *E. bolivianum*, *Canarium spec.*, *Garuga spec.*, *Polygala Senega*, *P. S.* var. *latifolia*, *P. Baldwini*, *P. variabilis*, *P. javana*, *P. oleifera*, *P. serpyllacea*, *P. calcarea*, *P. vulgaris*, *Epirixanthes elongata*, *E. cylindrica*, *Adenocrepis javanica*, *Antidesma diandrum*, *Agy-*

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: van Romburgh, Verslag van 's lands plantentuin te Buitenzorg 1897, 37; 1898, 29; 1901, 58; Kremers u. James, Pharm. Review 16 (1898), 100; Bericht von Schimmel & Co. 1899, 58; Tailleur, Compt. rend. 132 (1901), 1235.

*neia multiflora*, *A. spec.*, *Baccaurea spec.*, *Cyclostemon macrophyllus*, *Bridelia tomentosa*, *Elateriospermum Tokbrai*, *Cluytia oblongifolia*, *Leiocarpus arboreus*, *L. spec.*, *Pierardia dulcis*, *P. spec. div.*, *Phyllanthus zeylanicus*, *Rottlera dispar*, *Sphenodesme Wallichiana*, *Trewia spec.*, *Mangifera spec.*, *Semecarpus spec.*, *Turpinia sphaerocarpa*, *T. spec.*, *Capura alata*, *Harpullia imbricata*, *H. spec.*, *Meliosma pendula*, *Mischocarpus fuscescens*, *Elaeocarpus resinusus*, *Wormia triquetra*, *Thea chinensis*, *T. cochinchinensis*, *Calpandria lanceolata*, *Hydnocarpus Wightiana*, *H. alpina*, *H. venenata*, *Scolopia Roxburghii*, *Taraktogenos Blumei*, *Alsodeia cymulosa*, *Viola tricolor*, *Homalium tomentosum*, *H. javanicum*, *Carallia symmetria*, *Memecylon spec.* *Nania vera*, *Barringtonia rubra*, *B. spicata*, *B. spec. div.*, *Monotropa Hypopithys*, *Gaultheria fragrantissima*, *G. leucocarpa*, *Ardisia humilis*, *A. lurida*, *A. fuliginosa*, *A. macrophylla*, *A. purpurea*, *A. reclinata*, *A. sanguinolenta*, *A. speciosa*, *A. spec.*, *Sideroxylon obovatum*, *Diospyros aurea*, *D. cauliflora*, *D. acuminata*, *D. Gardneri*, *Maba spec.*, *Symplocos spec. div.*, *S. fasciculata*, *Chionanthus elliptica*, *C. latifolia*, *C. montana*, *C. ramiflora*, *C. spec.*, *Allamanda Hendersoni*, *Chilocarpus densiflorus*, *C. denudatus*, *C. spec.*, *Melodinus laevigatus*, *M. orientalis*, *Landolphia Watsonii*, *Alstonia angustifolia*, *A. Hoedti*, *A. macrophylla*, *A. villosa*, *A. spec.*, *Hunteria corymbosa*, *Rauwolfia spectabilis*, *Cryptolepis laxiflora*, *Marsdenia tenacissima*, *Cordia asperrima*, *Bignonia Chamberlaynii*, *B. exoleta*, *Tecoma mexicana*, *Hexacentris coccinea*, *Nyctocalos brunfelsiaeflorus*, *Thunbergia grandiflora*, *Canthium palembanicum*, *C. spec.*, *Gardenia Fitzalani*, *G. Schoemannii*, *Nauclea spec.*, *N. fagifolia*, *N. polycephala*, *Nauclea spec.*, *Pavetta angustifolia*, *P. arborea*, *P. barbata*, *P. grandiflora*, *P. g. var. lutea*, *P. g. var. aurantiaca*, *P. littorea*, *P. longiflora*, *P. rosea*, *P. paludosa*, *P. longipes*, *P. spec.*, *Petunga variabilis*, *P. spec.*, *Psychotria celastroides*, *P. robusta*, *P. undata*, *Wendlandia spec.*, *Anthocephalus Cadamba*, *Collea densiflora*, *C. lepidophloia*, *C. liberica*, *C. stenophylla*, *Griffithia acuminata*, *G. eucantha*, *Mussaenda frondosa*, *M. officinalis*, *M. rufinervia*, *Polyphragmon spec.*, *Randia densiflora*, *R. dumetorum*, *R. uliginosa*, *Sarcocephalus subditus*, *Scyphostachys coffeoides*, *Viburnum sundaicum*, *Stiffia chrysantha* und *Vernonia arborea*.

Der Ester kommt gewöhnlich nicht fertig gebildet, sondern als Glucosid in den Pflanzen vor, so z. B. im Kraute von *Gaultheria procumbens* und in der Birkenrinde als Gaultherin, aus dem er erst durch fermentative Spaltung freigemacht wird. Das geht u. a. daraus hervor, daß bei diesen Materialien die Ausbeuten an Methylsalicylat ganz bedeutend steigen, wenn man sie vorher mehrere Stunden mit Wasser durchfeuchtet stehen läßt. Bei vielen hierher gehörigen Pflanzen enthält das Destillat aus frischem Material überhaupt keinen Salicylsäuremethylester.

Über die Natur der Methylsalicylat liefernden Glucoside ist noch nicht viel bekannt. Außer dem oben erwähnten Gaultherin kennt man zwei in den Wurzeln verschiedener Primulaceen vorkommende Glucoside, Primverin und Primulaverin, die bei der fermentativen Spaltung durch das sie begleitende Ferment Primverase Methylsalicylat liefern<sup>1)</sup>.

Künstlich erhält man den Ester durch Erhitzen von Methylalkohol und Salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. Von der Firma Schimmel & Co. wird das Produkt seit dem Jahre 1886 im Großen dargestellt und als künstliches Wintergrünöl in den Handel gebracht.

Methylsalicylat bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von starkem, eigentümlichem Geruch; über seine sonstigen Eigenschaften liegen folgende Beobachtungen vor:

Sdp. 217° (730 mm)<sup>2)</sup>;

Sdp. 223,7° (korr.),  $d_0^\circ$  1,1969,  $d_{16}^\circ$  1,1819<sup>3)</sup>;

Smp. — 8,3°<sup>4)</sup>;

Sdp. 222,2° (korr.),  $d_4^\circ$  1,1992,  $d_{15}^\circ$  1,1890<sup>5)</sup>.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15}^\circ$  1,185 bis 1,190,  $n_{D20}^\circ$  1,536 bis 1,538, löslich in 6 bis 8 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Methylsalicylat löst sich in mäßig konzentrierter Kalilauge zu leichtlöslichem Estersalz (Kaliummethylsalicylat) und kann

<sup>1)</sup> Goris u. Maseré, Compt. rend. 149 (1909), 947.

<sup>2)</sup> Schreiner, Liebigs Annalen 197 (1879), 17.

<sup>3)</sup> Kopp, ibidem 91 (1855), 301, 302.

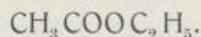
<sup>4)</sup> v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897), 233.

<sup>5)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1187.

aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Mit Natronlauge fällt schwerlösliches Natriummethylsalicylat aus. Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden beide Estersalze verseift und nunmehr wird auf Säurezusatz Salicylsäure abgeschieden.

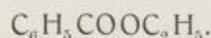
Charakteristisch für Salicylate ist die mit Eisenchlorid entstehende Violettfärbung.

#### Äthylacetat.



Das Vorkommen von Äthylacetat (Essigäther) in ätherischen Ölen ist bisher noch nicht festgestellt worden. Es existiert nur eine Beobachtung von Göppert<sup>1)</sup>, wonach die Blumen von *Magnolia fuscata*, besonders die schon abgefallenen Blumenblätter, einen dem Äthylacetat täuschend ähnlichen Geruch entwickeln sollen. Dieses technisch, und vor allem pharmazeutisch wichtige Produkt ist daher für den Riechstoffchemiker nur von untergeordneter Bedeutung und soll aus diesem Grunde hier nur kurz beschrieben werden: Essigäther ist eine klare, neutrale Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Er siedet bei etwa 76° und hat bei 15° ein spez. Gewicht von 0,90 bis 0,91. Er ist mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis klar mischbar und seinerseits ein gutes Lösungsmittel für viele Substanzen. 18 Teile Wasser lösen 1 Teil Essigäther und andererseits 28 Teile Essigäther 1 Teil Wasser.

#### Äthylbenzoat.



Ein natürliches Vorkommen des Benzoesäureäthylesters hat man bisher nicht beobachtet. Der Geruch ist ähnlich dem des Methylresters, nur etwas milder. Die Konstanten sind:

Sdp. 211,2° (729 mm),  $d_{16}^{20}$  1,0502<sup>2)</sup>; Sdp. 212,9° (745,5 mm)<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 111 (1859), 127.

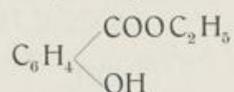
<sup>2)</sup> Linnemann, Liebigs Annalen 160 (1871), 208.

<sup>3)</sup> Kopp, ibidem 94 (1855), 309.

An eigenen, im Großbetrieb hergestellten Präparaten beobachteten Schimmel & Co.:

$d_{15^\circ}$  1,0515 bis 1,0532,  $n_{D20^\circ}$  1,50501 bis 1,50630, löslich in 7,5 Vol. 60- und 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

#### Äthylsalicylat.



Salicylsäureäthylester bietet nur insofern Interesse, als er in der Parfümerie Verwendung findet; in ätherischen Ölen hat man ihn noch nicht angetroffen. Er ist eine farblose, etwas schwächer als Wintergrünöl riechende Flüssigkeit, für die Perkin<sup>1)</sup> folgende Eigenschaften angibt:

Sdp. 233,5 bis 234,0° (korr.),  $d_{15^\circ}$  1,1372.

Schimmel & Co. fanden:

Sdp. 234 bis 235° (743 mm), 91° (5 mm),  $d_{15^\circ}$  1,1352,  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,52338, löslich in 4 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Durch starkes Abkühlen kann er zum Erstarren gebracht werden und schmilzt wieder bei +1,3°<sup>2)</sup>.

#### Äthylcinnamat.



Der Zimtsäureäthylester gehört zu den selteneren Bestandteilen ätherischer Öle, sein Vorkommen ist auf Kaempferiaöl und Storaxöl beschränkt. Synthetisch erhält man ihn durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung von Zimtsäure. Er bildet eine angenehm riechende, optisch inaktive, bei niedrigerer Temperatur erstarrende Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften:

Smp. 12°<sup>3)</sup>; Sdp. 271°<sup>4)</sup>;  $d_0^\circ$  1,0656,  $d_{20,2^\circ}$  1,0498<sup>5)</sup>;

Sdp. 195,5° (103 mm),  $d_{15^\circ}$  1,0546<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1176.

<sup>2)</sup> v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896), 158.

<sup>3)</sup> Wegener, Privatmitteilung von Friedländer, Liebigs Annalen 221 (1883), 75.

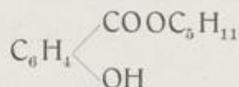
<sup>4)</sup> Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte 11 (1878), 1220.

<sup>5)</sup> Kopp, Liebigs Annalen 95 (1855), 320.

<sup>6)</sup> Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1228.

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Produkten:  
 $d_{15^{\circ}}$  1,053 bis 1,055,  $n_{D20^{\circ}}$  1,559 bis 1,561, löslich in 5 bis  
 7 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

#### Amylsalicylat.



Der auch unter dem Namen Orchidée, Trèfle oder Trefol bekannte Salicylsäureamylester ist zwar kein Bestandteil ätherischer Öle, findet aber in der Parfümerie vielfach Verwendung und soll deswegen auch hier erwähnt werden. Er bildet eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit, deren stark aromatischer Geruch an den mancher Orchideen erinnert. An selbst hergestellten Präparaten ermittelten Schimmel & Co.:

Sdp. 276 bis 277° (743 mm), 151 bis 152° (15 mm),  
 $d_{15^{\circ}}$  1,049 bis 1,055,  $\alpha_D$  schwach rechts, bis +2°,  $n_{D20^{\circ}}$  1,505  
 bis 1,507, löslich in etwa 3 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Der Ester ist nicht ganz leicht verseifbar, um ihn quantitativ zu spalten muß man mit einem gehörigen Überschuß an Alkali 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen, was übrigens auch bei den anderen Salicylsäureestern empfehlenswert ist.

Außer als Riechstoff benutzt man Amylsalicylat auch als Fixierungsmittel für feinere Gerüche. Auch therapeutisch ist es mit Erfolg bei rheumatischen Affektionen verwendet worden<sup>1)</sup>.

#### Linalylacetat.



Linalylacetat, der wertvollste und charakteristische Bestandteil des Bergamottöls und Lavendelöls, ist auch sonst in ätherischen Ölen ziemlich verbreitet. Außer in den beiden genannten Ölen hat man es bisher gefunden im kanadischen Schlangenzurzelöl (?), Ylang-Ylangöl (?), Sassafrasblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*, Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, italienischen Limettöl, Jasminöl, Muskateller Salbeiöl (?), Öl aus den Blättern von *Mentha citrata* und Gardeniaöl.

<sup>1)</sup> Nach Pharm. Zentralh. 43 (1902), 637.

Wegen der leichten Veränderlichkeit und Zersetzlichkeit sowohl des Linalools als auch des Linalylacetats ist die künstliche Darstellung des Esters nicht ganz leicht und gelingt z. B. nur sehr unvollkommen auf dem gewöhnlichen Wege der Acetylierung, da sich das Linalool hierbei teils zersetzt, teils in Terpeneol, Geraniol und Nerol umlagert. Ein reines Linalylacetat erhält man nach Tiemann<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Linaloolnatrium mit Essigsäureanhydrid.

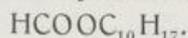
Linalylacetat ist eine farblose, angenehm nach Bergamottöl riechende Flüssigkeit, deren optische Drehung je nach der des angewandten Linalools rechts oder links ist. Hesse und Zeitschel<sup>2)</sup> fanden bei einem nach der Tiemannschen Methode dargestellten Linalylacetat:

Sdp. 96,5 bis 97° (10 mm), 115 bis 116° (25 mm), ca. 220° unter Zersetzung (762 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,913,  $[\alpha]_D - 6^{\circ}35'$ , Estergehalt 97,6%.

Unter dem Namen Bergamiol bringen Schimmel & Co. ein technisches Linalylacetat in den Handel, das etwa folgende Eigenschaften hat:

$d_{15^{\circ}}$  0,90 bis 0,91,  $n_{D20^{\circ}}$  1,451 bis 1,454, löslich in 10 bis 15 Vol. 60- und in 3 bis 5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

#### Geranylformiat.



Dieser in der Natur noch nicht beobachtete Ester bildet sich schon bei längerem Stehen einer Auflösung von Geraniol in kristallisierter Ameisensäure<sup>3)</sup>, besser noch unter Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure<sup>4)</sup>. Nach Tiemann (loc. cit.) siedet der Ester bei 113 bis 114° (15 mm), nach Bertram bei 104 bis 105° (10 bis 11 mm).

Schimmel & Co. fanden für Handelspräparate mit ca. 91% Ester:

$d_{15^{\circ}}$  0,9248,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,46456, löslich in 10 Teilen 70-prozentigen Alkohols und mehr.

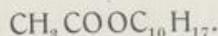
Der Ester neigt, wie alle Formiate, sehr zur Zersetzung.

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 31 (1898), 839.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 256.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907, Anm.

<sup>4)</sup> Bertram, D. R. P. 80711.

**Geranylacetat.**

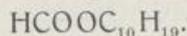
Ebenso wie Linalylacetat kommt auch Geranylacetat ziemlich häufig in ätherischen Ölen vor. Es bildet den Hauptbestandteil des Öles von *Darwinia fascicularis* und wurde außerdem gefunden im Nadelöl von *Callitris glauca*, im Palmarosaöl, Lemongrasöl, Sassafrasblättröl, Kuromojiöl, Geraniumöl (?), Petitgrainöl, Neroliöl, Corianderöl, Öl von *Eucalyptus Staigeriana*, *E. Macarthuri*, *Leptospermum Liversidgei* und im Lavendelöl. Künstlich erhält man Geranylacetat durch Erhitzen von Geraniol mit Acetanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat. Für ein so gewonnenes Produkt fanden Bertram und Gildemeister<sup>1)</sup>:

Sdp. 242 bis 245° unter Zersetzung (764 mm), 127,8 bis 129,2° (16 mm),  $d_{15^\circ}$  0,9174,  $n_{D15^\circ}$  1,4628.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15^\circ}$  0,910 bis 0,917,  $\alpha_D \pm 0$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,462 bis 1,466, löslich in 7 bis 10 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Geranylacetat hat einen angenehmen, kräftigen Blumengeruch, der dem des Linalylacetats verwandt ist.

**Citronellylformiat.**

Der Ameisensäureester des Citronellols ist noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Er bildet sich leicht beim Kochen von Citronellol mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure<sup>2)</sup> oder auch schon bei mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung von Citronellol in wasserfreier Ameisensäure<sup>3)</sup>.

Er ist eine leicht zersetzliche Verbindung, die nach Tiemann u. Schmidt (loc. cit.) bei 97 bis 100° (10 mm) siedet.

An einem technischen Produkt mit 93,2% Ester ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15^\circ}$  0,9105,  $\alpha_D - 1^\circ 9'$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,45111, löslich in 12,5 Vol. 70- und in 2,5 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 189.

<sup>2)</sup> Walbaum u. Stephan, Berl. Berichte 33 (1900), 2307.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907.

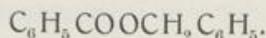
**Citronellylacetat.**

Citronellylacetat ist vielleicht ein Bestandteil des Citronellöls sowie des Geraniumöls, doch ist das noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Künstlich ist es leicht durch Behandeln von Citronellol mit Acetanhydrid zu erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem, schwach an Bergamottöl erinnerndem Geruch; es siedet unter 15 mm Druck nach Naschold<sup>1)</sup> bei 121,5°; Tiemann und Schmidt<sup>2)</sup> geben folgende Eigenschaften an:

Sdp. 119 bis 121° (15 mm),  $d_{17,5^\circ}$  0,8928,  $[\alpha]_{D17,5^\circ} + 2,37^\circ$ ,  $n_{D17,5^\circ}$  1,4456.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden:

$d_{15^\circ}$  0,9013,  $\alpha_D - 1^\circ 15'$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,44891, löslich in 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

**Benzylbenzoat.**

Ein wesentlicher Bestandteil des Cinnameins oder Perubalsamöls ist der Benzoesäurebenzylester, der im übrigen nur noch im Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl und Tolubalsamöl vorkommt.

Um den Ester darzustellen, löst man nach Claisen<sup>3)</sup> 1½ g Natrium in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Benzylalkohol, gibt 200 g Benzaldehyd zu und erhitzt einige Tage im Wasserbade. Man säuert mit Eisessig an, fällt mit Wasser aus und destilliert.

Benzylbenzoat bildet eine farblose, mit Wasserdampf schwer flüchtige, etwas dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch; bei niedriger Temperatur erstarrt es zu weißen, derben Kristallen, die bei etwa 20° wieder schmelzen. Claisen<sup>4)</sup> gibt als Eigenschaften an:

Smp. 21°, Sdp. 323 bis 324°,  $d_{19^\circ}$  1,1224 (flüssig).

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Terpenverbindungen. Inaug.-Dissert. Göttingen 1896, S. 49.

<sup>2)</sup> Loc. cit.

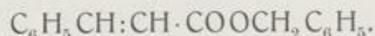
<sup>3)</sup> Berl. Berichte 20 (1887), 649.

<sup>4)</sup> Loc. cit. 647.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet: Smp. 19 bis 20°, Sdp. 156° (4,5 mm),  $d_{15}^{\circ}$  1,121 bis 1,125,  $n_{D20}^{\circ}$  1,569 bis 1,570, löslich in 10 Vol. 80- und in 1,5 bis 2 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Benzylbenzoat findet in der Parfümerie ausgedehnte Verwendung als Fixierungs- und Lösungsmittel für andere, flüchtigere Gerüche, u. a. benutzt man es zur Herstellung konzentrierter Lösungen von künstlichem Moschus.

#### Benzylcinnamat.



Der Zimtsäurebenzylester,  $C_{10}H_{14}O_2$ , ist im Storaxöl, Tolu balsam und Perubalsam nachgewiesen worden. Künstlich erhält man ihn nach Grimaux<sup>1)</sup> beim Kochen von Natriumcinnamat, Alkohol und Benzylchlorid am Rückflußkühler. Er bildet weiße, glänzende, aromatisch riechende Kristalle, die bei 39° schmelzen und sich bei etwa 350° zersetzen<sup>2)</sup>. Er bleibt unter Umständen auch bei einer Temperatur von 0° stundenlang flüssig; beim Erstarren geht der Ester in eine strahlige Masse von wachsartigem Aussehen über.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem 98% Ester enthaltenden Präparate beobachtet:

Smp. 31,5 bis 32,5°, Sdp. 195 bis 200° (5 mm), 335 bis 340° unter Zersetzung (gewöhnl. Druck), mit geringer Trübung löslich in 7,5 Vol. 90- und in 1 Vol. 95-prozentigen Alkohols.

#### Cinnamylcinnamat.



Der unter dem Namen Styracin bekannte Zimtsäurezimetester,  $C_{18}H_{16}O_2$ , findet sich besonders im Storax und ist außerdem im Hyazinthenöl (?), Xanthorrhoeaharz, Perubalsam und Hondurasbalsam enthalten.

Im reinen Zustande bildet er blendend weiße Kristallbüschel, die bei 44° schmelzen<sup>3)</sup>, in Wasser unlöslich und in Alkohol

<sup>1)</sup> Compt. rend. 67 (1868), 1049.

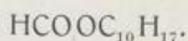
<sup>2)</sup> Grimaux, ibidem, 1051.

<sup>3)</sup> Miller, Liebigs Annalen 188 (1877), 202.

ziemlich schwer löslich sind; mit Wasserdampf ist der Ester nur schwer flüchtig.

Von Derivaten ist ein bei  $151^{\circ}$  schmelzendes Dibromid,  $C_6H_5CH:CH \cdot CO_2CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$ , zu erwähnen, das man nach Miller<sup>1)</sup> erhält, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Styracin so lange Brom zusetzt, bis es nicht mehr entfärbt wird. Das nach 24 Stunden abgeschiedene weiße Pulver wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert.

#### Terpinylformiat.

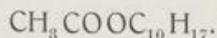


Terpinylformiat kommt vielleicht im Ceylon-Cardamomenöl vor, doch ist das noch nicht sicher festgestellt. Auf künstlichem Wege erhielt Lafont<sup>2)</sup> den Ester, indem er zwei Teile l-Terpentinöl während einiger Wochen mit einem Teil kristallisierter Ameisensäure stehen ließ. Das auf diese Weise erhaltene Produkt hatte folgende Konstanten:

Sdp. 135 bis  $138^{\circ}$  (40 mm),  $d_{20} 0,9986$ ,  $[\alpha]_D - 69,25^{\circ}$ .

Mit d-Terpentinöl entsteht der rechtsdrehende Ester mit sonst gleichen Eigenschaften.

#### Terpinylacetat.



Das Acetat des Terpeneols ist nur gelegentlich in ätherischen Ölen gefunden worden und zwar der rechtsdrehende Ester im Cypressenöl und Malabar-Cardamomenöl, der inaktive im Cajeputöl; vielleicht kommt es auch im sibirischen Fichtennadelöl und deutschen Kiefernadelöl sowie im Niaouliöl vor, doch fehlen hierüber noch zuverlässige Beobachtungen.

Künstlich stellten Bouchardat und Lafont<sup>3)</sup> Terpinylacetat dar durch 64-stündiges Erhitzen von Pinen mit Essigsäure. Nach Bertram<sup>4)</sup> beschleunigt die Gegenwart einer ge-

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 189 (1877), 344.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 106 (1888), 140; Bull. Soc. chim. II. 49 (1888), 325.

<sup>3)</sup> Annal. de Chim. et Phys. VI. 16 (1889), 244.

<sup>4)</sup> D. R. P. 67255.

ringen Menge anorganischer Säure diese Reaktion außerordentlich. Auch aus Terpeneol und Acetanhydrid läßt sich der Ester unter gewissen Bedingungen in guter Ausbeute erhalten.

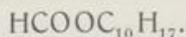
Terpinylacetat ist eine farblose Flüssigkeit von verhältnismäßig schwachem Geruch. Es ist je nach der Herkunft bald rechts- bald linksdrehend oder auch inaktiv. Den Siedepunkt fanden Bouchardat und Lafont (loc. cit.) bei 10 mm zu 110 bis 115°, bei gewöhnlichem Druck zu 220°; im letzteren Falle trat teilweise Zersetzung ein. Lafont<sup>1)</sup> bestimmte an einem durch Erhitzen von 1 Vol. Citronenöl mit 1½ Vol. Eisessig erhaltenen Terpinylacetat:

Sdp. 140° (40 mm),  $d_0$  0,9828,  $[\alpha]_D + 52^\circ 30'$ .

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an technischen Präparaten mit einem Estergehalt von etwa 90% folgende Eigenschaften festgestellt:

Sdp. 90 bis 94° (5 mm),  $d_{15^\circ}$  0,9544 bis 0,961,  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ,  $n_{D20^\circ}$  1,46526 bis 1,46585, löslich in ca. 5 Vol. 70-prozentigen Alkohols. Terpinylacetat verseift sich ziemlich schwer, bei quantitativen Bestimmungen muß man einen großen Überschuß von Lauge anwenden und zwei Stunden lang erhitzen, da sonst zu niedrige Werte erhalten werden.

#### Bornylformiat.



Ameisensaures Borneol kommt im Baldrianöl und vielleicht auch im Edelschafgarbenöl vor. Es entsteht aus Borneol und Ameisensäure bei Gegenwart von etwas Mineralsäure<sup>2)</sup> und bildet eine farblose Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch. Je nach der Drehung des angewandten Borneols ist der Ester rechts- oder linksdrehend. Von Konstanten finden sich in der Literatur angegeben:

d-Bornylformiat:

Sdp. 225 bis 230°<sup>3)</sup>, 98 bis 99° (15 mm),  $d_{15^\circ}$  1,017<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Annal. de Chim. et Phys. VI. 15 (1888), 153.

<sup>2)</sup> Bertram, D. R. P. 80711.

<sup>3)</sup> Bruylants, Berl. Berichte 11 (1878), 455.

<sup>4)</sup> Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 7.

Sdp. 90° (10 mm),  $d_{15}^0$  1,013,  $\alpha_D + 31^0$ ,  $n_{D15} 1,47078^1$ ).

Sdp. 106 bis 108° (21 mm), 90° (10 bis 11 mm),  $d_0^0$  1,027,  $d_{22}^0$  1,009,  $[\alpha]_D + 48^0 45' 2$ ).

#### l-Bornylformiat:

Sdp. 106 bis 108° (21 mm),  $d_0^0$  1,026,  $d_{22}^0$  1,009,  $[\alpha]_D - 48^0 56'$  (Béhal, loc. cit.).

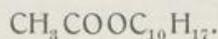
Sdp. 97° (15 mm),  $d_{40}^{20}$  1,0058,  $[\alpha]_D - 40,46^0 3$ ),

Sdp. 215°,  $[\alpha]_D - 49^0$  (4,55-prozentige Lösung in Alkohol<sup>4</sup>).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem technischen Produkt mit 98,8% Ester bestimmt:

Sdp. 85 bis 86° (7 mm),  $d_{15}^0$  1,0126,  $\alpha_D - 47^0 32'$ .

#### Bornylacetat.



Dieser Ester bildet einen charakteristischen Bestandteil der meisten Koniferenöle, kommt aber außerdem auch noch in einigen anderen Ölen vor. Als d-Acetat findet er sich im Nadelöl von *Callitris glauca*, als l-Acetat im Edeltannennadelöl, im Öl aus den Zweigspitzen von *Abies canadensis*, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Corianderöl, Baldrianöl und Kessowurzelöl. Auch in den folgenden Ölen ist der Ester noch nachgewiesen worden, doch fehlen hier Angaben über die Drehungsrichtung: Edeltannenzapfenöl (?), Latschenkieferöl, Öl aus den Zapfen und Nadeln von *Picea canadensis* und *P. rubens*, Öl aus den Zweigen und Nadeln von *Larix americana*, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl (?), Schwarzfichtennadelöl, Öl von *Satureja Thymbra*, *Thymus capitatus* und Goldrutenöl.

Die künstliche Darstellung von Bornylacetat bietet keine Schwierigkeiten, es bildet sich beispielsweise, wenn man Borneol in der gewöhnlichen Weise acetyliert, oder wenn man eine Lösung von Borneol in wasserfreier Essigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure erhitzt<sup>5</sup>).

<sup>1</sup>) Dieselben, Arch. der Pharm. 231 (1893), 305.

<sup>2</sup>) Béhal, Annal. de Chim. et Phys. VII. 20 (1900), 421.

<sup>3</sup>) Tschugaeff, Berl. Berichte 31 (1898), 1775.

<sup>4</sup>) Minguin u. de Bollemont, Compt. rend. 134 (1902), 609.

<sup>5</sup>) D. R. P. 80711.

Es ist der einzige bisher bekannte Fettsäureester des Borneols, welcher kristallisiert; aus Petroläther erhält man ihn in schönen, rhombisch hemiedrischen Kristallen, die bei  $29^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen<sup>1)</sup>. Geschmolzenes Bornylacetat kann im unterkühlten Zustande lange Zeit flüssig bleiben. Das Aroma ist typisch für den Tannenduft und verleiht diesem das Kräftige und Frische. Die optische Drehung des Esters korrespondiert mit der des zugehörigen Borneols. Als sonstige Eigenschaften werden angegeben:

Smp.  $29^{\circ}$ , Sdp.  $98^{\circ}$  (10 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,991,  $\alpha_D - 38^{\circ}21'$ ,  $n_{D15^{\circ}}$  1,46635<sup>2)</sup>; Sdp. 106 bis  $107^{\circ}$  (15 mm)<sup>3)</sup>;

Sdp.  $107^{\circ}$  (15 mm),  $d_{\frac{20}{4}^{\circ}}$  0,9855,  $[\alpha]_D - 44,40^{\circ}$ <sup>4)</sup>;

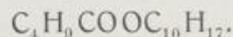
$d_{15^{\circ}}$  0,9908,  $\alpha_D - 43^{\circ}40'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,46387;  $d_{15^{\circ}}$  0,9912,  $\alpha_D - 43^{\circ}40'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,46446, lösl. in 2,7 Vol. 70-prozentigen Alkohols; Smp.  $28,5^{\circ}$ ,  $d_{15^{\circ}}$  0,9912,  $\alpha_{D19^{\circ}}$   $+ 40^{\circ}28'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,46397, lösl. in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols<sup>5)</sup>.

An zwei flüssigen Handelsprodukten ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15^{\circ}}$  0,9905,  $\alpha_D - 2^{\circ}22'$  und  $d_{15^{\circ}}$  0,9901,  $\alpha_D + 29^{\circ}4'$ .

Für den Nachweis des Bornylacetats kommt die zwischen  $220^{\circ}$  und  $230^{\circ}$  siedende Fraktion in Betracht. Man kühlt stark ab und impft mit etwas festem Bornylacetat. Führt das nicht zum Ziel, so verseift man und identifiziert die Komponenten.

#### Bornylisovalerianat.



Bornylisovalerianat kommt im Baldrianöl und Kessowurzelöl vor, im letzteren in der linksdrehenden Form. Synthetisch erhält man es durch Veresterung von Borneol mit Isovaleriansäure. Es ist eine farblose, aromatische, zugleich nach Baldrian und Campher riechende und schmeckende Flüssigkeit die nach Bruylants<sup>6)</sup> bei  $255$  bis  $260^{\circ}$  siedet.

<sup>1)</sup> Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 231 (1893), 304.

<sup>2)</sup> Bertram u. Walbaum, ibidem 305.

<sup>3)</sup> Dieselben, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 7.

<sup>4)</sup> Tschugaeff, Berl. Berichte 31 (1898), 1775.

<sup>5)</sup> Beobachtungen von Schimmel & Co.

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 11 (1878), 456.

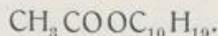
An technischen Präparaten mit 86 bis 89% Ester fanden Schimmel & Co. folgende Werte:

$d_{15^{\circ}}$  0,954 bis 0,955,  $\alpha_D$   $-34^{\circ}25'$  bis  $-35^{\circ}31'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  etwa 1,462, löslich in ca. 4 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Auch bei diesem Ester ist zur quantitativen Verseifung ein zweistündiges Erhitzen mit einem großen Überschuß von Kali erforderlich.

Dem Bornylisovalerianat werden gute Wirkungen bei nervösen Beschwerden aller Art, speziell bei nervösen Herzbeschwerden nachgerühmt; auch auf den Appetit soll es anregend wirken.

#### Menthylacetat.

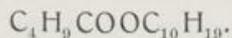


Menthylacetat, eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, ist bisher nur im Pfefferminzöl beobachtet worden. Es läßt sich leicht gewinnen durch Kochen von Menthol mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat. Seine Eigenschaften sind:

Sdp. 227 bis 228°,  $d_{15^{\circ}}$  0,925,  $[\alpha]_D$   $-79,26^{(1)}$ .

$d_{15^{\circ}}$  0,9296 bis 0,9298,  $\alpha_D$   $-72^{\circ}47'$  bis  $-73^{\circ}18'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,44669 bis 1,44680, löslich in ca. 15 Vol. 65- und in ca. 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols<sup>2)</sup>.

#### Menthylisovalerianat.



Bisher ist dieser Ester nur im amerikanischen Pfefferminzöl gefunden worden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch die beiden Komponenten erkennen läßt. Künstlich erhält man ihn leicht durch Veresterung von Menthol mit Isovaleriansäure. An so dargestellten technischen Produkten mit etwa 80% Isovalerianat ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15^{\circ}}$  0,9067 bis 0,908,  $\alpha_D$   $-56^{\circ}28'$  bis  $-56^{\circ}51'$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,44851 bis 1,44861, löslich in 5 bis 7 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Zu beachten ist auch hier die schwere Verseifbarkeit des Esters. Bei quantitativen Bestimmungen muß mit einem

<sup>1)</sup> Kishner, Journ. russ. phys. chem. Ges. 27 (1895), 480.

<sup>2)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

gehörigen Überschuß von Alkali zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden.

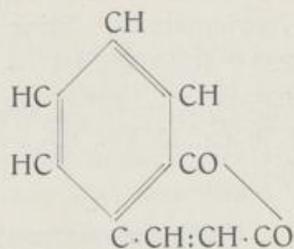
Menthylisovalerianat wird als Analepticum und als Antinervosum empfohlen, außerdem soll es sich als Mittel gegen die Seekrankheit bewährt haben.

### Lactone.

Auch Lactone finden sich in ätherischen Ölen, unter ihnen sind einige, wie das Sedanolid, das Cumarin und Hydrocumarin durch starken Geruch ausgezeichnet; nur schwach riechen das Alantolacton und das Lacton  $C_{10}H_{10}O_2$  aus Pfefferminzöl.

An dieser Stelle sollen nur die beiden wichtigsten, das Cumarin und das Alantolacton, besprochen werden.

#### Cumarin.



Cumarin (o-Oxyzimtsäureanhydrid),  $C_9H_6O_2$ , das riechende Prinzip des Waldmeisters (*Asperula odorata*), ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet. Es wurde zuerst in den unter dem Namen Tonkabohnen bekannten Früchten von *Dipteryx odorata* beobachtet, worin es auch in relativ größter Menge enthalten ist. Später fand man es im Waldmeisterkraut, ferner in den Datteln, im Perubalsam, in den Salikoundabohnen von *Copaifera Salikounda*, im Lavendelöl, in den Knollen von *Vitis sessilifolia*, im Harz und in der Rinde von *Ceratopetalum apetalum* sowie in den folgenden Pflanzen: *Adiantum pedatum*, *A. peruvianum*, *A. trapeziforme*, *Anthoxanthum odoratum*, *Cinna arundinacea*, *Hierochloa alpina*, *H. australis*, *H. borealis*, *Milium effusum*, *Aceras anthropophora*, *Angraecum fragrans*, *Nigritella angustifolia*, *Orchis fusca*, *Orchis militaris* (?), *Herniaria glabra*,

*Achlys triphylla*, *Prunus Mahaleb*, *Ruta graveolens*, *Dipteryx odorata*, *D. oppositifolia*, *D. pteropus*, *Melilotus alba*, *M. altissima*, *M. hamatus*, *M. leucantha*, *M. officinalis*, *Chrysophyllum imperialis*, *Toluidifera balsamum*, *Peristrophe angustifolia*, *Alyxia stellata*, *Galium triflorum*, *Spermacoce semierecta*, *Liatris odoratissima*, *L. spicata*, *Ageratum mexicanum*, *A. conyzoides*, *Eupatorium Ayapana* und *E. africanum* (?)<sup>1)</sup>. Als melilotsaures Cumarin findet es sich in *Lindsaya cultrata* und im Steinklee (*Melilotus officinalis*). Das Cumarin scheint nicht immer fertig gebildet in den Pflanzen vorzukommen, sondern oft erst durch fermentative Spaltung zu entstehen, da sein Geruch vielfach erst beim Trocknen des Pflanzenmaterials auftritt. Synthetisch wurde es von Perkin<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd erhalten, wird aber auch noch auf andere Weise dargestellt und bildet in neuerer Zeit ein wichtiges Präparat des chemischen Großbetriebes.

Cumarin bildet farblose, glänzende Blättchen oder rhombische Säulen von angenehmem, gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack. In sehr starker Verdünnung gibt es den Geruch des frischen Heues wieder. Der Smp. liegt nach Zwenger und Dronke bei 67°<sup>3)</sup>; Schimmel & Co. beobachteten an besten Handelspräparaten 69 bis 70°. Es läßt sich unzersetzt sublimieren und siedet bei 290,5 bis 291°<sup>4)</sup>.

Cumarin löst sich nur schwer in kaltem, besser in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, sowie in flüchtigen und fetten Ölen. Über seine Löslichkeit in Alkoholen verschiedener Konzentration haben Schimmel & Co. folgende Beobachtungen gemacht<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Literatur: Bley, Arch. der Pharm. 142 (1857), 32; Poulsen, Bot. Zentralbl. 15 (1883), 415; Lojander, Just Jahresbericht 1887, Bd. I. 181; Molisch u. Zeisel, Berichte d. deutsch. botan. Gesellschaft 6 (1888), 353; Greshoff, Berichte d. deutsch. pharm. Ges. 9 (1899), 214; Peckolt, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 31 (1893), 829; Molisch, Apotheker Ztg. 17 (1902), 45, 137; Busse, Berichte d. deutsch. Pharm. Ges. 14 (1904), 205; Peckolt, ibidem 45; Senft, Pharm. Zentralh. 45 (1904), 599; Tschirch, ibidem 46 (1905), 803; Berichte von Schimmel & Co. April 1889, 46; Oktober 1889, 58; April 1890, 51; Oktober 1900, 40; April 1902, 96.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 8 (1875), 1599.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 123 (1862), 148.

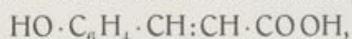
<sup>4)</sup> Perkin, Liebigs Annalen 147 (1868), 232.

<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1899, 74.

## Es lösen:

| 100 Teile Alkohol   | bei 0° C.  | bei 16 bis 17° C. | bei 29 bis 30° C. |
|---------------------|------------|-------------------|-------------------|
| von 90 Vol.-Prozent | 7,1 Teile  | 13,7 Teile        | 42,5 Teile        |
| " 80 "              | 6,0 "      | 12,3 "            | 38,3 "            |
| " 70 "              | 4,4 "      | 9,1 "             | 26,0 "            |
| " 60 "              | 3,2 "      | 6,0 "             | 16,0 "            |
| " 50 "              | 1,7 "      | 3,4 "             | 8,9 "             |
| " 40 "              | 0,7 "      | 1,5 "             | 3,9 "             |
| " 30 "              | 0,3 "      | 0,6 "             | 1,7 "             |
| " 20 "              | 0,2 "      | 0,4 "             | 0,8 "             |
| " 10 "              | 0,15 "     | 0,25 "            | 0,5 "             |
| 100 Teile Wasser    | 0,12 Teile | 0,18 Teile        | 0,27 Teile        |

Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird Cumarin in die bei 207 bis 208° schmelzende o-Cumarsäure,



aufgespalten, während es beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure (Smp. 156 bis 157°) liefert. Durch Reduktion mit Natriumamalgam erhält man Melilotsäure,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , Smp. 81°, mit Natrium und Alkohol dagegen einen Phenolalkohol, o-Oxydihydrozimtalkohol, dessen Benzoylverbindung bei 99 bis 100° schmilzt<sup>1)</sup>. Mit Brom gibt Cumarin ein bei 100° schmelzendes Dibromid<sup>2)</sup>.

Cumarin und seine Lösungen sind an einem kühlen, dunklen Ort aufzubewahren. Durch die Einwirkung des Lichtes tritt schon in einigen Wochen Gelbfärbung ein unter Polymerisation des Cumarins zu Hydrocumarin, Smp. 262°<sup>3)</sup>. Es ist eine geruchlose, in Alkohol schwer lösliche Verbindung.

Zur Prüfung des Cumarins auf Reinheit dient in erster Linie sein Schmelzpunkt, dann auch sein Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel. Es sind wiederholt Verfälschungen mit Acetanilid beobachtet worden. Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Cumarin neben Vanillin und Acetanilid haben Winton und Bailey<sup>4)</sup> angegeben.

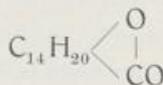
<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte **39** (1906), 2856.

<sup>2)</sup> Perkin, Liebigs Annalen **157** (1871), 116.

<sup>3)</sup> Ciamician u. Silber, Berl. Berichte **35** (1902), 4130; **36** (1903), 4266.

<sup>4)</sup> Pharmaceutical Journal **75** (1905), 476.

## Alantolacton.



Das im Handel unter dem Namen Helenin<sup>1)</sup> oder auch Alantcampher bekannte Alantolacton bildet den Hauptbestandteil des Alantwurzels (von *Inula Helenium*).

Die Verbindung wurde ursprünglich von Kallen<sup>2)</sup> als Alantsäureanhydrid bezeichnet, Bredt und Posth<sup>3)</sup> erkannten aber die Lactonnatur dieses Körpers und änderten den Namen dementsprechend in Alantolacton um.

Das Lacton bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose, prismatische, bei 76°<sup>4)</sup> schmelzende Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack. Es sublimiert schon bei mäßigem Erwärmen und siedet bei 275° unter teilweiser Zersetzung, unter 10 mm Druck geht es bei 192° über<sup>5)</sup>. Es ist selbst in heißem Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol und Petroläther. In Natriumcarbonat ist es in der Kälte unlöslich. Beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien löst es sich zu Salzen der entsprechenden Oxysäure, der Alantsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OHCOOH}$ , auf; aus diesen Lösungen fällt beim Ansäuern mit Mineralsäure wieder das Lacton aus. Charakteristische Derivate des Alantolactons sind das Monochlorhydrat, Smp. 117°, das Monobromhydrat, Smp. 106°, das Dichlorhydrat, Smp. 127 bis 134°, und das Dibromhydrat, Smp. 117°.

<sup>1)</sup> Mit dem Namen Helenin werden nicht weniger als drei verschiedene Körper bezeichnet. Gerhardt [Annal. de Chim. et Phys. II. 72 (1839), 163 u. III. 12 (1844), 188; Liebigs Annalen 34 (1840), 192 u. 52 (1844), 389] nannte sein allerdings noch unreines Alantolacton Helenin und Kallen [Berl. Berichte 6 (1873), 1506; vgl. auch Kallen, Über Alantolacton und die Anlagerung von Blausäure an ungesättigte Lactone, Inaug.-Dissert. Rostock, 1895] versteht darunter einen Körper, der neben Alantolacton in geringer Menge im Alantöl vorkommt. Endlich wird das in der Alantwurzel enthaltene Inulin manchmal auch Helenin genannt. Das Helenin des Handels ist fast reines Alantolacton.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 9 (1876), 154.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen 285 (1895), 349.

<sup>4)</sup> Die Handelspräparate schmelzen meist schon etwas niedriger.

<sup>5)</sup> Bredt u. Posth, Liebigs Annalen 285 (1895), 349.

In geringer Menge wird das Alantolacton von einem Körper begleitet, den Kallen Helenin nannte und der später von Sprinz<sup>1)</sup> isoliert und genauer studiert wurde. Auf Grund seines chemischen Verhaltens und der dem Alantolacton gleichen prozentischen Zusammensetzung,  $C_{15}H_{20}O_2$ , nennt Sprinz diesen Körper Isoalantolacton. Es bildet im reinen Zustande weiße, bei  $115^{\circ}$  schmelzende Kristallprismen, die sich in Benzol, Äther, Chloroform und absolutem Alkohol lösen. Aus heißer Natronlauge läßt es sich im Gegensatz zum Alantolacton unverändert umkristallisieren, erst nach etwa 5- bis 6-stündigem Kochen geht es in das Natriumsalz der Isoalantolsäure über, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt. Beim Schmelzen verwandelt sie sich unter Wasserverlust wieder in Isoalantolacton.

Anwendung findet das Alantolacton in der Medizin als inneres Antisepticum. Dem Urin zugesetzt, soll es ihn noch in einer Verdünnung von 1:10000 vor Fäulnis schützen.

### Oxyde.

Oxyde hat man in ätherischen Ölen nur ganz vereinzelt angetroffen, solche der aliphatischen Reihe überhaupt noch nicht. Von synthetisch hergestellten Oxyden sind dagegen verschiedene bekannt, so vor allem das in naher Beziehung zum Pinen stehende **Pinol**,  $C_{10}H_{16}O$ .

Es tritt als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pinen-nitrosochlorid auf und bildet sich ferner beim Erwärmen von Pinolhydrat (Sobrerol) mit verdünnter Schwefelsäure<sup>2)</sup> oder von Terpeneoldibromid mit Natriumalkoholat<sup>3)</sup>.

Ein aktives Pinol erhält man nach Wagner und Slawinsky<sup>4)</sup>, wenn man Pinen mit unterchloriger Säure behandelt und das entstehende cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin in weingeistiger Lösung mit Zinkstaub erhitzt.

Pinol ist ein bei  $183$  bis  $184^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von cineol- und campherartigem Geruch.  $d_{20^{\circ}} 0,9455$ ;  $n_{D20^{\circ}} 1,47096$ . Es ist sehr beständig gegen Reduktionsmittel und läßt sich über Natrium

<sup>1)</sup> Arch. der Pharm. 239 (1901), 201.

<sup>2)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 259 (1890), 315.

<sup>3)</sup> Wallach, ibidem 277 (1893), 115.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 2070.

unzersetzt destillieren; durch Oxydation mit Permanganat oder verdünnter Salpetersäure geht es in Terebinsäure (Smp. 175 bis 176°) über. Mineralsäuren wirken auf Pinol unter Bildung von Cineol ein. Mit Brom liefert es ein bei 94° schmelzendes Dibromid, das zu seinem eventuellen Nachweis geeignet ist.

Ein anderes künstlich hergestelltes Oxyd ist das

**1,4-Cineol**, das sich neben Terpeneol beim Erwärmen von 1,4-Terpin mit Oxalsäure bildet. Es ist eine bei 172 bis 173° siedende Flüssigkeit, die im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Cineol beim Abkühlen nicht erstarrt.  $d_{10}^{20}$  0,987;  $n_{D16}$  1,4485<sup>1)</sup>.

Weiterhin ist es Prileschajew<sup>2)</sup> gelungen, die Oxyde verschiedener Terpenkörper darzustellen, deren Eigenschaften in nachstehender Tabelle angegeben sind:

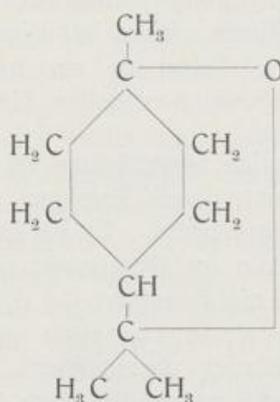
|                 | Sdp.                      | $d_{0}^{0}$ | $d_{10}^{16}$ | $n_{D16}$ |   |
|-----------------|---------------------------|-------------|---------------|-----------|---|
| Geraniolmonoxyd | 157 bis 158°<br>(25 mm)   | 0,9716      | 0,9610        | 1,4681    | Bei der Hydratation entsteht ein Glycerin, Sdp. 205 bis 207° (20 mm).   |
| Geranioldioxyd  | 180 bis 183°<br>(25 mm)   | 1,0587      | 1,0472        | 1,4653    | Bei der Hydratation entsteht ein Glycerinoxyd, Sdp. 220° (15 mm), Smp. 137 bis 138°.  |
| Linaloolmonoxyd | 95°<br>(25 mm)            | 0,9660      | 0,9507        | 1,4554    | $[\alpha]_D - 4,98$ °. Die Hydratation führt zu einem zweifach ungesättigten Aldehyd, Sdp. 120 bis 122° (25 mm), Smp. des Semicarbazons 138,5°. |
| Linaloldioxyd   | 131 bis 133°<br>(25 mm)   | 1,0552      | 1,0423        | 1,4616    | Bei der Hydratation entsteht ein Glycerinoxyd, Sdp. 210 bis 212° (25 mm).   |
| Citraloxyd      | 146 bis 148°<br>(20 mm)   | 1,0091      | 0,9740        | 1,4604    | Bei der Hydratation entsteht ein Glykolaldehyd, Sdp. 141 bis 142° (24 mm).  |
| Citronellaloxyd | 130 bis 131°<br>(25 mm)   | 0,9437      | 0,9344        | 1,4421    | Bei der Hydratation entsteht ein Glykolaldehyd, Sdp. 180 bis 182° (18 mm).  |
| Limonenmonoxyd  | 113 bis 114°<br>(50 mm)   | 0,9435      | 0,9303        | 1,4693    | $[\alpha]_D - 6,76$ °. Bei der Hydratation entsteht ein Glykol, Smp. 66,5 bis 67,5°.  |
| Limonendioxyd   | 146,5 bis 147°<br>(50 mm) | 1,0471      | 1,0338        | 1,4702    | $[\alpha]_D + 52,23$ °. Bei der Hydratation entsteht ein amorpher Erythrit, Sdp. 220° (23 mm).  |
| Pinenoxyd       | 102 bis 103°<br>(50 mm)   | 0,9812      | 0,9689        | 1,4708    | $[\alpha]_D - 92$ °. Bei der Hydratation entsteht Pinolhydrat.  |

Der beinahe alleinige Vertreter der in ätherischen Ölen vorkommenden Oxyde ist das Cineol.

<sup>1)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 356 (1907), 205.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 42 (1909), 4811.

## Cineol.



Cineol (Eucalyptol),  $C_{10}H_{18}O$ , ist sehr verbreitet. Es bildet den Hauptbestandteil des Öls von *Eucalyptus Globulus*, des Cajeputöls, Niaouliöls sowie des Wurmsamenöls und ist außerdem in größerer oder geringerer Menge aufgefunden worden im amerikanischen Holz-Terpentinöl, Java-Lemon olie, Safranöl, Zittwersamenöl, Galgantöl, Ingweröl, Paradieskörneröl (?), Ceylon-, Bengal-, Malabar- und Kamerun-Cardamomenöl, Öl aus den Früchten von *Amomum Mala*, Maticoöl, Betelöl, Sternanisöl, japanischen Sternanisöl, Magnoliaöl, Kobuschiöl, Boldoblätteröl, Campheröl, Öl aus den Blättern von *Laurus Camphora*, Zimtwurzelöl, Rindenöl von *Cinnamomum Oliveri*, Nikkeiöl, Apopinöl, Lorbeerblätteröl, Lorbeerbeerenöl, Blätteröl von *Tetranthera polyantha* var. *citrata*, Öl von *Umbellularia californica*, Rindenöl von *Ocotea usambarensis*, Kuromojiöl, Carquejaöl, Rautenöl, Weißzimtöl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Pimentöl, Öl von *Melaleuca acuminata*, *M. linariifolia*, *M. nodosa*, *M. thymifolia* und *M. uncinata*, Öl von *Eucalyptus acmenioides*, *E. affinis*, *E. albens*, *E. amygdalina*, *E. angophoroides*, *E. apiculata*, *E. Baeuerleni*, *E. Behriana*, *E. bicolor*, *E. Bosistoana*, *E. botryoides*, *E. bridgesiana*, *E. Cambagei*, *E. camphora*, *E. capitellata*, *E. carnea*, *E. cinerea*, *E. cneorifolia*, *E. conica*, *E. cordata*, *E. coriacea*, *E. corymbosa*, *E. crebra*, *E. Dawsoni*, *E. dealbata*, *E. dumosa*, *E. eugenioides*, *E. fastigata*, *E. fraxinoides*, *E. goniocalyx*, *E. gracilis*, *E. haemastoma*, *E. hemilampra*, *E. hemiphloia*, *E. intermedia*, *E. lactea*, *E. longifolia*, *E. Luehmanniana*, *E. mac-*

*rorhyncha*, *E. maculata*, *E. maculosa*, *E. Maideni*, *E. melanophloia*, *E. melliodora*, *E. microcorys*, *E. microtheca*, *E. Morrii*, *E. nigra*, *E. obliqua*, *E. odorata*, *E. oleosa*, *E. oreades*, *E. ovalifolia*, *E. o.* var. *lanceolata*, *E. paludosa*, *E. paniculata*, *E. pendula*, *E. piperita*, *E. polyanthema*, *E. polybractea*, *E. populifolia*, *E. propinqua*, *E. pulverulenta*, *E. punctata*, *E. p.* var. *didyma*, *E. quadrangulata*, *E. radiata*, *E. resinifera*, *E. Risdoni*, *E. robusta*, *E. Rossei*, *E. rostrata*, *E. r.* var. *borealis*, *E. rubida*, *E. saligna*, *E. siderophloia*, *E. sideroxylon*, *E. s.* var. *pallens*, *E. Smithii*, *E. squamosa*, *E. stricta*, *E. Stuartiana*, *E. tessellaris*, *E. tereticornis*, *E. t.* var. *linearis*, *E. trachyphloia*, *E. umbra*, *E. viminalis*, *E. v.* var. *α virgata*, *E. viridis*, *E. vitrea*, *E. Wilkinsoniana* und *E. Woolsiana*, Öl der Blätter von *Vitex Agnus Castus*, *V. trifolia*, Rosmarinöl, Lavendelöl, Spiköl, Öl von *Lavandula dentata*, *L. pedunculata*, *L. Stoechas*, Salbeiöl, im spanischen Majoranöl, amerikanischen, französischen und russischen Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Java- und Réunion-Basilicumöl, Öl von *Blumea balsamifera*, *Osmitopsis asteriscoides* (?), Schafgarbenöl, Ivaöl, Beifußöl, Öl von *Artemisia frigida*, *A. Herba-alba*, *A. Leudoviciana* und Yomugiöl.

Die Darstellung dieses Körpers aus cineolreichen Ölen, wie dem von *Eucalyptus Globulus*, ist nicht schwierig, zumal das durch fraktionierte Destillation möglichst rein dargestellte Cineol die Eigenschaft besitzt, in der Kälte zu kristallisieren. Handelt es sich um den Nachweis und die Isolierung kleiner Mengen Cineol, so benutzt man die Chlor- oder besser die Bromwasserstoffverbindung, die beim Zerlegen mit Wasser Cineol liefert.

Als Umwandlungsprodukt entsteht Cineol beim Kochen von Terpeneol oder Terpinhydrat mit verdünnten Säuren.

Reines Cineol ist eine farblose, optisch inaktive, campherähnlich riechende Flüssigkeit, die in der Kälte kristallisiert. Für das mit Hilfe der Chlorwasserstoffverbindung dargestellte Cineol fand Wallach<sup>1)</sup>:

Sdp. 176°,  $d_{20}^{\circ}$  0,9267,  $n_D$  1,45839.

An im Großbetrieb hergestellten Präparaten beobachteten Schimmel & Co.:

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 245 (1888), 195.

Erstp. um  $+1^{\circ}$ , Smp. zwischen  $+1$  und  $1,5^{\circ}$ , Sdp.  $176$  bis  $177^{\circ}$  (764 mm),  $d_{15^{\circ}}$  0,928 bis 0,930,  $n_{D20^{\circ}}$  1,456 bis 1,459, löslich in ca. 12 Vol. 50-prozentigen, in ca. 4 Vol. 60-prozentigen und in 1,5 bis 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Cineol liefert charakteristische lose Additionsprodukte mit Brom, Jod, Chlor und Bromwasserstoff<sup>1)</sup>, Phosphorsäure, Arsensäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Jodol und Resorcin, die teilweise zur Isolierung und Charakterisierung zu benutzen sind, und von denen sich besonders die Resorcinverbindung auch zur quantitativen Bestimmung des Cineols eignet (siehe hierüber im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“). Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel geht Cineol in Dipenten<sup>2)</sup> über, kann aber auch durch entsprechende Behandlung sofort in Dipentenderivate verwandelt werden; so z. B. entsteht Dipentendijodhydrat schon beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in Cineol. Der Sauerstoff im Cineol befindet sich in Oxydbindung, daher reagiert diese Verbindung weder mit Hydroxylamin noch Phenylhydrazin, ebensowenig wirkt Natrium in Alkohol darauf ein; aus demselben Grunde läßt sich Cineol über Natrium unzersetzt destillieren.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in der Wärme bildet sich die zweibasische Cineolsäure<sup>3)</sup>,  $C_{10}H_{16}O_5$ , vom Smp.  $196$  bis  $197^{\circ}$ ; das durch Einwirkung von Acetanhydrid aus dieser entstehende Cineolsäureanhydrid liefert bei der trocknen Destillation das auch natürlich vorkommende Methylheptenon,  $C_8H_{14}O$ .

Gegen Reduktionsmittel ist Cineol sehr beständig. Molle<sup>4)</sup> fand hierzu nur Jodwasserstoff brauchbar. Bei einstündigem Erhitzen auf  $220$  bis  $225^{\circ}$  im geschlossenen Rohr unter Zusatz von metallischem Quecksilber als jodbindendem Mittel erhielt er einen Cineolen genannten Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  (Sdp.  $165$  bis  $170^{\circ}$ ;  $d_{18^{\circ}}$  0,8240;  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ;  $n_D$  1,45993) und einen polymeren Kohlenwasserstoff  $(C_{10}H_{16})_n$ .

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen **225** (1884), 300, 303; **230** (1885), 227; **246** (1888), 280.

<sup>2)</sup> Wallach u. Brass, Liebigs Annalen **225** (1884), 310.

<sup>3)</sup> Wallach u. Gildemeister, Liebigs Annalen **246** (1888), 268.

<sup>4)</sup> Über die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeeröles und zur Kenntnis seines Hauptbestandteils, des Cineols. Inaug.-Dissert., Basel **1904**, 62. Vergl. auch Thoms u. Molle, Arch. der Pharm. **242** (1904), 181.

Cineol hat einen charakteristischen Geruch, durch den man meist schon auf diese Verbindung aufmerksam wird. Zum schnellen Nachweis eignet sich besonders die von Hirschsohn<sup>1)</sup> angegebene Reaktion mit Jodol, die in der Weise angestellt wird, daß man in einigen Tropfen des zu prüfenden Öles unter gelindem Erwärmen etwas Jodol auflöst; ist Cineol vorhanden, so scheidet sich die aus gleichen Molekülen der Komponenten bestehende kristallisierte Doppelverbindung alsbald aus. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol oder Benzol umkristallisierten Verbindung liegt bei etwa 112<sup>o</sup><sup>2)</sup>.

Will man das Cineol als solches isolieren, so sättigt man die mit etwa dem gleichen Volumen Petroläther verdünnte Fraktion unter guter Kühlung mit trockenem Bromwasserstoff; der sich alsbald abscheidende, kristallinische, weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Das so erhaltene, ziemlich beständige Hydrobromid schmilzt bei 56 bis 57<sup>o</sup> und ist durch Wasser leicht in Cineol und Bromwasserstoff zu spalten.

Bei genügendem Cineolgehalt kann man auch mit Vorteil Resorcin zur Abscheidung benutzen. Zu diesem Zwecke wird die betreffende Fraktion mit der gleichen bis doppelten Menge einer 50-prozentigen Resorcinlösung verrührt und die — event. nach Zusatz von etwas festem Cineolresorcin — entstandene, aus 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Cineol zusammengesetzte Additionsverbindung<sup>3)</sup> abgesaugt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und mit Alkali zersetzt. Cineolresorcin bildet nadelförmige Kristalle, die bei ungefähr 80<sup>o</sup> schmelzen und sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Petroläther und Wasser aber sehr schwer lösen. Es ist wesentlich beständiger als das gleichfalls zur Abscheidung benutzte Additionsprodukt von Cineol mit Phosphorsäure, zersetzt sich aber auch allmählich beim Liegen an der Luft — schneller im Vakuum — unter Abgabe von Cineol, sodaß schließlich nur noch Resorcin vorhanden ist. Dieselbe Spaltung kann man wahrnehmen beim Erhitzen der Verbindung mit Wasser oder Petroläther<sup>4)</sup>, auch schon beim Auswaschen

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russland 32 (1893), 49, 67.

<sup>2)</sup> Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 235 (1897), 178.

<sup>3)</sup> Baeyer u. Villiger, Berl. Berichte 35 (1902), 1209.

<sup>4)</sup> Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1907, 32.

mit diesen Mitteln. Trocken und gut kristallisiert erhält man Cineolresorcin beim Umkristallisieren von 1 Teil Resorcin aus 10 Teilen Cineol (Baeyer u. Villiger, loc. cit.).

Zur weiteren Charakterisierung kann man die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstehende Cineolsäure heranziehen.

Dem Cineol kommen antiseptische Eigenschaften zu. Es findet in der Medizin sowohl äußerliche wie innerliche Anwendung, im letzteren Falle u. a. als Vermifugum. Toxische Wirkungen von Cineol oder Eucalyptusölen wurden nur nach dem Einnehmen größerer Mengen beobachtet.

Außer Cineol ist von Oxyden in ätherischen Ölen nur noch **Carlinaoxyd**,  $C_{13}H_{10}O$ , nachgewiesen worden, das den Hauptbestandteil des Eberwurzöles ausmacht und vielleicht ein Phenyl-1- $\alpha$ -furyl-3-allyl ist<sup>1)</sup>.

Sdp. 167 bis 168° (20 mm),  $d_{17}^{17}$  1,066,  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ,  $n_D$  1,586.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht quantitativ Benzoesäure, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetrahydrocarlinaoxyd,  $C_{13}H_{14}O$ , das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in  $\gamma$ -Phenylbuttersäure (Smp. 52°) übergeführt wird.

### Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen.

Stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen treten häufig bei der Destillation solcher Pflanzenteile auf, die Eiweißkörper (Protoplasma) oder diesen ähnliche Verbindungen in größerer Menge enthalten, so besonders bei der Verarbeitung frischer Kräuter oder Samen. Die leicht flüchtigen Verbindungen Ammoniak, Trimethylamin, Schwefelwasserstoff und Blausäure entweichen bei der Destillation zum größten Teil gasförmig, in kleineren Mengen lösen sie sich im überdestillierenden Wasser und noch seltener gehen sie mit den Bestandteilen des betreffenden ätherischen Öles, bei dessen Bereitung sie sich bilden, Verbindungen ein.

Ammoniakentwicklung findet bei der Destillation vieler Drogen statt, so z. B. bei der von Cubeben, Pfeffer, Piment,

<sup>1)</sup> Semmler, Berl. Berichte 39 (1906), 726; Semmler u. Ascher, ibidem 42 (1909), 2355.

Ingwer u. a. Möslinger<sup>1)</sup> fand Ammoniak in den Destillationswässern des Bärenklauöls.

Narkotisch riechende Basen beobachteten Schimmel & Co. bei Kümmelöl und den Ölen anderer Umbelliferenfrüchte<sup>2)</sup> sowie bei Patchouliöl<sup>3)</sup> und dem Öl von *Barosma pulchellum*<sup>4)</sup>.

## Nitrile.

### Blausäure.

Als Hauptvertreter der Nitrile ist das der Ameisensäure, die Blausäure, HCN, zu nennen. Sie tritt, außer bei der Darstellung von Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl, auch bei der Destillation einer ganzen Anzahl anderer Pflanzen auf<sup>5)</sup>; soweit aus den Literaturangaben hervorgeht liefern nur Blausäure: *Hygrophorus agathomus*, *H. cerasinus* (?), *Marasmius oreades*, *Pholiota radicata*, *Russula foetens*, *Gymnogramme aurea*, *Lastrea*- und *Athyrium*-Arten, *Triglochin palustris*, *T. maritima*, *Scheuchzeria palustris*, *Glyceria aquatica*, *Sorghum halepense*, *S. nigrum*, *S. vulgare*, *Stipa hastricina*, *St. leptostachya*, *St. tortilis*, *Gynerium argenteum*, *Melica altissima*, *M. ciliata*, *M. nutans*, *M. uniflora*, *Zea Mays*, *Briza minor*, *Lamarkia aurea*, *Holcus lanatus*, *Poa pratensis*, *Festuca Poa*, *Arum maculatum*, *Alocasia Veitchii*, *Colocasia gigantea*, *Cyrtosperma lasioides*, *C. Merkusii*, *Lasia aculeata*, *L. Zollingeri*, *Salix triandra (amygdalina)*, *Sponia virgata*, *Aquilegia chrysantha*, *A. vulgaris*, *Thalictrum aquilegifolium*, *Ranunculus arvensis*, *R. repens*, *Nandina domestica*, *Lepidium sativum* (?), *Ribes aureum*, *R. rubrum*, *Grossularia nigrum*,

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 185 (1877), 37.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 50.

<sup>3)</sup> Ibidem April 1904, 73; April 1905, 62.

<sup>4)</sup> Ibidem April 1909, 97.

<sup>5)</sup> Verslag omtrent den staat van 's lands Plantentuin te Buitenzorg over het jaar 1889, 29; 1897, 37; Greshoff, Distribution of Prussic Acid in the Vegetable Kingdom, British Association, York 1906; Arch. der Pharm. 244 (1906), 397, 665; Weehuizen, Pharm. Weekblad 43 (1906), 907; Guignard, Compt. rend. 143 (1906), 451; Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 24 (1906), 350, 537; Jitschy, ibidem 355; Hébert, Bull. Soc. chim. III. 35 (1906), 919; Bertrand, Compt. rend. 143 (1906), 832; Guignard, Bull. des Sciences pharmacol. 13 (1906), 603; Dunstan u. Henry, Annal. de Chim. et Phys. 10 (1907), 118; Greshoff, Pharm. Weekblad 45 (1908), 770.

*G. rubrum*, *Lotus arabicus*, *L. australis*, *Phaseolus lunatus*, *P. Mungo*, *Cicer arietinum*, *Dolichos Lablab*, *Linum perenne*, *L. usitatissimum*, *Citrus medica* (?), *Chailletia cymosa*, *Bridelia ovata*, *Elateriospermum Tapos*, *Hevea brasiliensis*, *H. Spruceana*, *Jatropha angustidens*, *Manihot Bankensis*, *M. Glaziovii*, *M. palmata*, *M. utilissima*, *Ricinus communis*, *Kurrimia ceylanica*, *Cupania spec.*, *Rhamnus frangula*, *Sterculia spec.*, *Gynocardia odorata*, *Hydnocarpus alpina*, *H. anthelminthica*, *H. inebrians*, *Kiggelaria africana*, *Pangium ceramense*, *P. edule*, *Ryparosa caesia*, *R. longipedunculata*, *Taraktogenos Blumei*, *T. Kurzii*, *Trichadenia ceylanica*, *Psidium montanum* (?), *Combretum constrictum* (?), *Homalium (Blackwellia) tomentosa*, *Tacsonia spec.*, *T. Van-Volxemii*, *Modecca Wightiana*, *Ophiocaulon gummifer*, *Passiflora alata*, *P. coerulea*, *P. edulis*, *P. foetida*, *P. hybrida*, *P. laurifolia*, *P. maculata*, *P. Princeps*, *P. quadrangularis*, *P. suberosa*, *Ipomoea obscura*, *Isonandra (Bassia) Mottleyana* (?), *Payena latifolia*, *Merremia vitifolia*, *Osmohydrophora nocturna* (?), *Aplotaxis candicans*, *Centaurea montana*, *C. solstitialis*, *Pyrethrum caucasicum*, *Dimorphoteca pluvialis*, *Cirsium arvense*.

Blausäure und Benzaldehyd liefern: *Pteris aquilina*, *Panicum maximum*, *P. muticum*, *Ximenia americana*, *Amelanchier alnifolia*, *A. canadensis*, *A. vulgaris*, *Chamaemeles coriacea*, *Crataegus orientalis*, *C. oxyacantha*, *Eriobotrya japonica*, *Nuttallia cerasiformis*, *Osteomeles spec.*, *Photinia arbutifolia*, *P. Benthiana*, *P. serrulata*, *P. variabilis*, *Pyrus americana*, *P. Aria*, *P. Aucuparia*, *P. Cydonia*, *P. germanica*, *P. japonica*, *P. Malus*, *P. mespilus*, *P. pinnatifida*, *P. Ringo*, *P. spectabilis*, *P. torminalis*, *Prunus adenopoda*, *P. americana*, *P. Amygdalus*, *P. alleghaniensis*, *P. Armeniaca*, *P. avium*, *P. Besseyi*, *P. Capollin*, *P. caroliniana*, *P. Cerasus*, *P. Chamaecerasus*, *P. divaricata*, *P. domestica*, *P. javanica*, *P. Laurocerasus*, *P. lusitanica*, *P. nana*, *P. occidentalis*, *P. Padus*, *P. paniculata*, *P. pendula*, *P. pennsylvanica*, *P. Puddum*, *P. serotina*, *P. sphaerocarpa*, *P. spinosa*, *P. subhirtella*, *P. undulata*, *P. virginiana*, *P. Persica*, *Cotoneaster affinis*, *C. bacillaris*, *C. buxifolia*, *C. Francheti*, *C. frigida*, *C. horizontalis*, *C. integerrima*, *C. microphylla*, *C. multiflora*, *C. panosa*, *C. thymaefolia*, *Exochorda Alberti*, *Kerria japonica*, *Neviusia alabamensis*, *Pygeum africanum*, *P. lati-*

*folium*, *P. parviflorum*, *Spiraea Aruncus*, *S. japonica*, *S. Kneiffii*, *S. Lindleyana*, *S. prunifolia*, *S. sorbifolia*, *Rhodotypos kerrioides*, *Stranvaesia glaucescens*, *Indigofera galegoides*, *Vicia angustifolia*, *V. canadensis*, *V. hirsuta*, *V. macrocarpa*, *V. sativa*, *Corynocarpus laevigata*, *Schleicheria trijuga*, *Echinocarpus Sigun*, *Lucuma Bonplandia*, *L. mammosa*, *L. pomifera*, *Meme-cylon spec.*, *Ipomoea dissecta*, *I. sinuata*, *I. vitifolia*, *Gymnema latifolium*, *Sambucus nigra*, *Plectronia dicocca*, *Chardinia xeranthemoides*, *Xeranthemum annuum*, *X. cylindricum*.

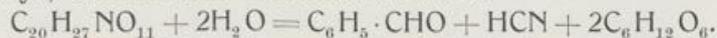
Der Nachweis der Blausäure kann in der gewöhnlichen Weise durch die Berlinerblau-Reaktion erfolgen. Eine kleine Menge des Destillats wird mit ein paar Tropfen Natronlauge durchgeschüttelt, sodann werden einige Tropfen oxydhaltiger Eisenvitriollösung hinzugefügt und nach abermaligem kräftigem Durchschütteln wird die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Nach erfolgter Lösung des Eisenoxyduloxyniederschlags tritt bei Gegenwart von Blausäure der charakteristische blaue Niederschlag von Berlinerblau auf. Die Probe ist so genau, daß man mit ihr die geringsten Spuren von Blausäure nachweisen kann.

Zur schnellen Orientierung über den etwaigen Blausäuregehalt einer Pflanze läßt sich eine Beobachtung von Mirande<sup>1)</sup> verwerten, wonach aus Pflanzen, die komplexe Blausäureverbindungen enthalten, bei der Einwirkung von Anaestheticis Blausäure frei wird, die man am besten mit Natriumpikratpapier<sup>2)</sup>, das durch Blausäure rot gefärbt wird, nachweist.

Über die quantitative Blausäurebestimmung vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Die Blausäure ist in den betreffenden Pflanzenteilen meist nicht frei, sondern in Form von Glucosiden enthalten, von denen das Amygdalin am häufigsten vorkommt.

Das Amygdalin ist in den Pflanzen von dem Enzym Emulsin begleitet, das bei Gegenwart von Wasser die Spaltung in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure bewirkt:



In neuerer Zeit hat man sich viel mit dem Amygdalin und seiner Hydrolyse durch Emulsin beschäftigt. Die ziemlich

<sup>1)</sup> Compt. rend. 149 (1909), 140.

<sup>2)</sup> Guignard, ibidem 142 (1906), 552.

komplizierten Verhältnisse können hier aber nicht besprochen werden, weshalb auf die Originalliteratur<sup>1)</sup> verwiesen wird.

Außer Amygdalin sind noch viele andere Glucoside bekannt, die alle bei der Hydrolyse Blausäure liefern, es sind: Corynocarpin, Dhurrin, Gynocardin, Laurocerasin, Linamarin (= Phaseolutanin?), Lotusin, Manihotoxin, Prulaurasin, Sambunigrin und Vicianin.

Weitere in ätherischen Ölen vorkommende Nitrile sind die der Phenyllessigsäure, der Phenylpropionsäure und der Vinyllessigsäure.

**Phenyllessigsäurenitril, Benzylcyanid**,  $C_6H_5CH_2CN$ , bildet nach A. W. Hofmann den Hauptbestandteil des Kapuzinerkressenöls<sup>2)</sup> sowie des Öles von *Lepidium sativum*<sup>3)</sup> und ist außerdem wahrscheinlich auch im Neroliöl enthalten.

Gadamer<sup>4)</sup> stellte später fest, daß Hofmanns Beobachtung für Kapuzinerkressenöl nur bedingt richtig ist. Der eigentliche Hauptbestandteil dieses Öles ist nämlich Benzylsenföhl und nur bei unzureichender Arbeitsweise bildet sich das als Zersetzungsprodukt aufzufassende Phenyllessigsäurenitril. (Näheres hierüber vgl. bei Kapuzinerkressenöl.)

Phenyllessigsäurenitril siedet bei 231 bis 232° und hat bei 18° das spezifische Gewicht 1,0146. Durch Verseifen geht es in Phenyllessigsäure (Smp. 77°) über.

**Phenylpropionsäurenitril**,  $C_6H_5CH_2CH_2CN$ , ist der wesentliche Bestandteil des Brunnenkressenöls (*Nasturtium officinale*)<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Van Rijn, Die Glycoside, Berlin 1900; Walker, Journ. chem. Soc. 83 (1903), 472; Dakin, Journ. chem. Soc. 85 (1904), 1512; Bourquelot u. Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 26 (1907), 5; Caldwell u. Courtauld, Journ. chem. Soc. 91 (1907), 666, 671; Hérissey, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 26 (1907), 194, 198; Arch. der Pharm. 245 (1907), 638, 641; Feist, ibidem 246 (1908), 206, 509; Rosenthaler, ibidem 365; Auld, Journ. chem. Soc. 93 (1908), 1251, 1276; Rosenthaler, Arch. der Pharm. 246 (1908), 710; Biochem. Zeitschr. 14 (1908), 238; 17 (1909), 257; Auld, Journ. chem. Soc. 95 (1909), 927; Feist, Arch. der Pharm. 247 (1909), 226, 542; Bourquelot, Journ. de Pharm. et Chim. VI. 29 (1909), 576; Tutin, Journ. chem. Soc. 95 (1909), 663; Walker u. Krieble, ibidem 1369, 1437.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 7 (1874), 518.

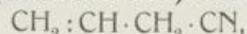
<sup>3)</sup> Ibidem 1293.

<sup>4)</sup> Arch. der Pharm. 237 (1899), 111.

<sup>5)</sup> A. W. Hofmann, loc. cit. 520.

Es siedet bei  $261^{\circ}$  und läßt sich durch Alkali in die bei  $47^{\circ}$  schmelzende Phenylpropionsäure überführen.

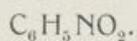
**Vynlessigsäure(Crotonsäure)nitril, Allylcyanid,**



ist stets spurenweise im Senföl enthalten, kann aber, besonders bei sorgloser Fabrikation, hierin auch in größerer Menge als Zeretzungsprodukt von Isothiocyanallyl auftreten. Da Cyanallyl sehr leicht ist ( $d_{17,5^{\circ}} 0,835$ ), so würde sich ein größerer Gehalt des Senföls an dieser Verbindung durch Abnahme des spezifischen Gewichts verraten.

## Nitroverbindungen.

### Nitrobenzol.



Diese unter dem Namen Mirbanöl bekannte Verbindung, die in gewaltigen Mengen, hauptsächlich für die Teerfarbenindustrie, hergestellt wird, spielt auch in der Parfümerie eine Rolle als billiges Ersatzmittel für Bittermandelöl. Die Beschaffenheit des Präparats ist von der Reinheit des angewandten Benzols abhängig; in der Parfümerie wird nur das sogenannte leichte Nitrobenzol (spez. Gew. 1,2) verwendet, das man, wenn notwendig, noch durch Destillation über Natriumhydroxyd von den letzten Verunreinigungen befreien kann.

Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, mit der Zeit dunkler werdende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch dem des Bittermandelöls ähnlich ist. Es ist nur wenig löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Äther, Benzol usw. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. In der Kälte erstarrt es und schmilzt nach Linebarger<sup>1)</sup> wieder bei  $+3,6^{\circ}$ . Friswell<sup>2)</sup> gibt folgende Eigenschaften an:

Erstp.  $+5^{\circ}$ , Sdp.  $209^{\circ}$  (korr., 760 mm),  $d_{4^{\circ}}^{1,5^{\circ}}$  (fest) 1,3440,  $d_{4^{\circ}}^{3,8^{\circ}}$  (flüssig) 1,2220,  $d_{4^{\circ}}^{13^{\circ}}$  1,2116.

<sup>1)</sup> Americ. chem. Journ. 18 (1896), 437.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 71 (1897), 1011.

An Handelspräparaten wurde von Schimmel & Co. gefunden:

Erstp.  $+5,5^{\circ}$ , Smp.  $+5,6^{\circ}$ , Sdp. 208 bis  $209^{\circ}$  (741 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,20 bis 1,21,  $\alpha_D \pm 0^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  1,552 bis 1,553, löslich in 1 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Ein gutes, zum Parfümieren von Seifen brauchbares Nitrobenzol muß „seifenecht“ sein, d. h. beim Kochen mit 15-prozentiger Kalilauge darf es diese nicht färben. Eine Gelb- bis Braunfärbung der Kalilauge deutet auf die Gegenwart anderer Nitroprodukte (Nitrotoluol) hin. Zur Ausführung der Probe werden ca. 2 bis 3 ccm Nitrobenzol in einem weiten Reagensglas mit der gleichen bis doppelten Menge Kalilauge 1 bis 2 Minuten lang gekocht. Während des Kochens muß man gleichzeitig etwas schütteln, da die Flüssigkeit sonst leicht herausgeschleudert wird.

Um Nitrobenzol nachzuweisen reduziert man es mit Zinn und Salzsäure oder Zink und verdünnter Schwefelsäure zu Anilin. Letzteres erkennt man leicht daran, daß seine wäßrige Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Chlorkalklösung violett gefärbt wird, und daß die mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure bereitete Lösung auf Zusatz von Kaliumbichromat einen dunkelgrünen bis schwarzen Niederschlag gibt, der sich in siedendem Wasser oder in Weingeist mit blaugrüner Farbe löst. Die erstgenannte Reaktion ist empfindlicher.

Nitrobenzol ist ein starkes Gift; es sind Fälle bekannt, wo 20, „ja sogar 7 bis 8 Tropfen den Tod verursachten“<sup>1)</sup>. Schon die Berührung der Haut mit Nitrobenzol kann gefährlich werden.

#### Künstlicher Moschus.

Der natürliche Moschus verdankt seinen Geruch einem zu etwa 0,5 bis 2% darin enthaltenen, Muskön genannten Keton, über dessen chemische Zusammensetzung bis jetzt nur soviel bekannt ist, daß ihm die Formel  $C_{15}H_{28}O$  bzw.  $C_{16}H_{30}O$  zukommt<sup>2)</sup>. Muskön ist ein dickes, farbloses Öl, das in Wasser nur wenig, in Alkohol aber in jedem Verhältnis löslich ist. Es

<sup>1)</sup> Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen, Band II, S. 799. Stuttgart, 1906.

<sup>2)</sup> Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 73 (1906), 488; vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1906, 98.

hat einen kräftigen, höchst angenehmen, reinen Moschusgeruch, der im konzentrierten Zustand etwas an den Duft trockner Tannennadeln erinnert und besonders lieblich in größerer Verdünnung hervortritt. Mit dem Jonon teilt es die Eigenschaft, die Riechnerven rasch zu ermüden, man ist daher immer nur kurze Zeit imstande den Moschusgeruch des Muskons wahrzunehmen. Es siedet bei 2 mm von 142 bis 143°, bei 752 mm von 327 bis 330°; im letzteren Falle scheint teilweise Zersetzung einzutreten. Von Derivaten des Muskons sind bekannt das Oxim, Nadeln vom Smp. 46°, und das Semicarbazon, das aus Alkohol in feinen, weißen, bei 133 bis 134° schmelzenden Prismen kristallisiert. Beide Derivate sind geruchlos, durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dem Semicarbazon wieder Muskon abgespalten.

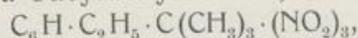
Etwas ganz anderes ist nun das künstliche Präparat. Zwischen ihm und dem Naturprodukt besteht nur eine gewisse Ähnlichkeit der Gerüche, wie man sie häufiger beobachten kann, so z. B. zwischen Nitrobenzol und Bittermandelöl. Im einen wie im anderen Falle ist das Ersatzmittel chemisch völlig verschieden von dem betreffenden Naturprodukt und gibt daher auch den Geruch des letzteren nur bis zu einem gewissen Grade richtig wieder. Gegenwärtig befinden sich unter dem Namen „Künstlicher Moschus“ eine ganze Reihe von Fabrikaten im Handel, die größtenteils hochnitrierte tert.-Butyltoluole, und tert.-Butylxylole sind oder zu diesen in naher Beziehung stehen. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die tertiäre Butylgruppe; treten an ihre Stelle andere Gruppen, so entstehen nur schwach oder garnicht nach Moschus riechende Körper<sup>1)</sup>. Durch besonders starken Moschusgeruch zeichnen sich im allgemeinen die Verbindungen mit drei Nitrogruppen aus, auch kann unbeschadet der Geruchsstärke eine dieser Nitrogruppen durch die Cyangruppe, Aldehydgruppe, Halogen oder einen Säurerest vertreten sein; je nachdem eine derartige Gruppe eingetreten ist, spricht man von Cyanidmoschus, Aldehydmoschus, Halogenmoschus und Ketonmoschus. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sollen kurz beschrieben werden.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu Baur, Berl. Berichte **24** (1891), 2832; **31** (1898), 1344; Baur u. Bischler, *ibidem* **32** (1899), 3647.

Trinitro-tert.-butyltoluol,  $C_6H \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$ , hat insofern noch ein besonderes Interesse, als es die zuerst (unter dem Namen „Tonquinol“ und „Musc Baur“) in den Handel gebrachte moschusartig riechende Verbindung ist. Man erhält sie durch Kondensation von Isobutylchlorid und Toluol mittels Aluminiumchlorid und Nitrieren des Reaktionsproduktes. Bei der Kondensation findet eine Umlagerung der Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe statt. Von Vorteil ist es, die Präparate vor dem Nitrieren sehr sorgfältig zu reinigen. Trinitrobutyltoluol kristallisiert aus Alkohol in gelblichweißen Nadeln, die bei 96 bis 97° schmelzen.

Trinitro-tert.-butylxylool,  $C_6(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_3$ , wird in gleicher Weise dargestellt wie das vorhergehende. Gelblich weiße Nadeln vom Smp. 110°.

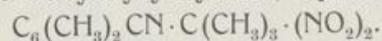
Trinitro-tert.-butyläthylbenzol,



soll sich in Alkohol leicht lösen und deshalb schwer kristallisiert zu erhalten sein.

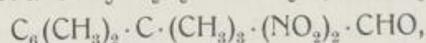
Dinitro-tert.-butyljodxylool,  $C_6J(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2$ , resultiert beim Nitrieren von tert.-Butyljodxylool und bildet gelbe, bei 105° schmelzende Kristalle.

Dinitro-tert.-butylxylylcyanid, Cyanidmoschus,



Prismatische Kristalle vom Smp. 110<sup>01</sup>).

Dinitro-tert.-butylxylylaldehyd, Aldehydmoschus,



löslich in Alkohol und Benzol, kristallisiert aus Ligroin in tafelförmigen, schwach gelben Kristallen vom Smp. 112°.

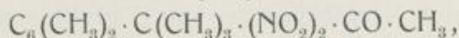
Ketonmoschus bildet sich durch Kondensieren des entsprechenden Säurechlorids mit tert.-Butyltoluol oder Xylool bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Nitrieren der entstehenden Kondensationsprodukte. Baur<sup>2)</sup> hat folgende dargestellt:

Dinitroaceto-tert.-butyltoluol, Methyl-dinitrobutyltoluol-keton,  $C_6H \cdot CH_3 \cdot C(CH_3)_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , breite Nadeln vom Smp. 131°.

<sup>1)</sup> Baur-Thurgau, Berl. Berichte 33 (1900), 2567.

<sup>2)</sup> Baur-Thurgau, Berl. Berichte 31 (1898), 1344.

Dinitroaceto-tert.-butylxylol,



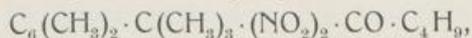
Smp. 136°, löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw., schwieriger in Ligroin und 60-prozentiger Essigsäure.

Dinitrobutyryl-tert.-butylxylol,



ist das Butyrylketon des Dinitro-tert.-butylxylols, Smp. 128°.

Dinitrovaleryl-tert.-butylxylol,



bildet, aus Alkohol umkristallisiert, lange, schwach gelbe Nadeln vom Smp. 151°.

Im Handel finden sich außer den genannten noch weitere moschusartig riechende Körper, außerdem dürften aber auch oft Gemische verschiedener Verbindungen vorkommen, wie u. a. daraus hervorzugehen scheint, daß sich manche Handelspräparate durch sorgfältige fraktionierte Kristallisation in Verbindungen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegen lassen.

Der künstliche Moschus löst sich nicht in Wasser und ist im allgemeinen auch nur schwer löslich in Alkohol. Als geeignetes Lösungsmittel zur Herstellung haltbarer, relativ konzentrierter Lösungen sind Cinnamein und Benzylbenzoat empfohlen worden. Nach Koehler<sup>1)</sup> nimmt letzteres von Moschus „Baur“ und Ketonmoschus bei gelindem Erwärmen bis zu 20% auf und hält sie selbst bei +10° noch in Lösung; auch auf Zusatz von wasserfreiem Alkohol tritt keine Ausscheidung ein. Mann<sup>2)</sup> will sogar mit Cinnamein 50-prozentige haltbare Lösungen erhalten haben. Nach Schimmel & Co.<sup>3)</sup> besitzen beide Lösungsmittel ziemlich dasselbe Lösungsvermögen, Benzylbenzoat eher noch ein etwas größeres als Cinnamein. Jedenfalls kommt es hierbei auch darauf an, was für ein Moschusprodukt zur Anwendung kommt.

Verfälscht wird der künstliche Moschus häufig mit Acetanilid, früher kamen sogar als „Moschus Baur“ Präparate in den Handel,

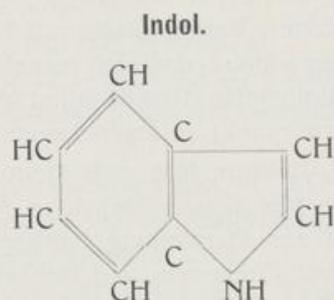
<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. 49 (1904), 1083.

<sup>2)</sup> Seifensieder Ztg. u. Revue über die Harz-, Fett- u. Ölindustrie 32 (1905), 112; Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 123.

<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1905, 124.

die nach eigener Angabe der Fabrikanten zu 90% aus Antifebrin bestanden. Auch Verfälschungen mit Zimtsäure sind beobachtet worden. Die genannten Zusätze können schon durch Behandeln mit heißem Wasser von dem darin unlöslichen Moschus getrennt werden, andere werden sich durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol zu erkennen geben, in dem, wie gesagt, die künstlichen Moschusprodukte ziemlich schwer löslich sind. Antifebrin kann durch die Isonitril- und Essigsäurereaktion charakterisiert werden.

### Amidoverbindungen.



Indol, dessen Vorkommen im tierischen Organismus als Produkt der Darmverdauung schon seit langem bekannt ist und das man auch längst künstlich herzustellen vermag, ist erst neuerdings im Pflanzenreich beobachtet worden und zwar zuerst von Hesse<sup>1)</sup> als Bestandteil des Jasminblütenöls. Später wurde es noch im Neroliöl sowie im Stammholz von *Celtis reticulosa*<sup>2)</sup> gefunden. Auch in den Blumen von *Caladium*-Arten, *Murraya exotica* und *Visnea Mocanera* hat man Indol nachweisen können, aber nur durch seine Farbreaktion.

Indol bildet glänzende, weiße Blättchen, die sich aber unter dem Einfluß von Licht und Luft sehr bald dunkel färben. Der Smp. liegt bei 52°, der Sdp. bei 253 bis 254° (korr.). Es löst

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 32 (1899), 2612.

<sup>2)</sup> Herter, Journ. biol. Chem. 5 (1909), 489. Nach Apotheker Ztg. 24 (1909), 885.

sich leicht in heißem Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das gewöhnliche Handelsprodukt hat einen äußerst widerwärtigen, fäkalartigen Geruch; erst nach sorgfältiger Reinigung erhält man ein Präparat, dessen Geruch nicht gerade unangenehm ist und besonders in der Verdünnung blumigen Charakter zeigt.

Lösungen von Oxalsäure<sup>1)</sup> oder von p-Dimethylaminobenzaldehyd<sup>2)</sup> werden von Indol rot gefärbt.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Indol mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Natriumbisulfit entsteht ein Hydrosulfonsäurederivat, das, aus Methylalkohol umkristallisiert, aus weißen, seideglänzenden Blättchen besteht<sup>3)</sup>.

Zur Isolierung des Indols ist das Pikrat (lange, rote, stark glänzende Nadeln) am meisten geeignet. Hesse<sup>4)</sup> gibt für den Nachweis und die quantitative Bestimmung des Indols folgende Vorschrift:

Das rohe Blütenöl wird mit ca. 10% Pikrinsäure versetzt und bis zur Auflösung des beim Zusatz der Pikrinsäure entstehenden Niederschlages auf etwa 50 bis 60° erwärmt. Zu der erkalteten Lösung, aus der sich ein reichlicher Niederschlag von Indolpikrat abscheidet, wird ein großer Überschuß von Petroläther gesetzt, wobei ein aus Indolpikrat und dem größten Teil der unverbrauchten Pikrinsäure bestehender, kristallinischer, je nach dem Gehalt an Indolpikrat mehr oder weniger rot gefärbter Niederschlag ausgeschieden wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Petroläther gewaschen, mit Ammoniak oder Sodälösung erwärmt, die Lösung nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdämpfen destilliert. Man erhält dadurch das gesamte, im Blütenöl befindliche Indol in fast reinem Zustande.

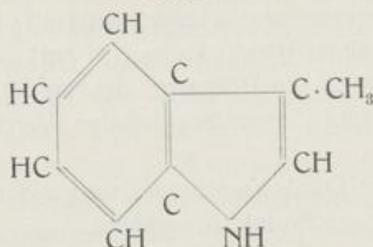
<sup>1)</sup> Borzi. Rendiconti della R. Accad. dei Lincei 13 (1904), 372; Verschaffelt, Rec. trav. bot. Néerland. 1 (1904). Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober 1905, 121.

<sup>2)</sup> Weehuizen, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1325; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 (1906), 15; Gautier u. Noyer, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908, Ref. Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 256. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 142 und Oktober 1909, 213.

<sup>3)</sup> Hesse, loc. cit. 2615.

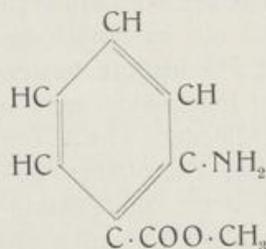
<sup>4)</sup> Loc. cit. 2612.

## Skatol.



Skatol ( $\beta$ -Methylindol) ist nur im Zibet und im Holz von *Celtis reticulosa*, sowie in einem aus Deutsch-Ostafrika stammenden Holze<sup>1)</sup> nachgewiesen worden. Es bildet weiße, bei 95° schmelzende und bei 265 bis 266° siedende Blättchen von starkem Fäkalgeruch. Das Chlorhydrat,  $2C_9H_9N \cdot HCl$ , schmilzt bei 167 bis 168°, die Pikrinsäureverbindung kristallisiert aus Benzol in dunkelroten, glänzenden Nadeln vom Smp. 172 bis 173°<sup>2)</sup>. Die Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd wird durch Skatol blau gefärbt<sup>3)</sup>. Skatol findet, ebenso wie Indol, Verwendung bei der Herstellung künstlicher Blumengerüche.

## Anthranilsäuremethylester.



Zu den basischen Bestandteilen ätherischer Öle zählt der Anthranilsäuremethylester, der im Jahre 1895 von Walbaum im Neroliöl entdeckt und später im Tuberosenöl, Champacablütenöl (?), Ylang-Ylangöl, spanischen Orangenblütenöl, süßen Pomeranzenschalenöl, westindischen Limettöl (?), Bergamottblätteröl, Jasminblütenöl und Gardeniaöl nachgewiesen wurde.

<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1903, 80.

<sup>2)</sup> Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.

<sup>3)</sup> Weehuizen, Pharm. Weekblad 45 (1908), 1325; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 (1906), 25; Gautier u. Noyer, Compt. rend. Soc. biol. vom 19. Dez. 1908; Ref. Bull. Soc. chim. IV. 5 (1909), 256. Vgl. auch Bericht von Schimmel & Co. Oktober, April 1909, 142; Oktober 1909, 213.

Nach dem Geruch zu schließen, müssen auch die Blüten von *Lathyrus odorata*, *Robinia Pseudo-Acacia*, *Philadelphus Coronarius* und von verschiedenen Äpfelsorten den Ester enthalten. Synthetisch läßt er sich leicht gewinnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung von Anthranilsäure.

Anthranilsäuremethylester bildet große, flächenreiche Kristalle, die in festem Zustande und in Lösung, besonders in alkoholischer, prachtvoll blau fluoreszieren. Einmal geschmolzen, bleibt er selbst bei niedriger Temperatur lange Zeit flüssig. Der Geruch des unverdünnten Esters ist nicht sehr lieblich, aber ganz charakteristisch; im verdünnten Zustande erinnert er an den Duft der Orangenblüte. Die Konstanten der aus Neroliöl isolierten Verbindung sind:

Erstp. 24°, Smp. 24 bis 25°, Sdp. 132° (14 mm),  $d_{15}^{\circ}$  1,168 (überschmolzen)<sup>1)</sup>.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich löslich in Wasser und flüchtig mit Wasserdampf.

Von Derivaten sind zu nennen das Pikrat, gelbe Nadeln vom Smp. 103,5 bis 104°<sup>2)</sup>, sowie das Thiophenylketotetrahydrochinazolin, das sich quantitativ beim Erhitzen von Anthranilsäuremethylester mit Phenylsenföl auf 100 bis 120° bildet. Die Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, sehr schwer in Alkohol, schmilzt oberhalb 300° und sublimiert schon bei 160 bis 170°.

Aus den ätherischen Ölen läßt sich der Ester leicht isolieren durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wobei ein in der Kälte auskristallisierendes Sulfat entsteht, das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und durch Soda wieder zerlegt werden kann<sup>3)</sup>.

Hesse und Zeitschel<sup>4)</sup> benutzen dieses Sulfat zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäureesters, indem sie folgendermaßen verfahren:

Ca. 25 g des betreffenden Öles werden in 2 bis 3 Teilen trockenem Äther gelöst, die Lösung wird in einer Kältemischung auf

<sup>1)</sup> Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 59 (1899), 352.

<sup>2)</sup> Freundler, Bull. Soc. chim. III. 31 (1904), 882. Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden 105 bis 106°.

<sup>3)</sup> Walbaum, loc. cit.

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 34 (1901), 296.

mindestens 0° abgekühlt und dann unter stetem Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 5 Volumen Äther zugefügt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und bis zur Geruchlosigkeit mit trockenem Äther ausgewaschen, sodann wird er in Wasser, event. unter Zusatz von etwas Alkohol, gelöst und, ohne vorher zu filtrieren<sup>1)</sup>, mit Halbnormal-Kalilauge titriert. Werden bei Anwendung von s g Öl a ccm Lauge verbraucht, so ist der Prozentgehalt des ersteren an Anthranilsäuremethylester

$$\frac{a \cdot 3,775}{s}$$

Die Lösung wird nun mit überschüssiger Halbnormal-Kalilauge versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die nicht zur Verseifung gebrauchte Lauge wird mit Halbnormal-Schwefelsäure zurücktitriert. Der Prozentgehalt an Ester berechnet sich aus der Formel:

$$\frac{b \cdot 7,55}{s}$$

wo b die zur Verseifung gebrauchten ccm Halbnormal-Kalilauge bedeutet. a muß doppelt so groß sein wie b.

Bei dieser Methode werden neben Anthranilsäuremethylester auch andere basische Verbindungen (Methylantranilsäuremethylester) mitbestimmt. Zur Vermeidung dessen hat E. Erdmann<sup>2)</sup> ein anderes Verfahren vorgeschlagen, bei dem er die Eigenschaft des Anthranilsäuremethylesters verwertet, als primäre aromatische Base Azofarbstoffe zu bilden. Der Ester wird aus dem ätherischen Öl mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ausgeschüttelt, die saure Lösung mit einer 5-prozentigen Natriumnitritlösung diazotiert und mit einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphthol (0,5 g  $\beta$ -Naphthol in 0,5 ccm Natronlauge und 150 ccm Wasser unter Zusatz von 15 g kohlen-saurem Natron gelöst) titriert. Der dabei entstehende Farbstoff fällt unlöslich aus, und durch Tüpfelproben läßt sich der Endpunkt der Reaktion genau erkennen. Nach Hesse und Zeitschel<sup>3)</sup> hat das Erd-

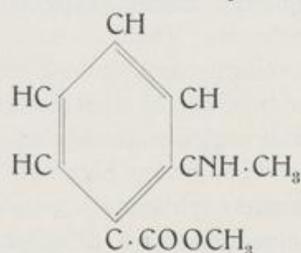
<sup>1)</sup> Hesse u. Zeitschel, Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 246. Anm.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 35 (1902), 24.

<sup>3)</sup> Ibidem 2355.

mannsche Verfahren den Nachteil, daß die Isolierung des Esters aus dem Öl nicht quantitativ ist. Um befriedigende Resultate zu erhalten, ist der Ester in der oben geschilderten Weise als Sulfat abzuschneiden, im übrigen kann man dann nach der einen oder anderen Methode verfahren. Will man Anthranilsäuremethylester neben Methylantranilsäuremethylester bestimmen, so empfiehlt es sich beide Verfahren zu kombinieren.

#### Methylantranilsäuremethylester.



Methylantranilsäuremethylester findet sich im Mandarinen- und Mandarinenblätteröl und vielleicht auch im Rautenöl. Ebenso wie Anthranilsäuremethylester zeigt Methylantranilsäuremethylester sowohl unverdünnt als auch in Lösungen blaue Fluoreszenz. Die Konstanten des aus dem Mandarinenöl isolierten Körpers sind:

Smp. 18,5° bis 19,5°, Sdp. 130 bis 131° (13 mm),  $d_{15}^0$  1,120<sup>1)</sup>.

An einem synthetischen Produkt mit 98% Ester ermittelten Schimmel & Co.:

Erstp. 17,8°, Smp. 18°,  $d_{20}^0$  1,1238,  $\alpha_D \pm 0^0$ ,  $n_{D20}^0$  1,57963, löslich in 10 Vol. 70- und in 3 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Außer durch seine Konstanten kann man den Ester noch durch die Verseifungsprodukte charakterisieren. Die Methylantranilsäure kristallisiert aus Alkohol in weißen, prismatischen Kristallen, die bei 179° schmelzen und in Lösung blau fluoreszieren.

#### Sulfide.

Von Sulfiden tritt Schwefelwasserstoff, H<sub>2</sub>S, häufig bei der Destillation von Samen auf, so z. B. bei der Verarbeitung von Anis und besonders von Kümmel. Im Öl des schwarzen Senfs sind geringe Mengen von Schwefelkohlenstoff, CS<sub>2</sub>, enthalten. Beide Produkte entstehen wohl infolge von Zersetzungsprozessen.

<sup>1)</sup> Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 62 (1900), 136.

Ferner ist Dimethylsulfid,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , Sdp.  $37^\circ$ , im amerikanischen Pfefferminzöl und im Réunion- wie im afrikanischen Geraniumöl<sup>1)</sup> aufgefunden worden. Spuren eines Merkaptans hat man im Bärlauchöl (von *Allium ursinum*) beobachtet, während den Hauptbestandteil dieses Öles Vinylsulfid  $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{S}$ , (Sdp.  $101^\circ$ ; d 0,9125) und dessen höhere Schwefelungsstufen ausmachen. Weitere ungesättigte Sulfide und Polysulfide, darunter wahrscheinlich Allyldisulfid,  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{S}_2$ , und Allylpropyldisulfid,  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{S}_2$ , kommen neben anderen schwefelhaltigen Verbindungen im Knoblauch-, Zwiebel- und Asantöl vor.

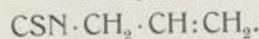
Alle diese Verbindungen sind durch einen höchst widerwärtigen, anhaftenden Geruch ausgezeichnet. Sie sollen in den Pflanzen zum Teil in glucosidartiger Bindung vorhanden sein.

Hingewiesen sei an dieser Stelle auf eine von Hartwich<sup>2)</sup> veröffentlichte Zusammenstellung von Pflanzen, bei denen das Vorkommen von schwefelhaltigen ätherischen Ölen nachgewiesen oder aus dem Geruch anzunehmen ist.

### Senföle.

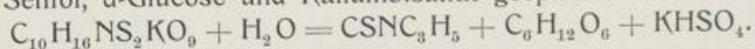
Eine besondere Gruppe bilden die durch ihren scharfen Geruch ausgezeichneten Ester der Isothiocyansäure, die allgemein als Senföle bezeichnet werden; ihr typischer Repräsentant ist das gewöhnliche Allylsenföl, das hier gleich an erster Stelle besprochen werden soll.

### Isothiocyanallyl.



Isothiocyanallyl, Allylsenföl oder schlechthin Senföl genannt, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Öls der Senfsamen und ist außerdem aus folgenden Pflanzen isoliert worden: *Alliaria officinalis*, *Capsella Bursa pastoris*, *Cardamine*- und *Sisymbrium*-Arten, *Cochlearia Armoracia* und *Thlaspi arvense*.

Das Senföl kommt im Senfsamen und den übrigen hier genannten Pflanzen nicht frei vor, sondern in Form eines Sinigrin genannten Glucosids (myronsaures Kali), das durch die Wirkung des eiweißartigen Ferments Myrosin bei Gegenwart von Wasser in Senföl, d-Glucose und Kaliumbisulfat gespalten wird:



<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 50.

<sup>2)</sup> Apotheker Ztg. 17 (1902), 339.

Neben dieser Reaktion finden noch andere statt, die die Ursache für zwei im natürlichen Senföl nie ganz fehlende Substanzen, Cyanallyl und Schwefelkohlenstoff, sind.

Oberhalb  $70^{\circ}$  wird das Myrosin zerstört und dadurch unwirksam; bei einer Einwirkungstemperatur von  $0^{\circ}$  bilden sich neben Allylsenföl auch Spuren des isomeren Rhodanallyls  $\text{CNSC}_3\text{H}_5^1$ ). Von Interesse ist auch eine von Guignard<sup>2)</sup> gemachte Beobachtung, wonach aus Sinigrin enthaltenden Pflanzen unter dem Einfluß von Quecksilberdampf, Schwefelkohlenstoff oder Anaestheticis Senföl frei wird.

Auf chemischem Wege gewinnt man das Senföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit alkoholischem Rhodankalium oder auch durch trockne Destillation letzterer Verbindung mit einer äquivalenten Menge eines allylschwefelsauren Salzes. Durch den Einfluß der Wärme findet eine Umlagerung der Rhodangruppe in die Isothiocyanangruppe statt.

Isothiocyanallyl ist ein farbloses, mit der Zeit gelblich werdendes, optisch inaktives Öl von sehr stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt es heftig brennend und blasenziehend, die Dämpfe sind besonders für die Lungen außerordentlich schädlich. Es löst sich in etwa 8 Vol. 70-prozentigen Alkohols und ist mit 90-prozentigem Alkohol in jedem Verhältnis klar mischbar, ebenso mit Äther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Sdp.  $150,7^{\circ}$  (728,9 mm),  $d_{10,1^{\circ}}$  1,0173<sup>3)</sup>.

Nach Beobachtungen im Laboratorium von Schimmel & Co. an im Großbetrieb hergestellten, synthetischen Präparaten sind die Eigenschaften des Allylsenföles:

Sdp. in der Hauptsache  $151$  bis  $153^{\circ}$  (760 mm),  $30,2^{\circ}$  (5 mm),  $d_{15^{\circ}}$  1,020 bis 1,025,  $n_{D20^{\circ}}$  1,527 bis 1,530.

Beim Mischen kleiner Mengen Senföl mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure entsteht unter stürmischer Entwicklung von Kohlenoxysulfid<sup>4)</sup> und schwefliger Säure<sup>5)</sup> schwefelsaures Allylamin,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , das als klare, wenig

<sup>1)</sup> E. Schmidt, Berl. Berichte 10 (1877), 187.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 149 (1909), 91.

<sup>3)</sup> Kopp, Liebigs Annalen 98 (1856), 375.

<sup>4)</sup> A. W. Hofmann, Berl. Berichte 1 (1868), 182.

<sup>5)</sup> Flückiger, Arch. der Pharm. 196 (1871), 214.

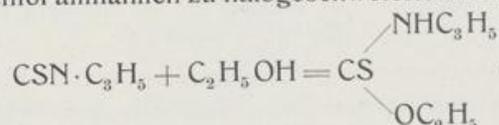
gefärbte, unter Umständen erstarrende Flüssigkeit im Reagenzrohr zurückbleibt. Als ungesättigte Verbindung addiert Senföl Brom unter Bildung eines öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Dibromids  $\text{CSN} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$ .

Das zum Nachweis des Senföls geeignetste Derivat ist der Allylthioharnstoff (Thiosinamin),  $\text{CS} \begin{cases} \text{NHC}_3\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ , rhombische, bei

$74^\circ$  schmelzende Prismen, die einen schwach lauchartigen Geruch und Geschmack besitzen und in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die Verbindung bildet sich beim Versetzen von Senföl mit überschüssigem Ammoniak und etwas Alkohol; gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Über die quantitative Bestimmung von Senföl vgl. im Kapitel „Die Prüfung der ätherischen Öle“.

Am Licht färbt sich Senföl nach und nach rötlichbraun, während sich an der Gefäßwandung ein schmutzig orangegelber, aus Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehender Körper in Form einer dünnen Haut abscheidet.

Durch längere Berührung mit Wasser oder mit Schwermetallen, wie Kupfer, Silber, Zinn, Quecksilber, tritt Zersetzung des Senföls unter Bildung von Cyanallyl ein; die Metalle vereinigen sich mit dem abgeschiedenen Schwefel zu Sulfiden. Auch mit Äthylalkohol setzt sich Senföl allmählich zu halbgeschwefeltem Allylurethan um:

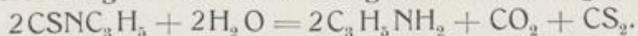


Hierin ist die Ursache zu suchen, weshalb Senfspiritus mit der Zeit an Wirkung verliert.

Woher der im Senföl (auch im künstlichen Öle) stets anzutreffende Schwefelkohlenstoff stammt, ist noch nicht ganz aufgeklärt. Zwar bildet sich, wie aus den angestellten Versuchen hervorgeht<sup>1)</sup> bei einstündigem Kochen von Senföl mit Wasser am Rückflußkühler kein Schwefelkohlenstoff, wohl aber tritt dieser Körper neben Kohlensäure in nachweisbaren Mengen auf, wenn Wasser mit Senföl im zugeschmolzenen Rohr, also unter Druck, auf 100 bis  $105^\circ$  mehrere Stunden lang erhitzt wird. Man kann an-

<sup>1)</sup> Gadamer, Arch. der Pharm. 235 (1897), 53.

nehmen, daß das Senföl im Momente des Entstehens reaktionsfähiger ist, und daß das Wasser unter den gegebenen Verhältnissen eine Zersetzung im Sinne der folgenden Gleichung veranlaßt.



Schwefelkohlenstoff bildet sich auch bei gewöhnlicher Tempe bei längerer Berührung von Wasser mit Senföl.

Außer diesem Hauptvertreter der Senföle sind noch einige andere zu nennen, die hier nur kurz beschrieben werden sollen.

**Isothiocyanpropenyl**,  $\text{CSN}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , soll nach Pomeranz<sup>1)</sup> in kleinen Mengen im Senföl vorkommen. Für das künstliche Öl glaubt er das dadurch bewiesen zu haben, daß bei der Oxydation neben viel Ameisensäure auch etwas Essigsäure entstanden war.

**Sekundäres Butylsenföl**,  $\text{CSN}\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ , das Isothiocyanat des sekundären Butylalkohols, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Löffelkrautöles (*Cochlearia officinalis*) und konnte außerdem aus dem Kraut von *Cardamine amara* abgeschieden werden. Auch dieses Senföl kommt nicht fertig gebildet in den Pflanzen vor, sondern in Form eines Glucocochlearin genannten Glucosids<sup>2)</sup>.

Sek.-Butylsenföl ist eine optisch aktive, farblose Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruch des Cochleariaöls.

Sdp. 159,5°,  $d_{15}^{20}$  0,944<sup>3)</sup>.

Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° bildet sich der optisch aktive, bei 135 bis 136° schmelzende Thioharnstoff. In alkoholischer Lösung verliert das Öl allmählich seine ursprüngliche Schärfe, wahrscheinlich, ebenso wie Allylsenföl, infolge Bildung eines halbgeschwefelten Urethans.

Das im Handel befindliche, sogenannte „künstliche Löffelkrautöl“ ist Isobutylsenföl,  $\text{CSN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_3)_2$ , und daher mit jenem nicht identisch. Es siedet bei 162° und liefert einen bei 93,5° schmelzenden Sulfoharnstoff.

**Crotonylsenföl**,  $\text{CSN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , ist, gleichfalls in Form eines Glucosids, in den Rapssamen (*Brassica Napus*)

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 351 (1907), 354.

<sup>2)</sup> Ter Meulen, Recueil des trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. 1905, II. 1255.

<sup>3)</sup> A. W. Hofmann, Berl. Berichte 7 (1874), 513.

enthalten<sup>1)</sup>. Es wird in Freiheit gesetzt, wenn man diese mit dem an Myrosin besonders reichen weißen Senf einmischt und der Wasserdampfdestillation unterwirft. Ter Meulen<sup>2)</sup> gelang es, das von ihm Gluconapin genannte Glucosid in allerdings nicht ganz reiner Form abzuscheiden.

Crotonylsenföl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch an Meerrettig und Allylsenföl erinnert. Sdp. 174° unter geringer Zersetzung;  $d_{40}^{110}$  0,933. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man den bei 64° schmelzenden, in feinen Nadeln kristallisierenden Thioharnstoff.

Auf die Gegenwart von Crotonylsenföl im Raps wurde man zuerst dadurch aufmerksam, daß Rapskuchen bei Tieren Vergiftungserscheinungen hervorriefen. Mit den von Hofmann<sup>3)</sup> und von Charon<sup>4)</sup> künstlich dargestellten Crotonylsenfölen ist das der Rapssamen nicht identisch, sondern nur isomer.

**Benzylsenföl**,  $\text{CSN} \cdot \text{CH}_2 \text{C}_6 \text{H}_5$ , entsteht bei der fermentativen Spaltung des in der Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) enthaltenen Glucosids Glucotropaeolin,  $\text{C}_{14} \text{H}_{18} \text{KNS}_2 \text{O}_9 + x \text{H}_2 \text{O}$ , das sehr wahrscheinlich auch in der gewöhnlichen Kresse (*Lepidium sativum*) vorkommt<sup>5)</sup>. Es hat einen scharfen Kressengeruch und bildet mit Ammoniak einen bei 162° schmelzenden Thioharnstoff.

**Phenyläthylsenföl**,  $\text{CSN} \cdot \text{C}_2 \text{H}_4 \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ , bildet den Hauptbestandteil des Resedawurzelöls. Rettigartig riechende Flüssigkeit; Smp. des Sulfoharnstoffs 137°.

**p-Oxybenzylsenföl**,  $\text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{OH}^{(1)} \cdot \text{CH}_2 \text{NCS}^{(4)}$ . Das im weißen Senf vorkommende Glucosid Sinalbin,  $\text{C}_{30} \text{H}_{42} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{O}_{15}$ , liefert bei der Einwirkung von Myrosin neben d-Glucose und Sinapinbisulfat ein Senföl obiger Zusammensetzung. Dieses Sinalbin-senföl verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur spurenweise, daher hat mit Wasser angeriebener weißer Senf zwar einen scharfen Geschmack, ist aber fast geruchlos.

<sup>1)</sup> SjoHema, Recueil des trav. chim. des P.-B. 20 (1901), 237. Nach Chem. Zentralbl. 1901, II. 299.

<sup>2)</sup> Recueil des trav. chim. des P.-B. 24 (1905), 444. Nach Chem. Zentralbl. 1905, II. 1255.

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 7 (1874), 514.

<sup>4)</sup> Annal. Chim. Physiol. VII. 17, 262. Nach Chem. Zentralbl. 1901, II. 300.

<sup>5)</sup> Gadamer, Arch. der Pharm. 237 (1899), 510; Berl. Berichte 32 (1899), 2338.