

## 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>.

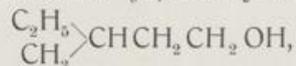
**Isobutylalkohol**,  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{>CHCH}_2\text{OH}$ , ist nach H. G. Smith im Destillationswasser von *Eucalyptus amygdalina* enthalten. Sein Siedepunkt liegt bei  $108,4^\circ$ , das spez. Gewicht bei 0,8003 ( $18^\circ$ ); er liefert ein bei  $80^\circ$  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 Semicarbazons 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),  $d_{16}^{190}$  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.

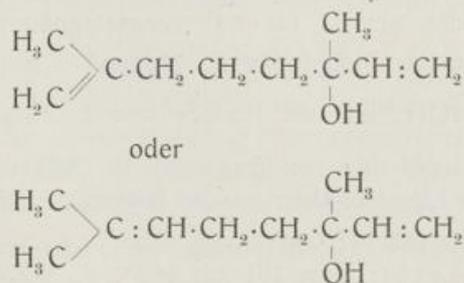
bei 126 bis 127° (16 mm) siedenden Ester, dessen Semicarbazon bei 117° schmilzt.

**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.

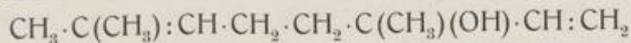
<sup>5)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 25.

<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.

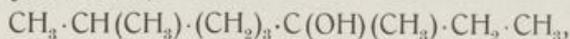
<sup>7)</sup> Ibidem 2131.

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.

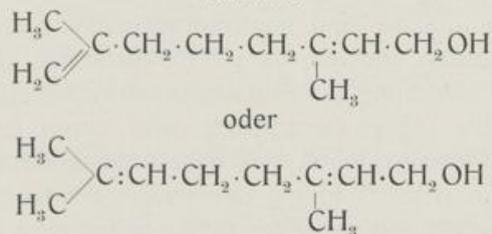
<sup>5)</sup> Berl. Berichte 41 (1908), 2083; Recueil des trav. chim. des P.-B. 27 (1908), 411; Chem. Zentralbl. 1908, II. 1926.

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, Champacblütenöl, 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 Silbersalz 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 Benzollösung 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.

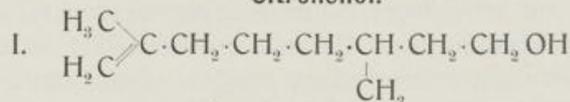
Außerdem wurde Nerol auch im Petitgrainöl, Rosenöl, mexicanischen Linaloeöl und im Öl von *Helichrysum angustifolium* nachgewiesen. Synthetisch wird Nerol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool neben Geraniol und Terpeneol erhalten<sup>1)</sup>, es bildet sich ferner in geringer Menge (ca. 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>.

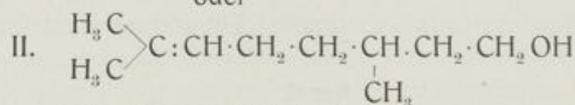
Das Nerol besitzt einen angenehmen, rosenähnlichen Geruch und zeigt im chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit Geraniol. Beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure liefert es leicht Terpinhydrat, durch Oxydation entsteht entweder Citral selbst oder ein wie dieses riechender Aldehyd. Gegen Ameisensäure 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 Fettsäureester 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 Gildemeister<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),  $d_{20} 0,856$ ,  $\alpha_D - 1^{\circ} 40'$ ,  $n_{D20} 1,45609$ .

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-

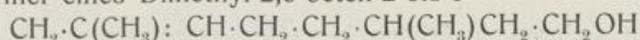
<sup>1)</sup> Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 923.

<sup>2)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1898, 62.

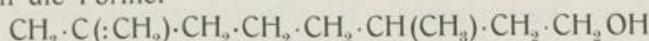
<sup>3)</sup> Ibidem April 1902, 14.

<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

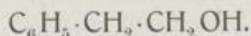
<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 96 (1855), 246.

<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<sub>15°</sub> 1,0242, n<sub>D20°</sub> 1,53212.

Bei technischen Produkten liegen die beiden letzteren Werte nach den bisherigen Beobachtungen innerhalb folgender Grenzen:

d<sub>15°</sub> 1,023 bis 1,024, n<sub>D20°</sub> 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.

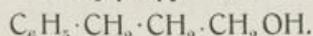
<sup>4)</sup> Radziszewski, Berl. Berichte 9 (1876), 372.

<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.

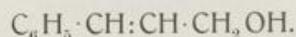
Gegenwart von viel Wasser<sup>1)</sup> oder nach dem Verfahren von Bouveault und Blanc<sup>2)</sup> durch Reduktion von Zimtsäureester oder von Benzylacetessigester mit Natrium und absolutem Alkohol.

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.

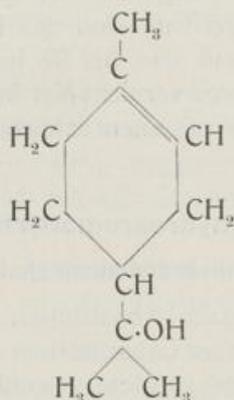
<sup>3)</sup> Stärkere Ameisensäure und höhere Temperatur sind zu vermeiden, da der Alkohol sonst unter Wasserabspaltung in Cymol übergeht; das findet auch in geringem Maße trotz der obigen Vorsichtsmaßregeln statt.

<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°
Nitrosochlorid . . . .	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 Dipentendihalogenderivate, 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.

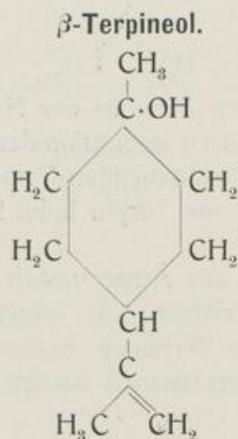
<sup>4)</sup> Wallach, Liebigs Annalen 275 (1893), 104.

<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°.



Wie schon bei  $\alpha$ -Terpeneol erwähnt wurde, entsteht  $\beta$ -Terpeneol neben  $\alpha$ -Terpeneol bei der Einwirkung von verdünnten Säuren

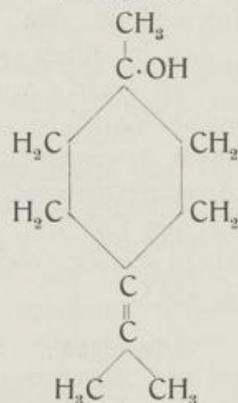
<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 277 (1893), 120; 360 (1908), 90.

<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.

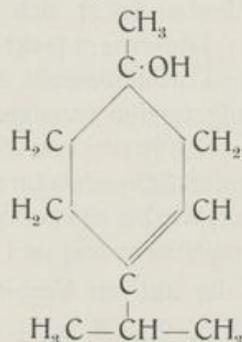
<sup>1)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 79; Stephan u. Helle, Berl. Berichte 35 (1902), 2147.

<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.

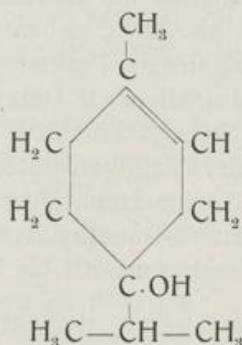


Auch dieser Alkohol ist bisher noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Von Interesse ist sein Vorkommen im Vorlauf des flüssigen Handelsterpineols<sup>1)</sup>. Synthetisch wurde er von Wallach<sup>2)</sup> aus  $\Delta^3$ -Isopropylhexenon dargestellt.

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.

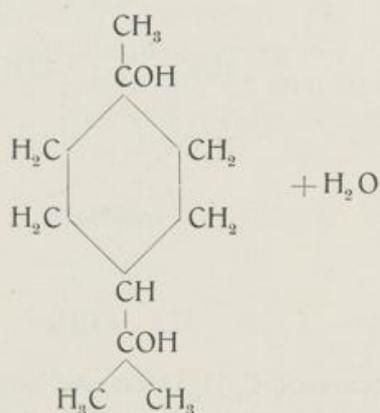
Bei der Oxydation mit verdünnter Permanganatlösung liefert das  $\Delta^4$ -Terpinenol in der Hauptsache 1,2,4-Trioxysterpan,  $C_{10}H_{17}(OH)_3$ ,  $[\alpha]_D$  ca. 21,5°, das kristallwasserhaltig bei 116 bis 117°, wasserfrei bei 128 bis 129° schmilzt. Diese Verbindung spaltet sich bei der Destillation 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.

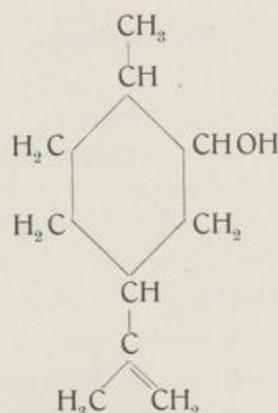
Terpinhydrat schmilzt bei 116 bis 117°. Beim Erhitzen gibt es Wasser ab, unter Bildung von wasserfreiem Terpin: Smp. 104 bis 105°, Sdp. 258° (korr.)<sup>1)</sup>.

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.

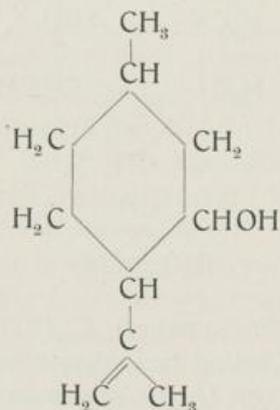
<sup>2)</sup> Wallach, Berl. Berichte **24** (1891), 3990.

<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°;  $d_{19^{\circ}}$  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);  $d_{17,5^{\circ}}$  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.

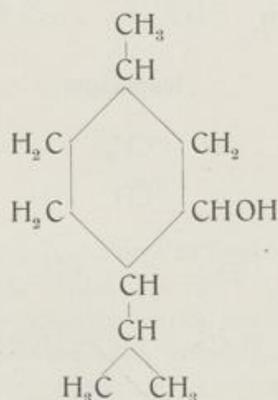
<sup>3)</sup> Bericht von Schimmel & Co. April 1909, 98.

<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>,  $n_{C_{43}} 1,4479$ <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.

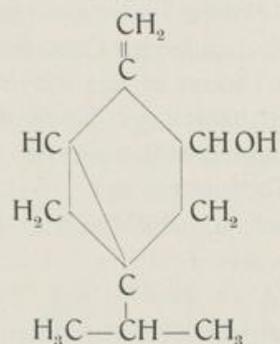
<sup>3)</sup> l'Union Pharm. Nach Zeitschr. d. allg. österr. Apoth. Ver. 46 (1908), 272.

<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.

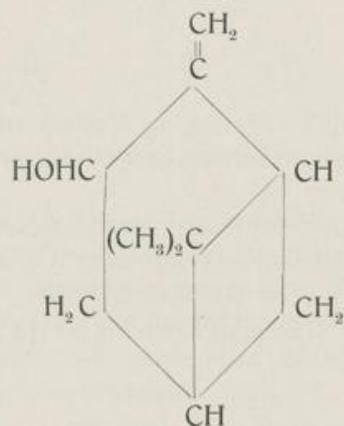
Die Konstanten des aus Sadebaumöl isolierten Sabinols sind: Sdp. 210 bis 213°, 105 bis 107° (20 mm)<sup>1)</sup>;

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 Pinyllaminacetat 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:

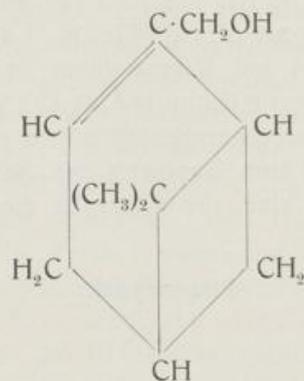
Sdp. 92° (12 mm),  $d_{20}^{\circ}$  0,9745,  $n_{D20}^{\circ}$  1,49630;

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.

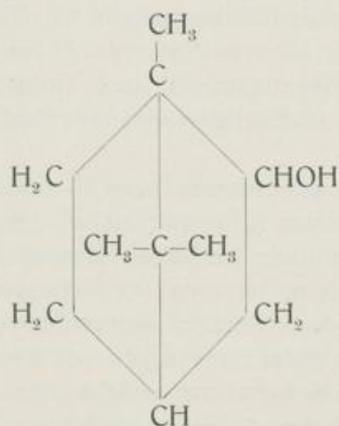
<sup>3)</sup> Chem. Ztg. **29** (1905), 1031.

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°,  $d_{20} 0,9265$ .

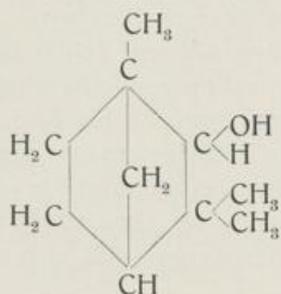
Thujylalkohol zeigt die Eigenschaften eines sekundären Alkohols; er läßt sich zum Keton Thujon oxydieren. Diese Eigenschaft benutzt man am besten zu seinem Nachweis (Smp. des Thujonoxims 54°).

<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°,  $d_{50^{\circ}}$  0,933,  $[\alpha]_D$  10,35°<sup>3)</sup>. Smp. 45°<sup>4)</sup>.

Bertram u. Helle<sup>5)</sup> fanden:

Smp. 45°, Sdp. 201 bis 202°,  $[\alpha]_D$  -10,9°.

Der aus dem Yellow-Pine-Öl isolierte i-Fenchylalkohol besaß folgende Konstanten:

Smp. 33 bis 35°, Sdp. 202 bis 203°,  $[\alpha]_D \pm 0^{\circ}$ .

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,  $\alpha_D - 21^{\circ}$ ,  $n_D$  1,50974,  $d_{16^{\circ}}$  0,9762,  $\alpha_D - 18^{\circ}30'$ ,  $n_D$  1,50974.

v. Soden<sup>1)</sup> hat als Grenzwerte aufgestellt:

$d_{15^{\circ}}$  0,976 bis 0,978,  $\alpha_D - 16^{\circ}30'$  bis  $- 20^{\circ}$ .

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an Rohsantalol eigener Fabrikation folgende Werte beobachtet:

$d_{15^{\circ}}$  0,973 bis 0,982,  $\alpha_D - 14^{\circ}$  bis  $- 24^{\circ}$ ,  $n_{D20^{\circ}}$  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,  $\alpha_D - 1,2^{\circ 2)}$ .

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,  $\alpha_D - 56^{\circ 4)}$ .

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),  $d_{40^{\circ}}^{20}$  0,9513,  $d_{40^{\circ}}^{25}$  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