

Von aliphatischen Säuren bleibt noch zu erwähnen die **Citronellsäure**, $C_9H_{17} \cdot COOH$, Sdp. 257° ; $143,5^{\circ}$ (5 mm), die im Öl von *Barosma pulchellum* vorkommt.

Teresantalsäure, eine hydriert-cyclische Säure, $C_{10}H_{14}O_2$, Smp. 157° , $[\alpha]_D - 70^{\circ}24'$ (in 25-prozentiger Lösung) kommt im Sandelholzöl vor.

Von aromatischen Säuren sind zu nennen:

Benzoessäure, $C_6H_5 \cdot COOH$, glänzende Blättchen vom Smp. $121,4^{\circ}$, Sdp. 249° bei 760 mm, ist im Vetiveröl, Tuberosenblütenöl, Hyazinthenöl, Champacaöl, Ylang-Ylangöl, Zimtblätteröl, Wildkirschenrindenöl, Neroliöl, Tolubalsamöl und Nelkenöl gefunden worden.

Phenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, dünne Blättchen vom Smp. $76,5^{\circ}$, Sdp. $265,5^{\circ}$, kommt im Neroliöl vor.

Zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH$, Smp. 133° , Sdp. 300° , findet sich im Alpiniaöl, Kaempferiaöl, Xanthorrhoeaharzöl, Storaxöl, amerikanischen Storaxöl, Cassiaöl und Wartaraöl.

Salicylsäure, $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$, Smp. 155 bis 157° , ist als Methylester außerordentlich verbreitet (s. S. 523), ist aber außerdem noch im Spicewoodoil, Ylang-Ylangöl, Öl von *Pittonia undulatum* und im amerikanischen Poleiöl nachgewiesen worden.

Anissäure, p-Methoxybenzoessäure, $C_6H_4 \cdot COCH_3 \cdot COOH$, Smp. 184° , findet sich in der Tahiti-Vanille und ist in allen Ölen anzutreffen, die, wie Anisöl, viel Anethol enthalten, aus dem sie durch Oxydation entsteht.

Veratrumsäure, $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot COOH + H_2O$, Smp. 179,5 bis 181° , ist im Sabadillsamenöl gefunden worden.

Methyl-p-cumarsäure, p-Methoxyzimtsäure,
 $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot COOH$,

Smp. 171° , kommt im Kaempferiaöl vor.

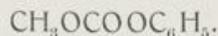
Ester.

Ester finden sich in fast allen ätherischen Ölen, für deren Geruch sie sogar oft von wesentlicher Bedeutung sind; auch in der Parfümerie spielen sie wegen ihres meist angenehmen Aromas eine große Rolle. Als Beispiele besonders esterreicher

Öle seien Bergamottöl, Lavendelöl, Geraniumöl, sibirisches Fichtennadelöl und Römisch Kamillenöl genannt; vereinzelt bestehen die Öle auch fast nur aus Estern, wie z. B. die unter dem Namen Wintergrünöl bekannten Destillate von *Gaultheria procumbens* und *Betula lenta*, die etwa 99% Methylsalicylat enthalten. Der Nachweis der Ester ist mit Ausnahme derjenigen, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und sich deshalb ohne Schwierigkeit isolieren lassen, nicht immer leicht. Charakteristische Derivate, wie sie für Alkohole, Ketone und Kohlenwasserstoffe bekannt sind, gibt es hier nur ausnahmsweise, sodaß man auf die fraktionierte Destillation und Charakterisierung der Verseifungsprodukte angewiesen ist. Dazu kommt, daß die Siedetemperaturen von verschiedenen zusammengesetzten Estern oft sehr nahe beieinander liegen, sodaß eine Trennung durch Fraktionieren nicht möglich ist. Eine weitere Schwierigkeit ist die, daß sich viele Ester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzen, einige sogar schon bei vermindertem Druck.

Synthetisch sind sie fast immer leicht zugänglich. Eine sehr gebräuchliche Methode besteht darin, daß man in die eventuell mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnte Mischung der Komponenten trocknen Chlorwasserstoff einleitet. In vielen Fällen ist dieses Verfahren aber wegen der Empfindlichkeit mancher Säuren und Alkohole gegen Chlorwasserstoff nicht anwendbar. Man kann dann dadurch zum Ziel kommen, daß man Jodalkyl auf das Silbersalz der Säure einwirken läßt, oder daß man von den Alkoholaten ausgeht und diese mit den Anhydriden oder Chloriden der Säuren umsetzt. Oft genügt auch schon einfaches Kochen des Alkohols mit dem Säureanhydrid; so kann man beispielsweise viele Alkohole quantitativ in die Acetate überführen, indem man sie mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat kocht.

Methylbenzoat.



Der auch unter dem Namen Niobeöl bekannte Benzoesäuremethylester kommt im Ylang-Ylangöl vor und vielleicht auch im Nelkenöl und im Tuberosenblütenöl. Er bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch.

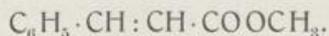
Sdp. 199,2° (746,4 mm); $d_{0^{\circ}}$ 1,1026¹⁾; $d_{15^{\circ}}$ 1,0942²⁾.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden folgende Konstanten beobachtet:

$d_{15^{\circ}}$ 1,0935 bis 1,0955, $n_{D20^{\circ}}$ 1,517 bis 1,518, lösl. in 4 Vol. 60- und in 1,5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Charakteristisch für Benzoessäuremethylester ist, daß er mit Phosphorsäure eine kristallinische Verbindung bildet³⁾; die Benzoate der homologen Alkohole zeigen diese Eigenschaft nicht.

Methylcinnamat.



Die einzigen Öle, in denen man diese Verbindung gefunden hat, sind die aus dem Wurzelstock sowie aus den Blättern von *Alpinia malaccensis* erhaltenen Destillate und das Wartara-samenöl.

Zimtsäuremethylester bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz von eigentümlichem, intensivem Geruch. Seine Eigenschaften sind:

Smp. 33,4°, Sdp. 263°⁴⁾;

Smp. 36°, Sdp. 259,6°, $d_{0^{\circ}}$ 1,0415⁵⁾;

Schimmel & Co.⁶⁾ beobachteten an Zimtsäuremethylester aus Wartaraöl:

Smp. 36° und Sdp. 256° (745 mm).

und an technischen Präparaten eigener Fabrikation:

Smp. 34 bis 35°, $d_{15^{\circ}}^{40^{\circ}}$ 1,0663, $n_{D32^{\circ}}$ 1,56816, $n_{D34^{\circ}}$ 1,56729; $d_{15^{\circ}}^{35^{\circ}}$ 1,0712, $n_{D35^{\circ}}$ 1,56816.

Zimtsäuremethylester löst sich leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ebenso in Olivenöl und in Paraffinöl; von 70-prozentigem Alkohol sind 2 Vol. zur Lösung erforderlich.

¹⁾ Kopp, Liebigs Annalen 94 (1855), 307, 309.

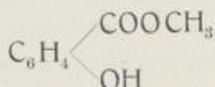
²⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1174.

³⁾ Raikow, Chem. Ztg. 24 (1900), 368.

⁴⁾ Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte 11 (1878), 1220.

⁵⁾ Weger, Liebigs Annalen 221 (1883), 74.

⁶⁾ Bericht von Schimmel & Co. April 1901, 62.

Methylsalicylat.

Methylsalicylat (Salicylsäuremethylester, künstliches Wintergrünöl) gehört zu den wichtigsten Riechstoffen und ist wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sehr geschätzt. Es ist seit langer Zeit bekannt und, wie sich im Laufe der Jahre herausgestellt hat, im Pflanzenreich außerordentlich verbreitet. Auch ist sein Vorkommen nicht auf einen bestimmten Pflanzenteil beschränkt, vielmehr findet es sich bald hier bald dort in den Pflanzen von der Wurzel bis zur Blüte. Es bildet den Hauptbestandteil des Gaultheria- und Birkenrindenöls und ist außerdem nachgewiesen im Tuberosenblütenöl (aus Pomade), Ylang-Ylangöl, in Buchensämlingen, im römischen und französischen Cassieblütenöl, Rautenöl, Teeöl, Nelkenöl, Öl von *Viola tricolor* sowie in den folgenden Pflanzen¹⁾: *Podocarpus chinensis*, *P. Nageia*, *Gnetum Gnemon* β *ovalifolium*, *Castanopsis javanica*, *C. j.* var., *C. Tungurrut*, *C. spec.*, *Quercus spec. div.*, *Q. bancana*, *Q. glandulifera*, *Q. Junghuhnii*, *Q. pseudomoluccana*, *Q. spicata*, *Q. Teysmannii*, *Cecropia Schiedeana*, *Cinocephalus ovatus*, *C. suaveolens*, *C. spec.*, *Urostyigma acamptophyllum*, *Ficus elastica*, *F. Benjamina*, *F. B.* var. *crassinerve*, *F. annulata*, *F. geniculata*, *F. pilosa*, *F. p.* var. *chrysocannia*, *F. retusa* var. *nitida*, *F. xylophylla*, *Sloetia Sideroxylon*, *Streblus mauritanus*, *Gironniera subaequalis*, *Myristica intermedia*, *Lindera Benzoin*, *Parinarium spec.*, *Photinia serrata*, *Rubus sundaicus*, *Spiraea Ulmaria*, *Acacia Intsia*, *A. pluricapitata*, *A. sarmentosa*, *A. tenerrima*, *Bauhinia pyrrhaneura*, *Caesalpinia Bonducella*, *Guilandina spec.*, *Mucuna gigantea*, *Erythroxyton Coca*, *E. bolivianum*, *Canarium spec.*, *Garuga spec.*, *Polygala Senega*, *P. S.* var. *latifolia*, *P. Baldwini*, *P. variabilis*, *P. javana*, *P. oleifera*, *P. serpyllacea*, *P. calcarea*, *P. vulgaris*, *Epirixanthes elongata*, *E. cylindrica*, *Adenocrepis javanica*, *Antidesma diandrum*, *Agy-*

¹⁾ Vgl. hierzu: van Romburgh, Verslag van 's lands plantentuin te Buitenzorg 1897, 37; 1898, 29; 1901, 58; Kremers u. James, Pharm. Review 16 (1898), 100; Bericht von Schimmel & Co. 1899, 58; Tailleur, Compt. rend. 132 (1901), 1235.

neia multiflora, *A. spec.*, *Baccaurea spec.*, *Cyclostemon macrophyllus*, *Bridelia tomentosa*, *Elateriospermum Tokbrai*, *Cluytia oblongifolia*, *Leiocarpus arboreus*, *L. spec.*, *Pierardia dulcis*, *P. spec. div.*, *Phyllanthus zeylanicus*, *Rottlera dispar*, *Sphenodesme Wallichiana*, *Trewia spec.*, *Mangifera spec.*, *Semecarpus spec.*, *Turpinia sphaerocarpa*, *T. spec.*, *Capura alata*, *Harpullia imbricata*, *H. spec.*, *Meliosma pendula*, *Mischocarpus fuscescens*, *Elaeocarpus resinusus*, *Wormia triquetra*, *Thea chinensis*, *T. cochinchinensis*, *Calpandria lanceolata*, *Hydnocarpus Wightiana*, *H. alpina*, *H. venenata*, *Scolopia Roxburghii*, *Taraktogenos Blumei*, *Alsodeia cymulosa*, *Viola tricolor*, *Homalium tomentosum*, *H. javanicum*, *Carallia symmetria*, *Memecylon spec.* *Nania vera*, *Barringtonia rubra*, *B. spicata*, *B. spec. div.*, *Monotropa Hypopithys*, *Gaultheria fragrantissima*, *G. leucocarpa*, *Ardisia humilis*, *A. lurida*, *A. fuliginosa*, *A. macrophylla*, *A. purpurea*, *A. reclinata*, *A. sanguinolenta*, *A. speciosa*, *A. spec.*, *Sideroxylon obovatum*, *Diospyros aurea*, *D. cauliflora*, *D. acuminata*, *D. Gardneri*, *Maba spec.*, *Symplocos spec. div.*, *S. fasciculata*, *Chionanthus elliptica*, *C. latifolia*, *C. montana*, *C. ramiflora*, *C. spec.*, *Allamanda Hendersoni*, *Chilocarpus densiflorus*, *C. denudatus*, *C. spec.*, *Melodinus laevigatus*, *M. orientalis*, *Landolphia Watsonii*, *Alstonia angustifolia*, *A. Hoedti*, *A. macrophylla*, *A. villosa*, *A. spec.*, *Hunteria corymbosa*, *Rauwolfia spectabilis*, *Cryptolepis laxiflora*, *Marsdenia tenacissima*, *Cordia asperrima*, *Bignonia Chamberlaynii*, *B. exoleta*, *Tecoma mexicana*, *Hexacentris coccinea*, *Nyctocalos brunfelsiaeflorus*, *Thunbergia grandiflora*, *Canthium palembanicum*, *C. spec.*, *Gardenia Fitzalani*, *G. Schoemannii*, *Nauclea spec.*, *N. fagifolia*, *N. polycephala*, *Nauclea spec.*, *Pavetta angustifolia*, *P. arborea*, *P. barbata*, *P. grandiflora*, *P. g. var. lutea*, *P. g. var. aurantiaca*, *P. littorea*, *P. longiflora*, *P. rosea*, *P. paludosa*, *P. longipes*, *P. spec.*, *Petunga variabilis*, *P. spec.*, *Psychotria celastroides*, *P. robusta*, *P. undata*, *Wendlandia spec.*, *Anthocephalus Cadamba*, *Colfea densiflora*, *C. lepidophloia*, *C. liberica*, *C. stenophylla*, *Griffithia acuminata*, *G. eucantha*, *Mussaenda frondosa*, *M. officinalis*, *M. rufinervia*, *Polyphragmon spec.*, *Randia densiflora*, *R. dumetorum*, *R. uliginosa*, *Sarcocephalus subditus*, *Scyphostachys coffeoides*, *Viburnum sundaicum*, *Stiffia chrysantha* und *Vernonia arborea*.

Der Ester kommt gewöhnlich nicht fertig gebildet, sondern als Glucosid in den Pflanzen vor, so z. B. im Kraute von *Gaultheria procumbens* und in der Birkenrinde als Gaultherin, aus dem er erst durch fermentative Spaltung freigemacht wird. Das geht u. a. daraus hervor, daß bei diesen Materialien die Ausbeuten an Methylsalicylat ganz bedeutend steigen, wenn man sie vorher mehrere Stunden mit Wasser durchfeuchtet stehen läßt. Bei vielen hierher gehörigen Pflanzen enthält das Destillat aus frischem Material überhaupt keinen Salicylsäuremethylester.

Über die Natur der Methylsalicylat liefernden Glucoside ist noch nicht viel bekannt. Außer dem oben erwähnten Gaultherin kennt man zwei in den Wurzeln verschiedener Primulaceen vorkommende Glucoside, Primverin und Primulaverin, die bei der fermentativen Spaltung durch das sie begleitende Ferment Primverase Methylsalicylat liefern¹⁾.

Künstlich erhält man den Ester durch Erhitzen von Methylalkohol und Salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. Von der Firma Schimmel & Co. wird das Produkt seit dem Jahre 1886 im Großen dargestellt und als künstliches Wintergrünöl in den Handel gebracht.

Methylsalicylat bildet eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit von starkem, eigentümlichem Geruch; über seine sonstigen Eigenschaften liegen folgende Beobachtungen vor:

Sdp. 217° (730 mm)²⁾;

Sdp. 223,7° (korr.), d_0° 1,1969, d_{16}° 1,1819³⁾;

Smp. — 8,3°⁴⁾;

Sdp. 222,2° (korr.), d_4° 1,1992, d_{15}° 1,1890⁵⁾.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.:

d_{15}° 1,185 bis 1,190, n_{D20}° 1,536 bis 1,538, löslich in 6 bis 8 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Methylsalicylat löst sich in mäßig konzentrierter Kalilauge zu leichtlöslichem Estersalz (Kaliummethylsalicylat) und kann

¹⁾ Goris u. Maseré, Compt. rend. 149 (1909), 947.

²⁾ Schreiner, Liebigs Annalen 197 (1879), 17.

³⁾ Kopp, ibidem 91 (1855), 301, 302.

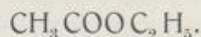
⁴⁾ v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897), 233.

⁵⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1187.

aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden werden. Mit Natronlauge fällt schwerlösliches Natriummethylsalicylat aus. Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali werden beide Estersalze verseift und nunmehr wird auf Säurezusatz Salicylsäure abgeschieden.

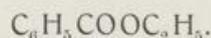
Charakteristisch für Salicylate ist die mit Eisenchlorid entstehende Violettfärbung.

Äthylacetat.



Das Vorkommen von Äthylacetat (Essigäther) in ätherischen Ölen ist bisher noch nicht festgestellt worden. Es existiert nur eine Beobachtung von Göppert¹⁾, wonach die Blumen von *Magnolia fuscata*, besonders die schon abgefallenen Blumenblätter, einen dem Äthylacetat täuschend ähnlichen Geruch entwickeln sollen. Dieses technisch, und vor allem pharmazeutisch wichtige Produkt ist daher für den Riechstoffchemiker nur von untergeordneter Bedeutung und soll aus diesem Grunde hier nur kurz beschrieben werden: Essigäther ist eine klare, neutrale Flüssigkeit von erfrischendem Geruch. Er siedet bei etwa 76° und hat bei 15° ein spez. Gewicht von 0,90 bis 0,91. Er ist mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis klar mischbar und seinerseits ein gutes Lösungsmittel für viele Substanzen. 18 Teile Wasser lösen 1 Teil Essigäther und andererseits 28 Teile Essigäther 1 Teil Wasser.

Äthylbenzoat.



Ein natürliches Vorkommen des Benzoesäureäthylesters hat man bisher nicht beobachtet. Der Geruch ist ähnlich dem des Methylresters, nur etwas milder. Die Konstanten sind:

Sdp. 211,2° (729 mm), d_{16}^{20} 1,0502²⁾; Sdp. 212,9° (745,5 mm)³⁾.

¹⁾ Liebigs Annalen 111 (1859), 127.

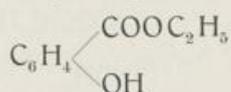
²⁾ Linnemann, Liebigs Annalen 160 (1871), 208.

³⁾ Kopp, ibidem 94 (1855), 309.

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

$d_{15^{\circ}}$ 1,0515 bis 1,0532, $n_{D20^{\circ}}$ 1,50501 bis 1,50630, löslich in 7,5 Vol. 60- und 2 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Äthylsalicylat.



Salicylsäureäthylester bietet nur insofern Interesse, als er in der Parfümerie Verwendung findet; in ätherischen Ölen hat man ihn noch nicht angetroffen. Er ist eine farblose, etwas schwächer als Wintergrünöl riechende Flüssigkeit, für die Perkin¹⁾ folgende Eigenschaften angibt:

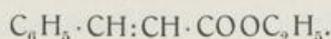
Sdp. 233,5 bis 234,0° (korr.), $d_{15^{\circ}}$ 1,1372.

Schimmel & Co. fanden:

Sdp. 234 bis 235° (743 mm), 91° (5 mm), $d_{15^{\circ}}$ 1,1352, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,52338, löslich in 4 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Durch starkes Abkühlen kann er zum Erstarren gebracht werden und schmilzt wieder bei +1,3°²⁾.

Äthylcinnamat.



Der Zimtsäureäthylester gehört zu den selteneren Bestandteilen ätherischer Öle, sein Vorkommen ist auf Kaempferiaöl und Storaxöl beschränkt. Synthetisch erhält man ihn durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung von Zimtsäure. Er bildet eine angenehm riechende, optisch inaktive, bei niedrigerer Temperatur erstarrende Flüssigkeit von folgenden Eigenschaften:

Smp. 12°³⁾; Sdp. 271°⁴⁾; d_0° 1,0656, $d_{20,2^{\circ}}$ 1,0498⁵⁾;

Sdp. 195,5° (103 mm), $d_{15^{\circ}}$ 1,0546⁶⁾.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1176.

²⁾ v. Schneider, Zeitschr. f. physik. Chem. 19 (1896), 158.

³⁾ Wegener, Privatmitteilung von Friedländer, Liebigs Annalen 221 (1883), 75.

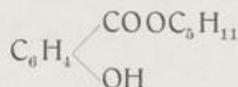
⁴⁾ Anschütz u. Kinnicutt, Berl. Berichte 11 (1878), 1220.

⁵⁾ Kopp, Liebigs Annalen 95 (1855), 320.

⁶⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 1228.

Schimmel & Co. beobachteten an technischen Produkten:
 $d_{15^{\circ}}$ 1,053 bis 1,055, $n_{D20^{\circ}}$ 1,559 bis 1,561, löslich in 5 bis
 7 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Amylsalicylat.



Der auch unter dem Namen Orchidée, Trèfle oder Trefol bekannte Salicylsäureamylester ist zwar kein Bestandteil ätherischer Öle, findet aber in der Parfümerie vielfach Verwendung und soll deswegen auch hier erwähnt werden. Er bildet eine farblose bis gelbliche Flüssigkeit, deren stark aromatischer Geruch an den mancher Orchideen erinnert. An selbst hergestellten Präparaten ermittelten Schimmel & Co.:

Sdp. 276 bis 277° (743 mm), 151 bis 152° (15 mm),
 $d_{15^{\circ}}$ 1,049 bis 1,055, α_D schwach rechts, bis +2°, $n_{D20^{\circ}}$ 1,505
 bis 1,507, löslich in etwa 3 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Der Ester ist nicht ganz leicht verseifbar, um ihn quantitativ zu spalten muß man mit einem gehörigen Überschuß an Alkali 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen, was übrigens auch bei den anderen Salicylsäureestern empfehlenswert ist.

Außer als Riechstoff benutzt man Amylsalicylat auch als Fixierungsmittel für feinere Gerüche. Auch therapeutisch ist es mit Erfolg bei rheumatischen Affektionen verwendet worden¹⁾.

Linalylacetat.



Linalylacetat, der wertvollste und charakteristische Bestandteil des Bergamottöls und Lavendelöls, ist auch sonst in ätherischen Ölen ziemlich verbreitet. Außer in den beiden genannten Ölen hat man es bisher gefunden im kanadischen Schlangenzurzelöl (?), Ylang-Ylangöl (?), Sassafrasblätteröl, Rindenöl von *Cinnamomum pedatinervium*, Petitgrainöl, Citronenöl, Neroliöl, italienischen Limettöl, Jasminöl, Muskateller Salbeiöl (?), Öl aus den Blättern von *Mentha citrata* und Gardeniaöl.

¹⁾ Nach Pharm. Zentralh. 43 (1902), 637.

Wegen der leichten Veränderlichkeit und Zersetzlichkeit sowohl des Linalools als auch des Linalylacetats ist die künstliche Darstellung des Esters nicht ganz leicht und gelingt z. B. nur sehr unvollkommen auf dem gewöhnlichen Wege der Acetylierung, da sich das Linalool hierbei teils zersetzt, teils in Terpeneol, Geraniol und Nerol umlagert. Ein reines Linalylacetat erhält man nach Tiemann¹⁾ durch Umsetzung von Linaloolnatrium mit Essigsäureanhydrid.

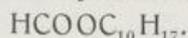
Linalylacetat ist eine farblose, angenehm nach Bergamottöl riechende Flüssigkeit, deren optische Drehung je nach der des angewandten Linalools rechts oder links ist. Hesse und Zeitschel²⁾ fanden bei einem nach der Tiemannschen Methode dargestellten Linalylacetat:

Sdp. 96,5 bis 97° (10 mm), 115 bis 116° (25 mm), ca. 220° unter Zersetzung (762 mm), $d_{15^{\circ}}$ 0,913, $[\alpha]_D - 6^{\circ}35'$, Estergehalt 97,6%.

Unter dem Namen Bergamiol bringen Schimmel & Co. ein technisches Linalylacetat in den Handel, das etwa folgende Eigenschaften hat:

$d_{15^{\circ}}$ 0,90 bis 0,91, $n_{D20^{\circ}}$ 1,451 bis 1,454, löslich in 10 bis 15 Vol. 60- und in 3 bis 5 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Geranylformiat.



Dieser in der Natur noch nicht beobachtete Ester bildet sich schon bei längerem Stehen einer Auflösung von Geraniol in kristallisierter Ameisensäure³⁾, besser noch unter Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure⁴⁾. Nach Tiemann (loc. cit.) siedet der Ester bei 113 bis 114° (15 mm), nach Bertram bei 104 bis 105° (10 bis 11 mm).

Schimmel & Co. fanden für Handelspräparate mit ca. 91% Ester:

$d_{15^{\circ}}$ 0,9248, $\alpha_D \pm 0^{\circ}$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,46456, löslich in 10 Teilen 70-prozentigen Alkohols und mehr.

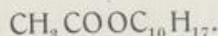
Der Ester neigt, wie alle Formiate, sehr zur Zersetzung.

¹⁾ Berl. Berichte 31 (1898), 839.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 64 (1901), 256.

³⁾ Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907, Anm.

⁴⁾ Bertram, D. R. P. 80711.

Geranylacetat.

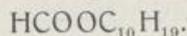
Ebenso wie Linalylacetat kommt auch Geranylacetat ziemlich häufig in ätherischen Ölen vor. Es bildet den Hauptbestandteil des Öles von *Darwinia fascicularis* und wurde außerdem gefunden im Nadelöl von *Callitris glauca*, im Palmarosaöl, Lemongrasöl, Sassafrasblättröl, Kuromojiöl, Geraniumöl (?), Petitgrainöl, Neroliöl, Corianderöl, Öl von *Eucalyptus Staigeriana*, *E. Macarthuri*, *Leptospermum Liversidgei* und im Lavendelöl. Künstlich erhält man Geranylacetat durch Erhitzen von Geraniol mit Acetanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat. Für ein so gewonnenes Produkt fanden Bertram und Gildemeister¹⁾:

Sdp. 242 bis 245° unter Zersetzung (764 mm), 127,8 bis 129,2° (16 mm), d_{15° 0,9174, n_{D15° 1,4628.

An technischen Präparaten eigener Fabrikation ermittelten Schimmel & Co.:

d_{15° 0,910 bis 0,917, $\alpha_D \pm 0$, n_{D20° 1,462 bis 1,466, löslich in 7 bis 10 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Geranylacetat hat einen angenehmen, kräftigen Blumengeruch, der dem des Linalylacetats verwandt ist.

Citronellylformiat.

Der Ameisensäureester des Citronellols ist noch nicht in ätherischen Ölen aufgefunden worden. Er bildet sich leicht beim Kochen von Citronellol mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure²⁾ oder auch schon bei mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung von Citronellol in wasserfreier Ameisensäure³⁾.

Er ist eine leicht zersetzliche Verbindung, die nach Tiemann u. Schmidt (loc. cit.) bei 97 bis 100° (10 mm) siedet.

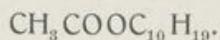
An einem technischen Produkt mit 93,2% Ester ermittelten Schimmel & Co.:

d_{15° 0,9105, $\alpha_D - 1^\circ 9'$, n_{D20° 1,45111, löslich in 12,5 Vol. 70- und in 2,5 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 189.

²⁾ Walbaum u. Stephan, Berl. Berichte 33 (1900), 2307.

³⁾ Tiemann u. Schmidt, Berl. Berichte 29 (1896), 907.

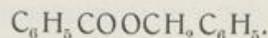
Citronellyacetat.

Citronellyacetat ist vielleicht ein Bestandteil des Citronellöls sowie des Geraniumöls, doch ist das noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Künstlich ist es leicht durch Behandeln von Citronellol mit Acetanhydrid zu erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem, schwach an Bergamottöl erinnerndem Geruch; es siedet unter 15 mm Druck nach Naschold¹⁾ bei 121,5°; Tiemann und Schmidt²⁾ geben folgende Eigenschaften an:

Sdp. 119 bis 121° (15 mm), $d_{17,5^\circ}$ 0,8928, $[\alpha]_{D17,5^\circ} + 2,37^\circ$, $n_{D17,5^\circ}$ 1,4456.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde gefunden:

d_{15° 0,9013, $\alpha_D - 1^\circ 15'$, n_{D20° 1,44891, löslich in 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols.

Benzylbenzoat.

Ein wesentlicher Bestandteil des Cinnameins oder Perubalsamöls ist der Benzoesäurebenzylester, der im übrigen nur noch im Tuberosenöl, Ylang-Ylangöl und Tolubalsamöl vorkommt.

Um den Ester darzustellen, löst man nach Claisen³⁾ 1½ g Natrium in der zur Lösung eben ausreichenden Menge Benzylalkohol, gibt 200 g Benzaldehyd zu und erhitzt einige Tage im Wasserbade. Man säuert mit Eisessig an, fällt mit Wasser aus und destilliert.

Benzylbenzoat bildet eine farblose, mit Wasserdampf schwer flüchtige, etwas dickliche Flüssigkeit von schwachem Geruch; bei niedriger Temperatur erstarrt es zu weißen, derben Kristallen, die bei etwa 20° wieder schmelzen. Claisen⁴⁾ gibt als Eigenschaften an:

Smp. 21°, Sdp. 323 bis 324°, d_{19° 1,1224 (flüssig).

¹⁾ Beiträge zur Kenntnis aliphatischer Terpenverbindungen. Inaug.-Dissert. Göttingen 1896, S. 49.

²⁾ Loc. cit.

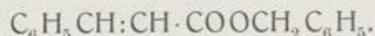
³⁾ Berl. Berichte 20 (1887), 649.

⁴⁾ Loc. cit. 647.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde beobachtet: Smp. 19 bis 20°, Sdp. 156° (4,5 mm), d_{15}° 1,121 bis 1,125, n_{D20}° 1,569 bis 1,570, löslich in 10 Vol. 80- und in 1,5 bis 2 Vol. 90-prozentigen Alkohols.

Benzylbenzoat findet in der Parfümerie ausgedehnte Verwendung als Fixierungs- und Lösungsmittel für andere, flüchtigere Gerüche, u. a. benutzt man es zur Herstellung konzentrierter Lösungen von künstlichem Moschus.

Benzylcinnamat.



Der Zimtsäurebenzylester, $C_{10}H_{14}O_2$, ist im Storaxöl, Tolu balsam und Perubalsam nachgewiesen worden. Künstlich erhält man ihn nach Grimaux¹⁾ beim Kochen von Natriumcinnamat, Alkohol und Benzylchlorid am Rückflußkühler. Er bildet weiße, glänzende, aromatisch riechende Kristalle, die bei 39° schmelzen und sich bei etwa 350° zersetzen²⁾. Er bleibt unter Umständen auch bei einer Temperatur von 0° stundenlang flüssig; beim Erstarren geht der Ester in eine strahlige Masse von wachsartigem Aussehen über.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem 98% Ester enthaltenden Präparate beobachtet:

Smp. 31,5 bis 32,5°, Sdp. 195 bis 200° (5 mm), 335 bis 340° unter Zersetzung (gewöhnl. Druck), mit geringer Trübung löslich in 7,5 Vol. 90- und in 1 Vol. 95-prozentigen Alkohols.

Cinnamylcinnamat.



Der unter dem Namen Styracin bekannte Zimtsäurezimetester, $C_{18}H_{16}O_2$, findet sich besonders im Storax und ist außerdem im Hyazinthenöl (?), Xanthorrhoeaharz, Perubalsam und Hondurasbalsam enthalten.

Im reinen Zustande bildet er blendend weiße Kristallbüschel, die bei 44° schmelzen³⁾, in Wasser unlöslich und in Alkohol

¹⁾ Compt. rend. 67 (1868), 1049.

²⁾ Grimaux, ibidem, 1051.

³⁾ Miller, Liebigs Annalen 188 (1877), 202.

ziemlich schwer löslich sind; mit Wasserdampf ist der Ester nur schwer flüchtig.

Von Derivaten ist ein bei 151° schmelzendes Dibromid, $C_6H_5CH:CH \cdot CO_2CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$, zu erwähnen, das man nach Miller¹⁾ erhält, wenn man zu einer ätherischen Lösung von Styracin so lange Brom zusetzt, bis es nicht mehr entfärbt wird. Das nach 24 Stunden abgeschiedene weiße Pulver wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Terpinylformiat.

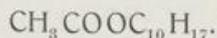


Terpinylformiat kommt vielleicht im Ceylon-Cardamomenöl vor, doch ist das noch nicht sicher festgestellt. Auf künstlichem Wege erhielt Lafont²⁾ den Ester, indem er zwei Teile l-Terpentinöl während einiger Wochen mit einem Teil kristallisierter Ameisensäure stehen ließ. Das auf diese Weise erhaltene Produkt hatte folgende Konstanten:

Sdp. 135 bis 138° (40 mm), $d_{20} 0,9986$, $[\alpha]_D - 69,25^{\circ}$.

Mit d-Terpentinöl entsteht der rechtsdrehende Ester mit sonst gleichen Eigenschaften.

Terpinylacetat.



Das Acetat des Terpeneols ist nur gelegentlich in ätherischen Ölen gefunden worden und zwar der rechtsdrehende Ester im Cypressenöl und Malabar-Cardamomenöl, der inaktive im Cajeputöl; vielleicht kommt es auch im sibirischen Fichtennadelöl und deutschen Kiefernadelöl sowie im Niaouliöl vor, doch fehlen hierüber noch zuverlässige Beobachtungen.

Künstlich stellten Bouchardat und Lafont³⁾ Terpinylacetat dar durch 64-stündiges Erhitzen von Pinen mit Essigsäure. Nach Bertram⁴⁾ beschleunigt die Gegenwart einer ge-

¹⁾ Liebigs Annalen 189 (1877), 344.

²⁾ Compt. rend. 106 (1888), 140; Bull. Soc. chim. II. 49 (1888), 325.

³⁾ Annal. de Chim. et Phys. VI. 16 (1889), 244.

⁴⁾ D. R. P. 67255.

ringen Menge anorganischer Säure diese Reaktion außerordentlich. Auch aus Terpeneol und Acetanhydrid läßt sich der Ester unter gewissen Bedingungen in guter Ausbeute erhalten.

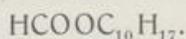
Terpinylacetat ist eine farblose Flüssigkeit von verhältnismäßig schwachem Geruch. Es ist je nach der Herkunft bald rechts- bald linksdrehend oder auch inaktiv. Den Siedepunkt fanden Bouchardat und Lafont (loc. cit.) bei 10 mm zu 110 bis 115°, bei gewöhnlichem Druck zu 220°; im letzteren Falle trat teilweise Zersetzung ein. Lafont¹⁾ bestimmte an einem durch Erhitzen von 1 Vol. Citronenöl mit 1½ Vol. Eisessig erhaltenen Terpinylacetat:

Sdp. 140° (40 mm), d_0 0,9828, $[\alpha]_D + 52^\circ 30'$.

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurden an technischen Präparaten mit einem Estergehalt von etwa 90% folgende Eigenschaften festgestellt:

Sdp. 90 bis 94° (5 mm), d_{15° 0,9544 bis 0,961, $\alpha_D \pm 0^\circ$, n_{D20° 1,46526 bis 1,46585, löslich in ca. 5 Vol. 70-prozentigen Alkohols. Terpinylacetat verseift sich ziemlich schwer, bei quantitativen Bestimmungen muß man einen großen Überschuß von Lauge anwenden und zwei Stunden lang erhitzen, da sonst zu niedrige Werte erhalten werden.

Bornylformiat.



Ameisensaures Borneol kommt im Baldrianöl und vielleicht auch im Edelschafgarbenöl vor. Es entsteht aus Borneol und Ameisensäure bei Gegenwart von etwas Mineralsäure²⁾ und bildet eine farblose Flüssigkeit von kräftigem, angenehmem Geruch. Je nach der Drehung des angewandten Borneols ist der Ester rechts- oder linksdrehend. Von Konstanten finden sich in der Literatur angegeben:

d-Bornylformiat:

Sdp. 225 bis 230°³⁾, 98 bis 99° (15 mm), d_{15° 1,017⁴⁾.

¹⁾ Annal. de Chim. et Phys. VI. 15 (1888), 153.

²⁾ Bertram, D. R. P. 80711.

³⁾ Bruylants, Berl. Berichte 11 (1878), 455.

⁴⁾ Bertram u. Walbaum, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 7.

Sdp. 90° (10 mm), d_{15}^0 1,013, $\alpha_D + 31^0$, $n_{D15} 1,47078^1$).

Sdp. 106 bis 108° (21 mm), 90° (10 bis 11 mm), d_0^0 1,027, d_{22}^0 1,009, $[\alpha]_D + 48^0 45' 2$).

l-Bornylformiat:

Sdp. 106 bis 108° (21 mm), d_0^0 1,026, d_{22}^0 1,009, $[\alpha]_D - 48^0 56'$ (Béhal, loc. cit.).

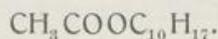
Sdp. 97° (15 mm), $d_{40}^{20} 1,0058$, $[\alpha]_D - 40,46^0 3$),

Sdp. 215°, $[\alpha]_D - 49^0$ (4,55-prozentige Lösung in Alkohol⁴).

Im Laboratorium von Schimmel & Co. wurde an einem technischen Produkt mit 98,8% Ester bestimmt:

Sdp. 85 bis 86° (7 mm), d_{15}^0 1,0126, $\alpha_D - 47^0 32'$.

Bornylacetat.



Dieser Ester bildet einen charakteristischen Bestandteil der meisten Koniferenöle, kommt aber außerdem auch noch in einigen anderen Ölen vor. Als d-Acetat findet er sich im Nadelöl von *Callitris glauca*, als l-Acetat im Edeltannennadelöl, im Öl aus den Zweigspitzen von *Abies canadensis*, Balsamtannennadelöl, sibirischen Fichtennadelöl, Corianderöl, Baldrianöl und Kessowurzelöl. Auch in den folgenden Ölen ist der Ester noch nachgewiesen worden, doch fehlen hier Angaben über die Drehungsrichtung: Edeltannenzapfenöl (?), Latschenkieferöl, Öl aus den Zapfen und Nadeln von *Picea canadensis* und *P. rubens*, Öl aus den Zweigen und Nadeln von *Larix americana*, deutschen und schwedischen Kiefernadelöl (?), Schwarzfichtennadelöl, Öl von *Satureja Thymbra*, *Thymus capitatus* und Goldrutenöl.

Die künstliche Darstellung von Bornylacetat bietet keine Schwierigkeiten, es bildet sich beispielsweise, wenn man Borneol in der gewöhnlichen Weise acetyliert, oder wenn man eine Lösung von Borneol in wasserfreier Essigsäure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure erhitzt⁵).

¹) Dieselben, Arch. der Pharm. 231 (1893), 305.

²) Béhal, Annal. de Chim. et Phys. VII. 20 (1900), 421.

³) Tschugaeff, Berl. Berichte 31 (1898), 1775.

⁴) Minguin u. de Bollemont, Compt. rend. 134 (1902), 609.

⁵) D. R. P. 80711.

Es ist der einzige bisher bekannte Fettsäureester des Borneols, welcher kristallisiert; aus Petroläther erhält man ihn in schönen, rhombisch hemiedrischen Kristallen, die bei 29° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen¹⁾. Geschmolzenes Bornylacetat kann im unterkühlten Zustande lange Zeit flüssig bleiben. Das Aroma ist typisch für den Tannenduft und verleiht diesem das Kräftige und Frische. Die optische Drehung des Esters korrespondiert mit der des zugehörigen Borneols. Als sonstige Eigenschaften werden angegeben:

Smp. 29°, Sdp. 98° (10 mm), d_{15}° 0,991, $\alpha_D - 38^{\circ}21'$, n_{D15}° 1,46635²⁾; Sdp. 106 bis 107° (15 mm)³⁾;

Sdp. 107° (15 mm), $d_{\frac{20}{4}}^{\circ}$ 0,9855, $[\alpha]_D - 44,40^{\circ}$ ⁴⁾;

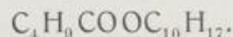
d_{15}° 0,9908, $\alpha_D - 43^{\circ}40'$, n_{D20}° 1,46387; d_{15}° 0,9912, $\alpha_D - 43^{\circ}40'$, n_{D20}° 1,46446, lösl. in 2,7 Vol. 70-prozentigen Alkohols; Smp. 28,5°, d_{15}° 0,9912, $\alpha_{D19}^{\circ} + 40^{\circ}28'$, n_{D20}° 1,46397, lösl. in 3 Vol. 70-prozentigen Alkohols⁵⁾.

An zwei flüssigen Handelsprodukten ermittelten Schimmel & Co.:

d_{15}° 0,9905, $\alpha_D - 2^{\circ}22'$ und d_{15}° 0,9901, $\alpha_D + 29^{\circ}4'$.

Für den Nachweis des Bornylacetats kommt die zwischen 220° und 230° siedende Fraktion in Betracht. Man kühlt stark ab und impft mit etwas festem Bornylacetat. Führt das nicht zum Ziel, so verseift man und identifiziert die Komponenten.

Bornylisovalerianat.



Bornylisovalerianat kommt im Baldrianöl und Kessowurzelöl vor, im letzteren in der linksdrehenden Form. Synthetisch erhält man es durch Veresterung von Borneol mit Isovaleriansäure. Es ist eine farblose, aromatische, zugleich nach Baldrian und Campher riechende und schmeckende Flüssigkeit die nach Bruylants⁶⁾ bei 255 bis 260° siedet.

¹⁾ Bertram u. Walbaum, Arch. der Pharm. 231 (1893), 304.

²⁾ Bertram u. Walbaum, ibidem 305.

³⁾ Dieselben, Journ. f. prakt. Chem. II. 49 (1894), 7.

⁴⁾ Tschugaeff, Berl. Berichte 31 (1898), 1775.

⁵⁾ Beobachtungen von Schimmel & Co.

⁶⁾ Berl. Berichte 11 (1878), 456.

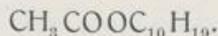
An technischen Präparaten mit 86 bis 89% Ester fanden Schimmel & Co. folgende Werte:

$d_{15^{\circ}}$ 0,954 bis 0,955, α_D $-34^{\circ}25'$ bis $-35^{\circ}31'$, $n_{D20^{\circ}}$ etwa 1,462, löslich in ca. 4 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Auch bei diesem Ester ist zur quantitativen Verseifung ein zweistündiges Erhitzen mit einem großen Überschuß von Kali erforderlich.

Dem Bornylisovalerianat werden gute Wirkungen bei nervösen Beschwerden aller Art, speziell bei nervösen Herzbeschwerden nachgerühmt; auch auf den Appetit soll es anregend wirken.

Menthylacetat.

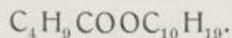


Menthylacetat, eine pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit, ist bisher nur im Pfefferminzöl beobachtet worden. Es läßt sich leicht gewinnen durch Kochen von Menthol mit Acetanhydrid und etwas Natriumacetat. Seine Eigenschaften sind:

Sdp. 227 bis 228°, $d_{15^{\circ}}$ 0,925, $[\alpha]_D$ $-79,26^{(1)}$.

$d_{15^{\circ}}$ 0,9296 bis 0,9298, α_D $-72^{\circ}47'$ bis $-73^{\circ}18'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,44669 bis 1,44680, löslich in ca. 15 Vol. 65- und in ca. 6 Vol. 70-prozentigen Alkohols²⁾.

Menthylisovalerianat.



Bisher ist dieser Ester nur im amerikanischen Pfefferminzöl gefunden worden. Er bildet eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch die beiden Komponenten erkennen läßt. Künstlich erhält man ihn leicht durch Veresterung von Menthol mit Isovaleriansäure. An so dargestellten technischen Produkten mit etwa 80% Isovalerianat ermittelten Schimmel & Co.:

$d_{15^{\circ}}$ 0,9067 bis 0,908, α_D $-56^{\circ}28'$ bis $-56^{\circ}51'$, $n_{D20^{\circ}}$ 1,44851 bis 1,44861, löslich in 5 bis 7 Vol. 80-prozentigen Alkohols.

Zu beachten ist auch hier die schwere Verseifbarkeit des Esters. Bei quantitativen Bestimmungen muß mit einem

¹⁾ Kishner, Journ. russ. phys. chem. Ges. 27 (1895), 480.

²⁾ Beobachtung im Laboratorium von Schimmel & Co.